

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042906**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.31

(51) Int. Cl. **C09K 8/03** (2006.01)
C01F 5/26 (2006.01)
C01F 11/20 (2006.01)

(21) Номер заявки
202091000

(22) Дата подачи заявки
2018.10.24

(54) **СТАБИЛИЗАЦИЯ И ПониЖЕНИЕ ИТК СОЛЯНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЙОДИД ДВУХВАЛЕНТНОГО МЕТАЛЛА**

(31) **15/791,748**

(56) CN-A-106928930
US-A1-2013098615
US-A1-2017292055
US-A-6100222

(32) **2017.10.24**

(33) **US**

(43) **2020.07.10**

(86) **PCT/US2018/057200**

(87) **WO 2019/084074 2019.05.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТЕТРА ТЕКНОЛОДЖИС, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Мак Артур Г., Фаулер Дрю А. (US)

(74) Представитель:
Кубряков Б.Е. (BY)

(57) Предложена композиция для использования при деятельности в стволе скважины во время этапа бурения и этапа вскрытия пласта нефтегазодобывающей скважины, содержащая стабилизированный соляной раствор, содержащий йодид двухвалентного металла, выбранный из группы, состоящей из йодида кальция, йодида магния, йодида стронция и их комбинаций; первый стабилизатор йодида, причем первый стабилизатор йодида содержит низкомолекулярный полиол, выбранный из группы, состоящей из сорбита, глицерина, ксилита, маннита, диглицерина, полиэтиленгликоля с молекулярной массой менее 1000 Да, и их комбинаций; второй стабилизатор йодида, выбранный из группы, состоящей из аминов, аминоспиртов, гидроксиламинов, гидразинов, эриторбиновой кислоты и производных солей эриторбиновой кислоты, аскорбиновой кислоты и производных солей аскорбата, лимонной кислоты и их комбинаций; жидкость на водной основе, при этом стабилизированный солевой раствор йодида двухвалентного металла имеет плотность более 11 ф./гал (1,32 г/см³) и истинную температуру кристаллизации менее или равную 70 град F (21°C).

B1

042906

**042906
B1**

Область техники

Описаны композиции для применения в скважинных флюидах при скважинных операциях. Более конкретно, описаны композиции флюида с низкими температурами кристаллизации и высокими значениями плотности для применения в скважинных флюидах при скважинных операциях.

Описание уровня техники

При применении в качестве флюида для вскрытия, соляные растворы могут кристаллизоваться, если они поддаются воздействию пониженных температур и/или повышенного давления. Ввиду того, что плотность соляного раствора становится больше стороны соли в эвтектической точке, как и истинная температура кристаллизации (ИТК) и температура кристаллизации под давлением (ТКПД), это может привести к закупорке в трубчатых элементах в скважине или в оборудовании на поверхности в случае кристаллизации флюида. Если происходит кристаллизация и твердое вещество отфильтровывается из соляного раствора, это приведет к понижению плотности флюида и может вызвать проблемы стабильности скважины или фонтан. Применение давления к двухвалентному соляному раствору при плотности выше эвтектической точки приведет к увеличению плотности, что, в свою очередь, может привести к кристаллизации. Для снижения ИТК и ТКПД могут применяться ингибиторы кристаллизации, однако это также может привести к понижению плотности соляного раствора.

Могут быть составлены соляные растворы бромида кальция со значениями плотности вплоть до 15,2 фунтов на галлон (фунт/гал) (1,82 г/см³). При глубоководных скважинных операциях при высокой температуре и высоком давлении (НТНР), как правило, используются значения плотности вплоть до 14,2 фунт/гал (1,7 г/см³). Соли цинка, такие как бромид цинка (ZnBr₂), могут быть использованы для увеличения плотности до более чем 14,2 фунт/гал (1,7 г/см³), при этом поддерживая низкую температуру кристаллизации. Однако цинк является загрязнителем морской среды и может привести к проблемам на стадии переработки, если остаток цинка находится в нефти, которая была отправлена на нефтеперерабатывающий завод. Формиат цезия (CsCHO₂) может быть использован для увеличения плотности формиата калия до более чем 13,1 фунт/гал (1,57 г/см³). Формиат цезия является дорогим и доступен только в ограниченном количестве, что делает его нерентабельным для скважинных операций, которые требуют значительных объемов флюида.

Раскрытие сущности изобретения

Описаны композиции флюида для применения в скважинных флюидах при скважинных операциях. Более конкретно, описаны композиции с низкими температурами кристаллизации и высокими значениями плотности для применения в скважинных флюидах при скважинных операциях.

В первом аспекте представлена композиция для применения в скважинной деятельности. Композиция включает стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла. Стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла, включает соляной раствор, включающую йодид двухвалентного металла, первый стабилизатор йодида, который пригоден для удаления свободного йода, предотвращения образования свободного йода и сдерживания ИТК, и водную текучую среду, причем стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла имеет плотность, которая больше 11 фунт/гал (1,32 г/см³), причем стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла имеет ИТК, которая меньше или равняется 70 град. F (21°C).

