

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201991026** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.12.30

(51) Int. Cl. *C09K 8/05* (2006.01)
E21B 43/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2015.07.23

(54) ВОДНЫЕ СКВАЖИННЫЕ ФЛЮИДЫ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

(31) 62/036,912; 62/103,668; 62/185,171

(32) 2014.08.13; 2015.01.15; 2015.06.26

(33) US

(62) 201790368; 2015.07.23

(71) Заявитель:
АЛЬБЕМАРЛ КОРПОРЕЙШН (US)

(72) Изобретатель:
**Налена Кристофер Дж. (US), Лауэн
Якобус Н. (NL), Лю Юньци, Ламбет
Грегори Х., Годавартхи Сриниваса С.,
Коппола Кевин (US)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к композициям бесцинкового водного солевого раствора. Эти композиции бесцинкового водного солевого раствора имеют плотность примерно 14,3 фунтов на галлон (1,71 кг/л) или больше и истинную температуру кристаллизации примерно 20°F (-6,7°C) или ниже и содержат воду и одну или несколько неорганических бромидных солей, при условии, что когда присутствует бромид кальция, присутствует также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, когда присутствует бромид лития, бромид кальция отсутствует, когда присутствует бромид висмута(III), присутствует также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, и когда присутствует бромид марганца(II) и истинная температура кристаллизации составляет примерно 10°F (-12,2°C) или ниже, присутствует также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей. Предлагаются также способы образования этих композиций бесцинкового водного солевого раствора.

A1

201991026

201991026

A1

ВОДНЫЕ СКВАЖИННЫЕ ФЛЮИДЫ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИОбласть техники

Настоящее изобретение относится к водным солевым растворам высокой плотности, подходящим для применения в качестве скважинных флюидов.

Уровень техники

Обычные водорассольные флюиды, такие как бромид кальция, которые могут иметь плотности до примерно 14,2 ррг (фунтов на галлон) (1,70 кг/л), широко применяются в нефтепромысле в качестве безглинистых растворов для заканчивания скважины, буровых растворов, пакерных жидкостей и т.д. В некоторых скважинах забойные давления могут достигать 30000 psi (фунтов на квадратный дюйм) ($2,1 \cdot 10^8$ Па). Такие высокие давления встречаются по крайней мере в скважинах в Мексиканском заливе, и температуры в глинопроводах в Мексиканском заливе могут достигать 40°F (4,4°C). Как общее правило, повышение давления на каждые 10000 фунтов на квадратный дюйм ($6,9 \times 10^7$ Па) может повысить температуру кристаллизации водного солевого раствора примерно на десять градусов по Фаренгейту (около 5,6°C).

Типичные водорассольные флюиды включают бромид кальция, имеющий плотности до примерно 14,2 ррг (1,70 кг/л). Водный солевой раствор бромида кальция с плотностью примерно 14,2 ррг (1,70 кг/л) имеет истинную температуру кристаллизации 10°F (-12,2°C). Можно получить водные солевые растворы бромида кальция, имеющие плотность до 15 ррг (1,8 кг/л), однако истинная температура кристаллизации этих растворов составляет около 61°F (16,1°C). Такие высокоплотные водные солевые растворы бромида кальция не годятся для некоторых применений в скважинах, например, в условиях, часто встречающихся в Мексиканском заливе, так как в этих водных солевых растворах бромида кальция высокой плотности будут образовываться осадки из-за их относительно высокой истинной температуры кристаллизации.

Содержащие цинк водные солевые растворы бромида кальция высокой плотности, например, примерно 14,5 фунтов на галлон

(1,74 кг/л) или больше, легко получить смешением достаточного количества бромида цинка с водным солевым раствором бромида кальция, чтобы достичь желаемого значения плотности. Цинксодержащие водные солевые растворы бромида кальция обычно имеют истинную температуру кристаллизации примерно 20°F (-6,7°C) или ниже, что делает эти цинксодержащие солевые растворы более подходящими для применения в скважинах. Тем не менее, включение цинка требует увеличения отчетности перед правительственными органами по экологическим причинам, что приводит к более дорогостоящим мероприятиям по смягчению воздействий на окружающую среду. Например, цинк рассматривается как особо опасное загрязняющее вещество Агентством по охране окружающей среды США (EPA).

Таким образом, существует потребность в разработке водорассольных флюидов высокой плотности, которые не содержат цинка и у которых истинная температура кристаллизации достаточно низкая для применения в скважинах.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает не содержащие цинка водные солевые растворы с высокой плотностью и низкой температурой кристаллизации. Было обнаружено, например, что бесцинковый водный солевой раствор высокой плотности можно получить путем соединения воды и одной или более неорганических бромидных солей, таких, как бромид кальция, бромид марганца (MnBr_2), бромид олова (SnBr_2 или SnBr_4), бромид висмута и/или бромид индия; бромид кальция используется в комбинации с одной или несколькими другими водорастворимыми неорганическими солями, предпочтительно выбранными из неорганической бромидной соли, нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли; бромид лития используется в комбинации с поливольфраматной солью щелочного металла; бромид висмута(III) используется в комбинации с одной или несколькими другими водорастворимыми неорганическими солями, предпочтительно выбранными из неорганической бромидной соли; когда присутствует бромид лития, бромид кальция отсутствует. Такие солевые растворы могут иметь плотности

примерно 15,0 ррг (1,78 кг/л) или больше и имеют температуру кристаллизации примерно 20°F (-6,7°C) или ниже, часто примерно 10°F (-12,2°C) или ниже. Эти солевые растворы подходят для применения в качестве скважинных флюидов, таких, как жидкости для заканчивания скважины, в частности, безглинистые растворы для закачивания скважины, в качестве буровых растворов, пакерных жидкостей, жидкостей для подземного ремонта скважин и других флюидов, в которых используются водные солевые растворы, особенно водные солевые растворы высокой плотности. Водные солевые растворы по настоящему изобретению хорошо подходят для действий по заканчиванию скважин на море, в том числе в пластах высокого давления, таких, как нефтегазовые месторождения, расположенные в Мексиканском заливе.

Один вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой композицию бесцинкового водного солевого раствора. Эта композиция имеет плотность примерно 14,3 фунтов на галлон (1,71 кг/л) или больше и истинную температуру кристаллизации примерно 20°F (-6,7°C) или ниже, предпочтительно примерно 10°F (-12,2°C) или ниже, и содержит воду и одну или более неорганических бромидных солей, при условии, что когда присутствует бромид кальция, присутствует также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, предпочтительно выбранных из неорганической бромидной соли, нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли; когда присутствует бромид висмута(III), присутствует также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, предпочтительно выбранных из неорганических бромидных солей; когда присутствует бромид лития, бромид кальция отсутствует, и когда присутствует бромид марганца(II), и истинная температура кристаллизации составляет примерно -12,2°C (10°F) или ниже, присутствует также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей. Указаны также способы получения этих композиций водного солевого раствора.

Эти и другие варианты осуществления и характеристики настоящего изобретения выявятся более четко из следующего

описания и приложенной формулы.

Более подробное описание изобретения

Во всем настоящем документе выражение "бесцинковый" означает, что за исключением непреднамеренных примесей, ни цинк, ни соединения цинка не присутствуют или не вводятся в композиции или способы по настоящему изобретению. Как правило, в водных солевых растворах по настоящему изобретению цинк присутствует в количестве примерно 25 ppm или меньше.

Термин ppm, используемый во всем настоящем документе, означает, если особо не указано иное, части на миллион (по весу). Во всем настоящем документе "ppg" и "lb/gal" являются сокращенными обозначениями фунтов на галлон.

Аббревиатура "ТСТ", используемая во всем настоящем документе, означает истинную температуру кристаллизации (или истинную точку кристаллизации). Истинная температура кристаллизации есть температура, при которой начинается выпадение осадка в отсутствие переохлаждения. Способ определения истинной температуры кристаллизации описан ниже.

Выражения "неорганическая бромидная соль", "неорганический бромид" и "бромидная соль" используются во всем настоящем документе взаимозаменяемо.

Растворы, содержащие одну или несколько неорганических бромидных солей и нитрат марганца(II) или водорастворимый поливольфрамат, являются водными солевыми растворами по настоящему изобретению.

Так как композиции по изобретению могут использоваться в качестве безглинистых растворов для заканчивания скважин, осадки и/или мутность в водных солевых растворах по изобретению нежелательны. Чтобы их можно было использовать в качестве скважинных флюидов, водные солевые растворы по изобретению должны образовывать мало осадков или вообще не образовывать осадков с течением времени (например, в течение примерно одной недели) при температуре и давлении окружающей среды (например, при 17-25°C и 14-15 psi) или при повышенной температуре (например, примерно 60°C) и давлении окружающей среды.