В некоторых аспектах йодид двухвалентного металла выбран из группы, состоящей из йодида кальция, йодида магния, йодида стронция и их комбинаций. В некоторых аспектах йодид двухвалентного металла присутствует в диапазоне от 1 до 70 вес.%, а также первый стабилизатор йодида присутствует в диапазоне от 0,1 до 35 вес.% от стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла. В некоторых аспектах соляной раствор дополнительно включает дополнительный галид. В некоторых аспектах дополнительный галид выбран из группы, состоящей из галида двухвалентного металла, галида одновалентного металла и их комбинаций. В некоторых аспектах дополнительный галид включает галид двухвалентного металла, выбранный из группы, состоящей из бромида кальция, хлорида кальция, бромида магния, хлорида магния, бромида стронция, хлорида стронция и их комбинаций. В некоторых аспектах дополнительный галид включает галид одновалентного металла, выбранный из группы, состоящей из бромида натрия, хлорида натрия, йодида натрия, бромида калия, хлорида калия, йодида калия, бромида лития, хлорида лития, йодида лития, бромида цезия, хлорида цезия, йодида цезия, бромида рубидия, хлорида рубидия, йодида рубидия и их комбинаций. В некоторых аспектах йодид двухвалентного металла присутствует в диапазоне от 1 до 70 вес.% от стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла, дополнительный галид присутствует в диапазоне от 1 до 45 вес.%, а первый стабилизатор йодида присутствует в диапазоне от 0,1 до 35 вес.% от стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла. В некоторых аспектах первый стабилизатор йодида включает полиол с низким молекулярным весом. В некоторых аспектах полиол с низким молекулярным весом выбран из группы, состоящей из сорбита, глицерина, ксилитола, маннитола, диглицерина, полиэтиленгликоля с молекулярным весом меньше 1000 Да и их комбинаций. В некоторых аспектах стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла дополнительно включает второй стабилизатор йодида. В некоторых аспектах второй стабилизатор йодида выбран из группы, состоящей из аминов, аминоспиртов, гидросиламинов, гидразинов, эриторбиновой кислоты и производных солей-эриторбатов,

аскорбиновой кислоты и производных солей-аскорбатов, лимонной кислоты и производных солей-цитратов и их комбинаций. В некоторых аспектах второй стабилизатор йодида присутствует в диапазоне от 0,001 до 5% об./об.

Во втором аспекте представлен способ применения стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла в ходе скважинной деятельности, при этом способ включает этапы введения стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла в скважину и завершения скважинной деятельности.

В некоторых аспектах скважинная деятельность выбрана из группы, состоящей из бурения, бурения продуктивного пласта, работ по оборудованию, работ по подземному ремонту, внутрискважинных работ и проводят с использованием пакерной жидкости.

В третьем аспекте представлен способ получения стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла. Способ включает этапы добавления некоторого количества соляного раствора в водную текучую среду причем соляной раствор включает йодид двухвалентного металла, и добавления некоторого количества первого стабилизатора йодида.

В некоторых аспектах способ дополнительно включает этап добавления некоторого количества второго стабилизатора йодида.

Подробное описание изобретения

Несмотря на то, что объем изобретения будет описан на нескольких вариантах реализации, следует понимать, что специалисту в данной области техники будет ясно, что множество примеров, вариаций и изменений устройства и способов, описанных в настоящем документе, входят в пределы объема и сущности изобретения. Следовательно, примеры вариантов реализации, описанные в настоящем документе, изложены без какого-либо упущения обобщенности и без наложения ограничения.

Композиции и способы, описанные в настоящем документе, направлены на соляные растворы содержащие йодид двухвалентного металла, для применения в скважинных деятельности. Соляные растворы, содержащие йодид двухвалентного металла, стабилизируются, образуя стабилизированные соляные растворы йодида двухвалентного металла. По меньшей мере в одном варианте реализации, стабилизированные соляные растворы йодида двухвалентного металла представляют собой чистые соляные растворы.

Применение йодида двухвалентного металла в соляном растворе неэффективно ввиду того, что йодид двухвалентного металла является нестабильным в присутствии воздуха или углекислого газа. Соляные растворы могут получать углекислый газ и кислород (из воздуха) при откачивании или циркуляции соляных растворов. Кислород или углекислый газ может окислять ион йодида (I^-) до йода (I_2). Присутствие йода дает в результате соляной раствор оранжевого цвета и может привести к образованию кристаллов йода. Реакция иона йодида до йода может дать нежелательные побочные продукты, которые могут осаждаться и оказывать отрицательное воздействие на свойства соляного раствора и скважинные операции. Соляные раствора йодида двухвалентного металла, при отсутствии первого стабилизатора йодида, могут в результате привести к разложению соляного раствора. Разложенные соляные растворы могут включать галогены, которые могут вступать в реакцию со скважиной и могут быть коррозионными. Ввиду нестабильности и потенциала к разложению, йодиды двухвалентного металла не подходят для применения в коммерческих вариантах применения скважины.

Предпочтительно, добавление первого стабилизатора йодида дает композицию, которая демонстрирует возможность стабилизации соляного раствора йодида двухвалентного металла путем удаления свободного йода и защиты от дальнейшего окисления.