Композиции по изобретению представляют собой водные солевые растворы, содержащие одну или более неорганических бромидных солей, отличных от бромида цинка. Хотя удобно говорить о соединениях как о бромидных солях и о катионах металла и бромидных анионах, компоненты в композициях могут образовывать комплексы с водой или находиться в какой-либо иной форме. Аналогично, другие водорастворимые неорганические соли, содержащиеся в водных солевых растворах по изобретению, о которых говорится как о солях или об их соответствующих катионах и/или анионах, могут образовывать комплексы с водой или находиться в какой-либо иной форме.

При осуществлении настоящего изобретения на практике неорганические бромидные соли выбирают из бромида кальция, бромида марганца(II), бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида висмута(III), бромида индия(III) и смесей любых двух или более из них; когда используется бромид кальция, используется также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, которые предпочтительно выбраны из неорганической бромидной соли, нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли; когда используется бромид висмута(III), используется также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, которые предпочтительно выбраны из неорганической бромидной соли. Бромид марганца(II) предпочтительно используется в комбинации с одной или несколькими другими водорастворимыми неорганическими солями, в частности, когда требуется рассол с истинной температурой кристаллизации примерно 10°F ($-12,2^{\circ}\text{C}$) или ниже; в предпочтительных вариантах осуществления эта другая неорганическая соль предпочтительно выбрана из неорганической бромидной соли, нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли, более предпочтительно из неорганического бромида, причем указанный неорганический бромид предпочтительно является бромидом кальция или комбинацией бромида кальция и одной или нескольких других неорганических бромидных солей. В некоторых вариантах осуществления неорганическая бромидная соль

является бромидом лития в комбинации с поливольфраматной солью щелочного металла. В случае, когда присутствует только одна бромидная соль, предпочтительные неорганические бромидные соли включают бромид олова(IV) и бромид индия(III), в частности, бромид олова(IV). Когда используется две бромидные соли, они предпочтительно представляют собой комбинацию бромида кальция и бромида марганца(II); когда используется три бромидные соли, они предпочтительно представляют собой комбинацию бромида кальция, бромида марганца(II) и бромида олова(IV) или комбинацию бромида кальция, бромида марганца(II) и бромида висмута(III).

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления неорганическая бромидная соль является бромидом марганца(II), бромидом олова(II), бромидом олова(IV), бромидом индия(III) или смесью любых двух или более из них. В других предпочтительных вариантах осуществления неорганическая бромидная соль представляет собой комбинацию бромида кальция и одной или нескольких неорганических бромидных солей, выбранных из бромида марганца(II), бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида висмута(III), бромида индия(III) или смеси любых двух или более из них. В другом предпочтительном варианте осуществления неорганическая бромидная соль является комбинацией бромида висмута(III) и одной или нескольких неорганических бромидных солей, выбранных из бромида марганца(II), бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида индия(III) или смеси любых двух или более из них. В еще одном предпочтительном варианте осуществления присутствует одна неорганическая бромидная соль, и эта неорганическая бромидная соль является бромидом олова(IV) или бромидом индия(III).

Когда другая водорастворимая неорганическая соль является водорастворимой поливольфраматной солью, это может быть поливольфрамат щелочного металла, поливольфрамат щелочноземельного металла, поливольфрамат марганца и т.д. Поливольфраматы щелочного металла включают поливольфрамат лития, метавольфрамат лития, поливольфрамат натрия, метавольфрамат натрия, поливольфрамат калия, метавольфрамат калия и т.д.; предпочтительные поливольфраматы щелочного металла включают

метавольфрамат натрия и метавольфрамат калия. Поливольфраматы щелочноземельного металла включают поливольфрамат кальция, поливольфрамат магния и поливольфрамат стронция; предпочтительные поливольфраматы щелочноземельного металла включают поливольфрамат кальция. Термином "метавольфрамат" часто называют гидратную форму поливольфраматной соли.

В случае комбинации бромида лития с поливольфраматной солью щелочного металла поливольфраматные соли щелочного металла включают поливольфрамат лития, метавольфрамат лития, поливольфрамат натрия, метавольфрамат натрия, поливольфрамат калия, метавольфрамат калия, и т.д.; предпочтительные поливольфраматы щелочного металла включают метавольфрамат лития и метавольфрамат натрия.