Предпочтительно, стабилизированные соляные растворы йодида двухвалентного металла, содержащие йодид двухвалентного металла и дополнительный галид, могут иметь значения плотности, которые больше чем у соляных растворов, содержащих только галид двухвалентного металла или галид одновалентного металла. Предпочтительно, композиции стабилизированного раствора йодида двухвалентного металла являются более доступными для использования и менее токсичными по сравнению с соляными растворами, содержащими бромид цинка. Предпочтительно, композиции стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла имеют более высокие значения плотности, повышенное сдерживание газовых гидратов, стабильность при повышенных температурах и пониженную ИТК по сравнению с соляными растворами йодида двухвалентного металла без первого стабилизатора йодида. Предпочтительно, стабилизированные соляные растворы йодида двухвалентного металла могут быть составлены так, чтобы обладать целевыми свойствами, желательными для скважинной деятельности, так что составы могут меняться в зависимости от плотности и ИТК, которые желательны для заданной скважинной деятельности или набора скважинных и рабочих условий.

"Йодид двухвалентного металла", используемый в настоящем документе, относится к соединению, содержащему ион щелочноземельного металла и ион йодида. Примеры йодидов двухвалентных металлов могут включать в себя йодид кальция, йодид магния, йодид стронция и их комбинации.

"Дополнительный галид", используемый в настоящем документе, относится к галиду двухвалентного металла, галиду одновалентного металла и их комбинациям.

"Галид двухвалентного металла", используемый в настоящем документе, относится к соединению соли, содержащему ион щелочноземельного металла и галида, отличный от йода. Примеры галидов

двухвалентных металлов могут включать в себя бромид кальция, хлорид кальция, бромид магния, хлорид магния, бромид стронция, хлорид стронция и их комбинации.

"Галид одновалентного металла", используемый в настоящем документе, относится к соединению соли, содержащему ион щелочного металла и ион галида. Примеры галидов одновалентных металлов могут включать в себя бромид натрия, хлорид натрия, йодид натрия, бромид калия, хлорид калия, йодид калия, бромид лития, хлорид лития, йодид лития, бромид цезия, хлорид цезия, йодид цезия, бромид рубидия, хлорид рубидия, йодид рубидия и их комбинации.

"Первый стабилизатор йодида", используемый в настоящем документе, относится к соединению, которое может удалять свободный йод и предотвращать образование свободного йода, при этом также понижая ИТК.

"Второй стабилизатор йодида", используемый в настоящем документе, относится к соединению, которое может поглощать свободный кислород или углекислый газ, присутствующий в соляном растворе, для предотвращения дальнейшего окисления йодида до йода и может вступать в реакцию с йодом для получения йодида и стабилизации соляного раствора. Предпочтительно, второй стабилизатор йодида также может стабилизировать первый стабилизатор йодида.

"Полиолы с низким молекулярным весом", используемые в настоящем документе, означают полиолы с молекулярным весом, который меньше 1000 дальтон (Да).

"Истинная температура кристаллизации" или "ИТК", используемая в настоящем документе, относится к температуре, при которой в соляном растворе образуются кристаллы при заданной плотности соляного раствора. Истинная температура кристаллизации определяется как температура, соответствующая максимальной температуре, достигаемой после минимума переохлаждения. На графике температура в ходе цикла охлаждения ИТК является максимальной температурой, достигаемой после минимума переохлаждения или точки перегиба в случаях отсутствия переохлаждения. При отсутствии переохлаждения, ИТК будет равняться температуре появления первого кристалла (ППК). ИТК представляет собой измеренную температуру кристаллизации, наиболее близкую к температуре, при которой соляной раствор будет естественным образом кристаллизоваться в насосах, трактах, фильтрационных блоках и емкостях. Это дополнительно описано в API Recommended Practice 13J, Testing of Heavy Brines, 5th Ed. October 2014. В качестве примера, в двухвалентном соляном растворе, содержащем только двухвалентную соль и воду, по мере изменения плотности соляного раствора, изменяется ИТК.

"Сдерживание ИТК", используемое в настоящем документе, относится к пониженной ИТК по сравнению с соляным раствором, который не включает первый стабилизатор йодида.

"Чистый соляной раствор", используемый в настоящем документе, относится к жидкому соляному раствору без твердых веществ, в котором могут растворяться соли и в котором они полностью растворяются. Предпочтительно, чистые соляные растворы обладают плотностями, достаточными для поддержания контроля скважины, при этом минимизируя потенциальное повреждение зоны добычи скважины, которое может возникнуть вследствие нерастворенных твердых веществ.

"Жидкость на водной основе", используемый в настоящем документе, относится к жидкости, содержащей воду, которая может быть применена в скважинной деятельности. Примеры жидкости на водной основе могут включать в себя воду, соляной раствор, буровые флюиды на основе воды и их комбинации.

"Соляной раствор", используемый в настоящем документе, относится к жидкости на водной основе, содержащей воду и растворимые соли.

Стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла может содержать соляной раствор, первый стабилизатор йодида и жидкость на водной основе. По меньшей мере в одном варианте реализации стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла может содержать соляной раствор, первый стабилизатор йодида, жидкость на водной основе и второй стабилизатор йодида.

Соляной раствор может содержать отдельно йодид двухвалентного металла или йодид двухвалентного металла в комбинации с дополнительным галидом. По меньшей мере в одном варианте реализации, в котором соляной раствор содержит только йодид двухвалентного металла, стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла может содержать йодид двухвалентного металла, первый стабилизатор йодида и жидкость на водной основе. По меньшей мере в одном варианте реализации, в котором соляной раствор содержит комбинацию йодида двухвалентного металла и дополнительного галида, стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла может содержать йодид двухвалентного металла, дополнительный галид, первый стабилизатор йодида и жидкость на водной основе. По меньшей мере в одном варианте реализации стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла может содержать йодид двухвалентного металла, дополнительный галид, первый стабилизатор йодида, жидкость на водной основе и второй стабилизатор йодида.