Когда неорганические соли водного солевого раствора состоят только из неорганических бромидных солей, полное количество неорганической бромидной соли или солей в водном солевом растворе типично составляет от примерно 40 вес.% до примерно 75 вес.% в расчете на полный вес композиции. Предпочтительное полное количество неорганических бромидных солей составляет от примерно 45 вес.% до примерно 75 вес.% в расчете на полный вес композиции.

В некоторых вариантах осуществления полное количество неорганических бромидных солей в водном солевом растворе предпочтительно лежит в интервале от примерно 45 вес.% до примерно 65 вес.%, более предпочтительно от примерно 55 вес.% до примерно 65 вес.% в расчете на полный вес композиции, в частности, когда используется бромид кальция и одна другая неорганическая бромидная соль, и указанная другая неорганическая бромидная соль выбрана из бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида висмута(III) и бромида индия(III).

В других вариантах осуществления полное количество неорганических бромидных солей в водном солевом растворе предпочтительно лежит в интервале от примерно 55 вес.% до примерно 70 вес.% в расчете на полный вес композиции, в частности, когда неорганические бромидные соли представляют собой бромид кальция и две другие неорганические бромидные соли,

причем эти другие неорганические бромидные соли являются комбинацией бромида марганца(II) и одного другого бромида металла, выбранного из бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида висмута(III) и бромида индия(III).

Когда неорганические соли в водном солевом растворе состоят из одной или нескольких неорганических бромидных солей и одной или нескольких других водорастворимых неорганических солей, полное количество неорганических бромидных солей в водном солевом растворе типично лежит в интервале от примерно 15 вес.% до примерно 60 вес.%, предпочтительно от примерно 20 вес.% до примерно 55 вес.%, более предпочтительно от примерно 25 вес.% до примерно 55 вес.% в расчете на полный вес композиции. Полное количество других водорастворимых неорганических солей меняется в зависимости от типа неорганической соли. Для нитрата марганца(II) полное количество в водном солевом растворе обычно составляет от примерно 5 вес.% до примерно 75 вес.%, иногда предпочтительно от примерно 35 вес.% до примерно 70 вес.%, иногда предпочтительно от примерно 10 вес.% до примерно 50 вес.%, в расчете на полный вес композиции; для водорастворимых поливольфраматных солей полное количество в водном солевом растворе типично составляет от примерно 5 вес.% до примерно 40 вес.%, предпочтительно от примерно 10 вес.% до примерно 35 вес.% в расчете на полный вес композиции.

Полное количество неорганических солей в водном солевом растворе, состоящем из одной или нескольких неорганических бромидных солей и одной или нескольких других водорастворимых неорганических солей, лежит в интервале от примерно 60 вес.% до примерно 85 вес.%, иногда предпочтительно от примерно 65 вес.% до примерно 85 вес.%, в расчете на полный вес композиции, когда другая водорастворимая неорганическая соль является нитратом марганца(II). Когда другая водорастворимая неорганическая соль является водорастворимым поливольфраматом, полное количество неорганических солей в водном солевом растворе, состоящем из одной или нескольких неорганических бромидных солей и одной или нескольких других водорастворимых неорганических солей, лежит в интервале от примерно 50 вес.% до примерно 75 вес.%,

предпочтительно от примерно 55 вес.% до примерно 70 вес.% в расчете на полный вес композиции.

Композиции согласно изобретению имеют плотности примерно 14,3 фунтов на галлон (1,71 кг/л) или больше. Предпочтительно, композиции имеют плотности примерно 14,6 ррг (1,75 кг/л) или больше. В некоторых вариантах осуществления композиции предпочтительно имеют плотности примерно 14,8 ррг (1,77 кг/л) или больше, предпочтительно примерно 15,0 ррг (1,80 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 15,1 ррг (1,81 кг/л) или больше. В других вариантах осуществления, в частности, когда неорганическая бромидная соль является бромидом кальция, а одна или несколько неорганических бромидных солей выбраны из бромида олова(IV), бромида висмута(III) или бромида индия(III), композиции предпочтительно имеют плотности примерно 16,0 ррг (1,92 кг/л) или больше.