Примеры первого стабилизатора йодида могут включать в себя полиолы с низким молекулярным весом. Примеры полиолов с низким молекулярным весом могут включать в себя сорбит, глицерин, ксилитол, маннитол, диглицерин, полиэтиленгликоль с молекулярным весом меньше 1000 Да и их комбинации.

Примеры второго стабилизатора йодида могут включать в себя амины, аминокислоты, гидроксил-амины, гидразины, эриторбиновую кислоту и производные солей-эриторбатов, аскорбиновую кислоту и производные солей-аскорбатов, лимонную кислоту и производные солей-цитратов и их комбинаций.

Примеры аминов включают в себя этилендиамин (EDA), диэтилентриамин (DETA), триэтилететрамин (TETA), тетраэтиленпентамин (TEPA), пентаэтиленгексамин (PEHA), аминоэтилпиперазин (AEP), гексаэтиленгептамин (HEHA), пиперазин, метоксипропиламин (MOPA), морфолин, n-аминопропилморфолин (APM) и их комбинации. Примеры аминокспиртов включают в себя моноэтаноламин (MEA), диэтаноламин (DEA), триэтаноламин (TEA), диэтиламиноэтанол (DEAE), диметилэтанолламин (DMEA), N-[3-аминопропил]диэтаноламин, аминоэтилэтанолламин (AEEA), 4-[2-гидроксиэтил]морфолин, дигликольламин и их комбинации. Примеры гидроксилламинов включают в себя диэтилгидроксилламин (DEHA), диметилгидроксилламин (DMHA), гидроксилламин и их комбинации. Примеры производных солей-эриторбатов включают в себя эриторбат натрия. Примеры производных солей-аскорбатов включают в себя аскорбат натрия, аскорбат калия, аскорбат магния, аскорбат кальция и их комбинации. Примеры производных солей-цитратов включают в себя цитрат моно-, ди- и тринатрия, цитрат моно-, ди- и трикалия, цитрат моно-, ди- и тримагния, цитрат моно-, ди- и трикальция и их комбинации. По меньшей мере в одном варианте реализации второй стабилизатор йодида представляет собой MEA. По меньшей мере в одном варианте реализации второй стабилизатор йодида может включать MEA, AEEA, DEHA и их комбинации.

В варианте реализации стабилизированного двухвалентного соляного раствора йодида, в котором соленой раствор содержит только йодид двухвалентного металла, этот йодид двухвалентного металла может присутствовать в диапазоне от 1 процента по весу (вес.%) до 70 вес.% стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла и, в качестве альтернативы, от 5 до 65 вес.% стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла. В варианте реализации стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла, в котором соляной раствор содержит только йодид двухвалентного металла, первый стабилизатор йодида может присутствовать в диапазоне от 0,1 до 35 вес.% стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла, в качестве альтернативы, от 1 до 30 вес.% стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла, и, в качестве альтернативы, от 2 до 25 вес.% стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла. В варианте реализации стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла, в котором соляной раствор содержит только йодид двухвалентного металла, второй стабилизатор йодида может присутствовать в количестве от 0,001 процента объема к объему (% об./об.) до 5% об./об.

В варианте реализации стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла, в котором соляной раствор содержит йодид двухвалентного металла и дополнительный галид, при этом йодид двухвалентного металла может присутствовать в диапазоне от 1 до 70 вес.% стабилизированного соляного раствора йодида. В варианте реализации стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла, в котором соляной раствор содержит йодид двухвалентного металла и дополнительный галид, дополнительный галид может присутствовать в диапазоне от 1 до 45 вес.% стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла. В варианте реализации стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла, в котором соляной раствор содержит йодид двухвалентного металла и галид двухвалентного металла, первый стабилизатор йодида может присутствовать в диапазоне от 0,1 до 35 вес.%. В варианте реализации стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла, в котором соляной раствор содержит йодид двухвалентного металла и галид двухвалентного металла, второй стабилизатор йодида двухвалентного металла может присутствовать в количестве от 0,001 процента объема к объему до 5% об./об.

Стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла представляет собой водную смесь, так что оставшая часть стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла содержит водную текучую среду. По меньшей мере в одном варианте реализации водная текучая среда представляет собой воду. По меньшей мере в одном варианте реализации водная текучая среда представляет собой соляной раствор.

Плотность стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла может составлять по меньшей мере 11 фунт/гал ($1,32 \text{ г/см}^3$) и, в качестве альтернативы, от 11 до 17,5 фунт/гал, (от $1,32$ до $2,1 \text{ г/см}^3$) и, в качестве альтернативы, от 14,2 до 17,5 фунт/гал (от $1,7$ до $2,1 \text{ г/см}^3$).

ИТК стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла может быть меньше или равной 70 градусам Фаренгейта (град. F) (21°C).

Стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла может быть приготовлен путем смешивания соляного раствора и водной текучей среды в таких количествах, чтобы достигнуть желаемую плотность. На втором этапе может быть смешан первый стабилизатор йодида. По меньшей мере в одном варианте реализации на третьем этапе добавляют дополнительные добавки. Стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла может быть приготовлен в месте расположения скважины, или же он может быть приготовлен за пределами места расположения скважины и доставлен в заранее подготовленном виде к месту расположения скважины. По меньшей мере в одном варианте реализации, если стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла готовят в месте расположения скважины, дополнительные количества соединений могут быть добавлены после исходного приготовления стабилизированного соляного раствора йодида одновалентного металла. По меньшей мере в одном варианте реализации, если стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного ме-

талла готовят за пределами места расположения скважины, дополнительные количества соединения могут быть добавлены после доставки к месту расположения скважины для регулировки свойств, если это необходимо.

Стабилизированные соляные растворы йодида двухвалентного металла, описанные в настоящем документе, могут быть применены в любой скважинной деятельности в ходе фаз бурения и оборудования скважины для добычи нефти и газа, для которой необходим флюид на основе соляного раствора. Скважинные деятельности могут включать в себя бурение, бурение продуктивного пласта, работы по оборудованию, работы по подземному ремонту, внутрискважинные работы и пакерную жидкость.

В стабилизированном соляном растворе йодида двухвалентного металла отсутствуют соединения цинка, в том числе бромид цинка ($ZnBr_2$), так что стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла не содержит соединений цинка. В стабилизированном соляном растворе йодида двухвалентного металла отсутствует формиат цезия, так что стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла не содержит формиат цезия. В стабилизированном соляном растворе йодида двухвалентного металла отсутствуют соли-нитраты земельных металлов, так что стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла не содержит соли-нитраты земельных металлов.

Примеры

Для каждого из примеров были разработаны образцы на основе матричного подхода, направленно-го на плотность и ИТК. В матричном подходе была разработана матрица для проведения испытаний на основе изменения количества используемой двухвалентной соли йодида, и проводили измерения свойств. Затем была разработана матрица большего размера, а образцы составляли из этой матрицы большего размера для удовлетворения заранее определенным спецификациям.

Пример 1. В примере 1 анализировали свойства соляных растворов с соляными растворами, содержащими бромид кальция и йодид кальция. Измерения плотности, ИТК и pH проводили перед испытанием стабильности. Образец 1 был образцом сравнения, содержащим только бромид кальция. Испытание стабильности проводили путем выдерживания образцов при комнатной температуре (70 град. F (21°C)). в течение двух месяцев. "Значение pH, чистое", используемое в табл. 1, относится к значению pH неразбавленного соляного раствора, измеренному при отсутствии каких-либо добавок.

Таблица 1

Свойства соляных растворов йодида двухвалентного металла/бромида

	Вес. % CaI ₂	Вес. % CaBr ₂	Вес. % Воды	Плотность (фунт/гал) (г/см ³)	ИТК (°F) (°C)	Значение pH, чистое	Исходный цвет	Цвет после испытания стабильности
Образец 1	0	53,1	46,9	14,2 1,7	10 -12,2	6,5	бесцветный	бесцветный
Образец 2	8	52	40	14,43 1,71	-35 -37,2	7,46	Оранжевый	Черный с осадком
Образец 3	16	42	42	14,62 1,75	-53 -47,2	7,74	Оранжевый	Черный с осадком
Образец 4	6	57,3	36,7	15,8 1,89	72,6 22,6	5,86	Оранжевый	Черный с осадком
Образец 5	7	48,4	44,6	15,9 1,91	73,6 23,1	4,76	Оранжевый	Черный с осадком
Образец 6	20	39,8	40,2	16,04 1,92	52,4 11,3	5,7	Оранжевый	Черный с осадком

Данные, представленные в табл. 1, демонстрируют, что использование соляного раствора, который содержит йодид кальция и бромид кальция, в результате дает повышенную плотность соляного раствора и пониженную ИТК по сравнению с соляным раствором, содержащим только бромид кальция. Переход цвета у образцов 2-6 позволяет предположить, что йодид был окислен до образования I_2 . В результате окисления, образцы 2-6 содержат йодид кальция, бромид кальция и I_2 .

Пример 2. В примере 2 анализировали свойства соляных растворов с соляными растворами, содержащими йодид кальция. Измерения плотности, ИТК и pH проводили перед испытанием стабильности. Испытание стабильности проводили путем выдерживания образцов при комнатной температуре (70 град. F ((21°C)) в течение двух месяцев.

Таблица 2

Свойства соляных растворов йодида двухвалентного металла

	Вес. % CaI ₂	Вес. % Воды	Плотность (фунт/гал) (г/см ³)	ИТК (°F) (°C)	Исходный цвет	Цвет после испытания стабильности
Образец 1	61,5	38,4	17,49 2,10	65 18,3	Оранжевый	Черный с осадком
Образец 2	57,1	42,9	16,53 1,98	-15,6 -26,4	Оранжевый	Черный с осадком
Образец 3	53,3	46,1	15,56 1,86	<-50* <-45,6	Оранжевый	Черный с осадком
Образец 4	50	50	14,86 1,78	< -50 <-45,6	Оранжевый	Черный с осадком

*<- означает меньше или равно

Как показано в табл. 2, использование соляного раствора, который содержит только йодид кальция, может давать соляные растворы высокой плотности с низкими значениями ИТК. Переход цвета у образцов демонстрирует, что йодид был окислен до образования I₂. В результате окисления, образцы содержат йодид кальция и I₂.