Диапазоны плотностей для композиций по настоящему изобретению предпочтительно составляют от примерно 14,3 ррг (1,71 кг/л) до примерно 19,0 ррг (2,28 кг/л), более предпочтительно от примерно 14,6 ррг (1,75 кг/л) до примерно 18,0 ррг (2,16 кг/л). В некоторых вариантах осуществления предпочтительны плотности от примерно 14,8 ррг (1,77 кг/л) до примерно 16,0 ррг (1,92 кг/л), более предпочтительны от примерно 15,0 ррг (1,80 кг/л) до примерно 16,0 ррг (1,92 кг/л) и еще более предпочтительны от примерно 15,1 ррг (1,81 кг/л) до примерно 15,6 ррг (1,87 кг/л). В других вариантах осуществления предпочтительны плотности от примерно 14,6 ррг (1,75 кг/л) до примерно 15,0 ррг (1,80 кг/л), более предпочтительны от примерно 14,6 до примерно 14,8 ррг (1,77 кг/л). В других вариантах осуществления предпочтительны плотности от примерно 15,0 ррг (1,80 кг/л) до примерно 18,0 ррг (2,16 кг/л), более предпочтительны от примерно 15,5 ррг (1,86 кг/л) до примерно 17,75 ррг (2,13 кг/л). В следующих вариантах осуществления, в частности, когда неорганическая бромидная соль является бромидом кальция, а одна другая неорганическая бромидная соль выбрана из бромида олова(IV), бромида висмута(III) или бромида индия(III), предпочтительными являются плотности от примерно 16,0 ррг (1,92

кг/л) до примерно 17,5 ррg (2,10 кг/л), более предпочтительными от примерно 16,2 ррg (1,94 кг/л) до примерно 17,2 ррg (2,06 кг/л). В другом варианте осуществления, в частности, когда неорганическая бромидная соль является бромидом кальция, а другой водорастворимой неорганической солью является нитрат марганца(II), предпочтительные плотности составляют от примерно 14,5 ррg (1,74 кг/л) до примерно 16,0 ррg (1,92 кг/л). В еще одном варианте осуществления предпочтительными являются плотности от примерно 14,5 ррg (1,74 кг/л) до примерно 17,5 ррg (2,10 кг/л), более предпочтительными от примерно 14,5 ррg (1,74 кг/л) до примерно 16,5 ррg (1,98 кг/л), в частности, когда неорганическая бромидная соль является бромидом кальция или бромидом марганца(II), а другая водорастворимая неорганическая соль является водорастворимой поливольфраматной солью, или когда неорганическая бромидная соль является бромидом лития в комбинации с поливольфраматной солью щелочного металла.

У композиций по изобретению истинная температура кристаллизации обычно составляет примерно 20°F (-6,7°C) или ниже, предпочтительно примерно 10°F (-12,2°C) или ниже, более предпочтительно примерно 8°F (-13,3°C) или ниже и еще более предпочтительно примерно 7,5°F (-13,6°C) или ниже.

Предпочтительные значения pH композиции водного солевого раствора по изобретению составляют от примерно 0 до примерно 7; более предпочтительны значения pH в интервале от примерно 1 до примерно 6, еще более предпочтительны значения pH от примерно 1,5 до примерно 5, в частности, от примерно 2,5 до примерно 5. Еще более предпочтительные значения pH лежат в интервале от примерно 3 до примерно 4.

В данной области техники известно, что часто полезно вводить в водный солевой раствор одну или более факультативных добавок, и включение таких добавок находится в пределах объема настоящего изобретения. Факультативные добавки могут включать, например, ингибиторы коррозии, смазки, регуляторы pH, ПАВы и/или растворители. Предпочтительными факультативными добавками являются глицерин и муравьиная кислота.

В некоторых предпочтительных композициях бесцинкового водного солевого раствора по изобретению присутствуют только вода, неорганические бромидные соли, одна или несколько других водорастворимых неорганических солей и соединения, производные от этих компонентов; в некоторых из этих предпочтительных вариантов осуществления одна из неорганических бромидных солей является бромидом кальция. В некоторых из этих предпочтительных вариантов осуществления другие водорастворимые неорганические соли выбраны из нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли, более предпочтительно, одна из неорганических бромидных солей является бромидом кальция.

В других предпочтительных композициях бесцинкового водного солевого раствора по изобретению присутствуют только вода, неорганические бромидные соли и соединения, производные от этих компонентов; в некоторых из этих предпочтительных вариантов осуществления одна из неорганических бромидных солей является бромидом кальция. В других предпочтительных композициях бесцинкового водного солевого раствора по изобретению присутствуют только вода, бромид олова(IV) и соединения, производные от этих компонентов.

Предпочтительные композиции по настоящему изобретению включают в себя бесцинковые водные солевые растворы, которые содержат воду, бромид кальция и одну или нескольких других неорганических солей, предпочтительно выбранных из бромида марганца(II), бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида висмута(III), бромида индия(III) и смесей любых двух или более из них; причем композиция имеет плотность примерно 14,3 ррг (1,71 кг/л) или больше, предпочтительно примерно 14,6 ррг (1,75 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 15,0 ррг (1,80 кг/л) или больше и истинную температуру кристаллизации примерно 20°F (-6,7°C) или ниже, предпочтительно примерно 10°F (-12,2°C) или ниже, более предпочтительно примерно 8°F (-13,3°C) или ниже. В этих содержащих бромид кальция композициях количество другой или других неорганических бромидных солей, отличных от бромида кальция, предпочтительно составляет от примерно 3,0 вес.% до

примерно 40 вес.% в расчете на полный вес композиции; и эти содержащие бромид кальция композиции предпочтительно имеют pH в диапазоне от примерно 0 до примерно 8, более предпочтительно примерно от 1 до 7.

Дополнительные предпочтительные композиции по настоящему изобретению включают в себя бесцинковые водные солевые растворы, содержащие воду и одну неорганическую бромидную соль, выбранную из бромида олова(IV) и бромида индия(III), более предпочтительно из бромида олова(IV), причем композиция имеет плотность примерно 15,0 ррг (1,80 кг/л) или больше, предпочтительно примерно 16,0 ррг (1,92 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 18,0 ррг (2,16 кг/л) или больше.

В одном предпочтительном варианте осуществления неорганические бромидные соли представляют собой бромид кальция и бромид марганца(II), и композиция имеет плотность примерно 14,6 ррг (1,75 кг/л) или больше и истинную температуру кристаллизации при атмосферном давлении примерно 20°F (-6,7°C) или ниже, предпочтительно примерно 10°F (-12,2°C) или ниже. Особенно предпочтительны композиции, содержащие бромид кальция и бромид марганца(II), которые имеют плотности примерно 15 lb/gal (1,8 кг/л) или больше и истинную температуру кристаллизации при атмосферном давлении примерно 8°F (-13,3°C) или ниже. Предпочтительно, эти композиции, содержащие бромид кальция и бромид марганца(II), имеют pH в диапазоне примерно 2,5-5, более предпочтительно примерно 3-4.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления неорганические бромидные соли представляют собой бромид кальция и бромид марганца(II) в комбинации с другой неорганической бромидной солью, выбранной из бромида олова(IV), бромида олова(II), бромида висмута(III) и бромида индия(III).

В другом предпочтительном варианте осуществления неорганические бромидные соли представляют собой бромид кальция, бромид марганца(II) и бромид олова(IV), и композиция имеет плотность примерно 15,0 ррг (1,80 кг/л) или больше. Особенно предпочтительные композиции, содержащие бромид кальция, бромид

марганца(II) и бромид олова(IV) в качестве неорганических бромидных солей, имеют плотности примерно 16,0 ррр (1,92 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 16,5 ррр (1,98 кг/л) или больше.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления неорганические бромидные соли представляют собой бромид кальция, бромид марганца(II) и бромид висмута(III), и композиция имеет плотность примерно 16,0 ррр (1,92 кг/л) или больше. Особенно предпочтительные композиции, содержащие бромид кальция, бромид марганца(II) и бромид висмута(III) в качестве неорганических бромидных солей, имеют плотности примерно 16,3 ррр (1,95 кг/л) или больше.

В другом предпочтительном варианте осуществления неорганическая бромидная соль является бромидом кальция, и присутствует нитрат марганца(II); композиция предпочтительно имеет плотность примерно 14,5 ррр (1,74 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 14,8 ррр (1,77 кг/л) или больше.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления неорганическая бромидная соль является бромидом кальция или бромидом марганца(II), и присутствует водорастворимый поливольфрамат, предпочтительно поливольфрамат щелочного металла, более предпочтительно метавольфрамат натрия, более предпочтительно, композиция имеет плотность примерно 14,5 ррр (1,74 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 14,8 ррр (1,77 кг/л) или больше.