Пример 3. В примере 3 сравнивали стабилизированные двухвалентные соляные растворы йодида, содержащие только бромид кальция и глицерин. Первым стабилизатором йодида в примере 3 был глицерин. Измерения плотности, ИТК и pH проводили перед испытанием стабильности. Испытание стабильности проводили путем выдерживания образцов при комнатной температуре (70 град. F (21°C)) в течение двух месяцев.

Таблица 3

Сравнение стабилизированных соляных растворов йодида двухвалентного металла с соляными растворами бромид кальция

	Вес. % CaI ₂	Вес. % CaBr ₂	Вес. % Воды	Вес. % Глице- рина	Плотность (фунт/гал) (г/см ³)	ИТК (°F) (°C)	Исходный цвет	Цвет после испытания стабильности
Образец 1	4,2	47,1	38,7	10	14,58 1,76	-2,7 -19,28	бесцветный	бесцветный
Образец 2	-	52,7	37,3	10	14,6 1,75	5 -15	бесцветный	бесцветный
Образец 3	16,1	44,3	32,9	6,7	14,76 1,76	< -50 -45,6	бесцветный	бесцветный
Образец 4	-	53,9	39,1	7	14,8 1,77	28 -2,22	бесцветный	бесцветный
Образец 5	19	38,0	38,3	4,7	15,66 1,88	34,2 1,22	бесцветный	бесцветный
Образец 6	6,6	48,1	36,1	9,2	15,16 1,82	34,6 1,44	бесцветный	бесцветный
Образец 7	-	55,7	35,3	9	15,2 1,82	50 10	бесцветный	бесцветный
Образец 8	5,4	52,2	33,4	9	15,02 1,82	27,8 -2,33	бесцветный	бесцветный
Образец 9	-	54,5	36,5	9	15,0 1,80	39,5 4,17	бесцветный	бесцветный

Данные, представленные в табл. 3, показывают, что стабилизированные двухвалентные соляные растворы йодида двухвалентного металла имеют повышенные значения плотности, пониженную ИТК и стабилизацию ионов йодида двухвалентного металла. Добавление глицерина в соляные растворы йодида двухвалентного металла снижало или предотвращало окисление ионов йодида для выработки I₂, что можно увидеть ввиду того, что образцы были бесцветными как в исходное время, так и после испытания стабильности. Сравнение образца 1 с образцом 2, образца 3 с образцом 4, образца 6 с образцом 7 и образца 8 с образцом 9 показывает соляные растворы со схожим значением плотности, однако образцы, содержащие йодид кальция, имеют пониженную ИТК по сравнению с образцами, содержащими только бромид кальция. Образец 5 иллюстрирует способность достигать более высоких значений плотности в отличие от соляных растворов, содержащих только бромид кальция, при этом по-прежнему имея ИТК, которая приемлема для условий процесса.

Пример 4. В Примере 4 анализировали использование сорбита в качестве первого стабилизатора йодида. Измерения плотности, ИТК и pH проводили перед испытанием стабильности и после него. Испытание стабильности проводили путем выдерживания образцов при комнатной температуре (70 град. F (21°C)) в течение двух месяцев.

Таблица 4

Свойства соляных растворов йодида двухвалентного металла

	Вес. % CaI ₂	Вес. % Воды	Вес. % Сорбита	Плотность (фунт/гал) (г/см ³)	ИТК (°F) (°C).	Исходный цвет	Цвет после испытания стабильности
Образец 1	57,1	42,9	0	16,53 1,98	-15,6 -26,4	Оранжевый	Черный с осадком
Образец 2	53	40	7	16,32 1,96	< -50 <-45,6	бесцветный	Прозрачный бледно- оранжевый
Образец 3	55,1	41,4	3,5	16,33 1,96	< -50 <-45,6	бесцветный	Прозрачный бледно- оранжевый

Данные, представленные в табл. 4, показывают, что сорбит может стабилизировать ионы двухвалентного йодида.

Пример 5. В Примере 5 испытывали стабильность соляных растворов йодида двухвалентного металла при повышенных температурах. В табл. 5 образец 1 представлял собой стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла, содержащий 37,9 вес.% CaBr₂, 19 вес.% CaI₂, 38,3 вес.% воды, 4,7 вес.% глицерина и 0,30% об./об. МЕА. В табл. 6 образец 2 представлял собой стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла, содержащий 46,7 вес.% CaI₂, 29,3 вес.% воды, 24 вес.% глицерина и 0,30% об./об. МЕА. В табл. 6 образец 3 представлял собой стабилизированный соляной раствор двухвалентного металла, содержащий 46,7 вес.% CaI₂, 29,3 вес.% воды и 24 вес.% глицерина. Для испытания термальной стабильности, каждый образец подвергали старению при 275 град. F (135°C) в течение 7 суток в термальных ячейках для старения под высоким давлением с давлением азота 300 фунт/кв. дюйм (2,07 МПа).