В следующем предпочтительном варианте осуществления неорганическая бромидная соль является бромидом лития в комбинации с поливольфраматной солью щелочного металла; более предпочтительно поливольфраматная соль щелочного металла является метавольфрамом лития или метавольфрамом натрия; более предпочтительно, композиция имеет плотность примерно 14,5 ррр (1,74 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 14,8 ррр (1,77 кг/л) или больше.

Бесцинковые водные солевые растворы с плотностью примерно 14,3 фунтов на галлон (1,71 кг/л) или больше и истинной

температурой кристаллизации примерно 20°F ($-6,7^{\circ}\text{C}$) или ниже получают способами, которые включают в себя соединение, в любом порядке, компонентов, содержащих воду и одну или несколько неорганических бромидных солей, при условии, что когда присутствует бромид кальция, присутствует также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, предпочтительно выбранных из неорганической бромидной соли, нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли; когда присутствует бромид лития, бромид кальция отсутствует; когда присутствует бромид висмута(III), присутствуют также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей; и когда присутствует бромид марганца(II), и истинная температура кристаллизации составляет примерно 10°F или меньше, присутствуют также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей.

Неорганическая бромидная соль или соли включают бромид кальция, бромид марганца(II), бромид олова(II), бромид олова(IV), бромид висмута(III), бромид индия(III) и смеси любых двух или более из них. Когда используется бромид кальция, используется также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, предпочтительно выбранных из неорганической бромидной соли, нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли. Когда используется бромид висмута(III), используется также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, предпочтительно выбранных из неорганической бромидной соли. Когда используется бромид лития, используется также поливольфраматная соль щелочного металла. Бромид марганца(II) предпочтительно используется в комбинации с одной или несколькими другими водорастворимыми неорганическими солями, в частности, когда требуется истинная температура кристаллизации солевого раствора примерно 10°F ($-12,2^{\circ}\text{C}$) или ниже; в предпочтительных вариантах осуществления другая неорганическая соль представляет собой неорганический бромид, нитрат марганца(II) или водорастворимую поливольфраматную соль; неорганический бромид предпочтительно

является бромидом кальция или комбинацией бромида кальция и одной или нескольких других неорганических солей. Когда используется одна неорганическая бромидная соль, это предпочтительно бромид олова(IV) или бромид индия(III), более предпочтительно, бромид олова(IV). Бромид марганца(II) в качестве неорганической бромидной соли предпочтительно использовать вместе с бромидом кальция, в частности, когда присутствует бромид кальция и одна другая бромидная соль; когда две бромидные соли используются с бромидом кальция, они предпочтительно представляют собой комбинацию бромида марганца(II) и бромида олова(IV) или комбинацию бромида марганца(II) и бромида висмута(III).

Соединение воды, неорганической бромидной соли(ей) и, если используются, других водорастворимых неорганических солей можно осуществить любым способом, применяемым для смешения неорганических солей и воды. Обычно и предпочтительно, концентрированные растворы неорганических солей можно смешать с добавлением или удалением воды, чтобы получить желаемую композицию. Альтернативно, неорганические бромидные соли добавляют в воду. Когда имеется две или больше неорганических бромидных солей, эти неорганические бромидные соли можно смешать с частью воды перед их соединением друг с другом и, при необходимости, с дополнительным количеством воды. При совместной подаче компонентов или их смесей не требуется, чтобы подачи производились полностью одинаково во времени, и каждая подача может прерываться в любой один или более моментов времени при совместной подаче. Другим предпочтительным способом действия в случае двух или более неорганических бромидных солей является введение одной или более неорганических бромидных солей в виде твердого вещества в заранее приготовленный водный раствор другой неорганической бромидной соли или солей. При желании можно использовать комбинацию этих способов.

Одну или более неорганических бромидных солей можно образовать в ходе процесса. Образование неорганической бромидной соли в ходе процесса можно использовать для получения части или всей неорганической бромидной соли. Когда неорганическую

бромидную соль получают в ходе процесса, она может быть образована в воде, прежде чем будут введены некоторые или все другие неорганические бромиды, или, предпочтительно, в водном растворе других неорганических бромидов.