Таблица 5

Термальная стабильность образца 1 при 275 град. F (135°C) в течение 7 суток

Цвет перед старением	Бледно-соломенный цвет
Цвет после старения в течение 1 недели при 275 град. F (135°C)	Соломенный, немного более темный цвет
Значение pH после 1 недели при 275 град. F (135°C)	6,79
ИТК перед старением	34,2 град. F(1,2°C)
ИТК после старения	31,2 град. F (-0,4°C)

Таблица 6

Термальная стабильность Образцов 2 и 3 при 275 град. F (135°C) в течение 7 суток

	Образец 2	Образец 3
Второй стабилизатор йодида	МЕА 0,30 % об/об	Нет
Цвет перед старением	Бледно-соломенный цвет	Бледно-соломенный цвет
Цвет после старения в течение 1 недели при 275 град. F (135°C)	бесцветный	бесцветный
Значение pH перед старением	8,04	7,78
Значение pH после 1 недели при 275 град. F (135°C)	7,73	6,85

Результаты, представленные в табл. 5, показывают, что имеет место незначительное влияние на ИТК образца после воздействия повышенными температурами. Это предполагает то, что стабилизированные соляные растворы йодида двухвалентного металла могут быть подвержены воздействию повышенной температуре на забое статистически в течение длительных периодов времени без негативных

последствий для производительности стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла. Результаты, представленные в табл. 6, показывают, что компоненты флюида не разлагаются при воздействии повышенных температур. В табл. 6 также проиллюстрировано, что добавление МЕА способствует поддержанию более высокого значения pH и меньшему падению значения pH в ходе процесса старения. Это предполагает, что добавление МЕА в стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла улучшает защиту от коррозии и стабильность.

Несмотря на то, что представленные варианты реализации были подробно описаны, следует понимать, что в них могут быть сделаны различные изменения, замены и модификации без выхода за рамки сущности и объема изобретения. Следовательно, объем должен определяться представленной далее формулой изобретения и ее подходящими законными эквивалентами.

Грамматические формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если контекстом явным образом не предусмотрено иное.

Необязательный или необязательно означает, что описанное далее событие или обстоятельства могут иметь место или могут не иметь место. В описание включены случаи, когда событие или обстоятельство имеет место, и случаи, когда оно не имеет место.

Диапазоны могут быть выражены в настоящем документе как от примерно одного конкретного значения и/или до примерно другого конкретного значения. Когда такой диапазон выражен, следует понимать, что в другом варианте реализации предусмотрен диапазон от одного конкретного значения и/или до другого конкретного значения вместе со всеми комбинациями в пределах указанного диапазона.

Предполагается, что каждое из слов "содержит", "имеет" и "включает", а также всех их грамматических вариаций, используемых в настоящем документе и в прилагаемой формуле изобретения, имеет открытое, неограничивающее значение, которое не исключает наличия дополнительных элементов или этапов.

Следует понимать, что простое использование термина "первый" и "второй" не требует наличия какого-либо "третьего" или "третьего" компонента, хотя это может предполагаться в объеме вариантов реализации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для использования при деятельности в стволе скважины во время этапа бурения и этапа вскрытия пласта нефтегазодобывающей скважины, содержащая стабилизированный соляной раствор, при этом стабилизированный соляной раствор содержит:

стабилизированный соляной раствор, содержащий

йодид двухвалентного металла, выбранный из группы, состоящей из йодида кальция, йодида магния, йодида стронция и их комбинаций;

первый стабилизатор йодида, пригодный для удаления свободного йода, предотвращения образования свободного йода и уменьшения истинной температуры кристаллизации (ИТК), причем первый стабилизатор йодида содержит низкомолекулярный полиол, выбранный из группы, состоящей из сорбита, глицерина, ксилита, маннита, диглицерина, полиэтиленгликоля с молекулярной массой менее 1000 Да и их комбинаций;

второй стабилизатор йодида, при этом второй стабилизатор йодида пригоден для поглощения свободного кислорода или диоксида углерода и предотвращения окисления йодида до йода и выбран из группы, состоящей из аминов, аминокспиртов, гидроксиламинов, гидразинов, эриторбиновой кислоты и производных солей эриторбиновой кислоты, аскорбиновой кислоты и производных солей аскорбата, лимонной кислоты и их комбинаций;

жидкость на водной основе,

где стабилизированный солевой раствор йодида двухвалентного металла имеет плотность более 11 ф./гал (1,32 г/см³) и

где стабилизированный солевой раствор йодида двухвалентного металла имеет ИТК менее или равную 70 град F (21°C).

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что йодид двухвалентного металла присутствует в диапазоне 1-70 мас.%, и дополнительно тем, что первый стабилизатор йодида присутствует в диапазоне 0.1-35 мас.% стабилизированного солевого раствора йодида двухвалентного металла.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что стабилизированный солевой раствор дополнительно содержит дополнительный галид.

4. Композиция по п.3, отличающаяся тем, что дополнительный галид выбран из группы, состоящей из галида двухвалентного металла, выбранного из группы, состоящей из бромиды кальция, хлорида кальция, бромиды магния, хлорида магния, бромиды стронция, хлорида стронция и их комбинаций, галида одновалентного металла, выбранного из группы, состоящей из бромиды натрия, хлорида натрия, йодида натрия, бромиды калия, хлорида калия, йодида калия, бромиды лития, хлорида лития, йодида лития, бромиды цезия, хлорида цезия, йодида цезия, бромиды рубидия, хлорида рубидия, йодида рубидия и их комбинаций, и комбинаций галида двухвалентного металла и галида одновалентного металла.

5. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что дополнительный галид включает галид двухвалентного металла, выбранный из группы, состоящей из бромида кальция, хлорида кальция, бромида магния, хлорида магния, бромида стронция, хлорида стронция и их комбинаций.

6. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что дополнительный галид включает галид одновалентного металла, выбранный из группы, состоящей из бромида натрия, хлорида натрия, йодида натрия, бромида калия, хлорида калия, йодида калия, бромида лития, хлорида лития, йодида лития, бромида цезия, хлорида цезия, йодида цезия, бромида рубидия, хлорида рубидия, йодида рубидия и их комбинаций.

7. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что йодид двухвалентного металла присутствует в диапазоне 1-70 мас.% стабилизированного солевого раствора йодида двухвалентного металла, и дополнительно тем, что дополнительный галид присутствует в диапазоне от 1 до 45 мас.%, и дополнительно тем, что первый стабилизатор йодида присутствует в диапазоне от 0.1 до 35 мас.% стабилизированного солевого раствора йодида двухвалентного металла.

8. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что второй стабилизатор йодида присутствует в диапазоне 0.001-5% об./об.

9. Способ осуществления деятельности в стволе скважины во время этапа бурения и этапа вскрытия пласта нефтегазодобывающей скважины с использованием композиции по п.1, включающий

введение стабилизированного соляного раствора йодида двухвалентного металла в ствол скважины, который содержит

йодид двухвалентного металла, выбранный из группы, состоящей из йодида кальция, йодида магния, йодида стронция и их комбинаций;

первый стабилизатор йодида, при этом первый стабилизатор йодида пригоден для удаления свободного йода, предотвращения образования свободного йода и уменьшения истинной температуры кристаллизации (ИТК) и содержит низкомолекулярный полиол, выбранный из группы, состоящей из сорбита, глицерина, ксилита, маннита, диглицерина, полиэтиленгликоля с молекулярной массой менее 1000 Да и их комбинаций;

второй стабилизатор йодида, при этом второй стабилизатор йодида пригоден для поглощения свободного кислорода или диоксида углерода и предотвращения окисления йодида до йода и выбран из группы, состоящей из аминов, аминоспиртов, гидроксиламинов, гидразинов, эриторбиновой кислоты и производных солей эриторбиновой кислоты, аскорбиновой кислоты и производных солей аскорбата, лимонной кислоты и их комбинаций;

водную текучую среду;

завершение деятельности в стволе скважины во время этапа бурения и этапа вскрытия пласта нефтегазодобывающей скважины.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что деятельность в стволе скважины во время этапа бурения и этапа вскрытия пласта нефтегазодобывающей скважины выбрана из группы, состоящей из бурения, бурения пласта, работ по вскрытию пласта, работ по реконструкции скважин, ремонтных работ в скважинах, и ведут с использованием пакерной жидкости.

11. Способ по п.9 или 10, отличающийся тем, что стабилизированный соляной раствор йодида двухвалентного металла дополнительно содержит дополнительный галид, который выбран из группы, состоящей из галида двухвалентного металла, выбранного из группы, состоящей из бромида кальция, хлорида кальция, бромида магния, хлорида магния, бромида стронция, хлорида стронция и их комбинаций, галида одновалентного металла, выбранного из группы, состоящей из бромида натрия, хлорида натрия, йодида натрия, бромида калия, хлорида калия, йодида калия, бромида лития, хлорида лития, йодида лития, бромида цезия, хлорида цезия, йодида цезия, бромида рубидия, хлорида рубидия, йодида рубидия и их комбинаций, и комбинаций галида двухвалентного металла и галида одновалентного металла.

12. Способ получения композиции по п.1, содержащей стабилизированный соляной раствор двухвалентного йодида, включающий

добавление 1-70 мас.% йодида двухвалентного металла, причем йодид двухвалентного металла выбран из группы, состоящей из йодида кальция, йодида магния, йодида стронция и их комбинаций;

добавление 0.1-35 мас.% первого стабилизатора йодида, при этом первый стабилизатор йодида пригоден для удаления свободного йода, предотвращения образования свободного йода и уменьшения истинной температуры кристаллизации (ИТК), причем первый стабилизатор йодида содержит низкомолекулярный полиол, выбранный из группы, состоящей из сорбита, глицерина, ксилита, маннита, диглицерина, полиэтиленгликоля с молекулярной массой менее 1000 Да и их комбинаций;

добавление 0.001-5% об./об. второго стабилизатора йодида, при этом второй стабилизатор йодида пригоден для поглощения свободного кислорода или диоксида углерода и предотвращения окисления йодида до йода и выбран из группы, состоящей из аминов, аминоспиртов, гидроксиламинов, гидразинов, эриторбиновой кислоты и производных солей эриторбиновой кислоты, аскорбиновой кислоты и производных солей аскорбата, лимонной кислоты и их комбинаций.

13. Способ по п.12, дополнительно включающий этап добавления 1-45 мас.% дополнительного галида, причем дополнительный галид выбран из группы, состоящей из галида двухвалентного металла, выбранного из группы, состоящей из бромида кальция, хлорида кальция, бромида магния, хлорида маг-

ния, бромида стронция, хлорида стронция и их комбинаций, галида одновалентного металла, выбранного из группы, состоящей из бромида натрия, хлорида натрия, йодида натрия, бромида калия, хлорида калия, йодида калия, бромида лития, хлорида лития, йодида лития, бромида цезия, хлорида цезия, йодида цезия, бромида рубидия, хлорида рубидия, йодида рубидия и их комбинаций, и комбинаций галида двухвалентного металла и галида одновалентного металла.