Неорганическую бромидную соль можно образовать в ходе процесса различными способами. В некоторых вариантах осуществления неорганическую бромидную соль можно образовать из металла в элементарной форме и элементарного брома (Br_2), в частности, когда металл представляет собой кальций, марганец, олово, висмут и/или индий. Например, можно использовать металлический марганец и элементарный бром, чтобы получить бромид марганца(II). В других вариантах осуществления неорганическая бромидная соль может быть образована из неорганического оксида и/или гидроксида и источника бромидов, который представляет собой бромистый водород и/или элементарный бром. В предпочтительных вариантах осуществления неорганическая бромидная соль образована из (i) неорганического оксида и/или гидроксида и (ii) бромистого водорода и/или брома.

Неорганические оксиды и/или гидроксиды, которые могут использоваться для получения неорганической бромидной соли в ходе процесса, включают один или более оксидов и/или гидроксидов кальция, оксидов и/или гидроксидов марганца, оксида и/или гидроксида олова(II), оксида и/или гидроксида олова(IV), оксида и/или гидроксида висмута(III), оксида и/или гидроксида индия(III), или смеси любых двух или более из них. Предпочтительные неорганические оксиды и гидроксиды включают один или более из оксидов и/или гидроксидов марганца, оксидов и/или гидроксидов олова(IV), оксида и/или гидроксида висмута(III). Из оксидов и/или гидроксидов марганца более предпочтительны оксид марганца(II), гидроксид марганца(II) и их смеси, еще более предпочтителен оксид марганца(II).

Когда используется один или более неорганических оксидов и/или гидроксидов, источник бромидов для образования неорганического бромидов в ходе процесса представляет собой бромистый водород, бром или их смесь. Предпочтительно, источник бромидов является бромистым водородом или смесью бромистого

водорода и брома, более предпочтительно он является смесью бромистого водорода и брома. В этих смесях бромистый водород и бром могут находиться в любых желаемых пропорциях от 100% бромистого водорода до 100% Br_2 , или в любых промежуточных соотношениях между ними. Для удобства может быть предпочтительным использовать смесь, в которой присутствует бромистый водород. Когда используется бром (элементарный бром, Br_2), один или в смеси с бромистым водородом, присутствует также восстановитель, который типично представляет собой метанол, этанол, муравьиную кислоту, гидразин и т.п.

В случае комбинации бромида лития и поливольфраматной соли щелочного металла бромид лития может быть получен любым из описанных выше способов, в том числе из металлического лития и элементарного брома, и из оксида и/или гидроксида лития и источника бромида (типично бромистый водород или элементарный бром).

В некоторых предпочтительных вариантах способа неорганическая бромидная соль является бромидом марганца(II), бромидом олова(II), бромидом олова(IV), бромидом индия(III) или смесью любых двух или более из них. В других предпочтительных вариантах способа неорганическая бромидная соль является комбинацией бромида кальция и бромида марганца(II), бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида висмута(III), бромида индия(III) или смеси любых двух или более из них. В другом предпочтительном варианте осуществления используется комбинация бромида висмута(III) и бромида марганца(II), бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида индия(III) или смеси любых двух или более из них. В еще одном варианте осуществления используется всего одна неорганическая бромидная соль, и эта неорганическая бромидная соль представляет собой бромид олова(IV) или бромид индия(III).

Когда для получения бесцинкового водного солевого раствора согласно изобретению используется всего одна неорганическая бромидная соль, количество неорганического бромида типично составляет от примерно 40 вес.% до примерно 75 вес.%, предпочтительно от примерно 45 вес.% до примерно 75 вес.%, в

расчете на полный вес образующейся композиции водного солевого раствора. Когда имеется две или больше неорганические бромидные соли, этот диапазон относится к полному весу всех неорганических бромидных солей. Когда композиция содержит бромид кальция, предпочтительные количества неорганических бромидных солей, отличных от бромида кальция, в водном солевом растворе составляют от примерно 5 вес.% до примерно 35 вес.%, более предпочтительно от примерно 6 вес.% до примерно 30 вес.% в расчете на полный вес композиции.

Когда для получения бесцинкового водного солевого раствора согласно изобретению используется неорганический бромид и одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, в частности, нитрат марганца(II) или водорастворимая поливольфраматная соль, количество неорганического бромида типично составляет от примерно 15 вес.% до примерно 60 вес.%, предпочтительно от примерно 20 вес.% до примерно 55 вес.%, более предпочтительно от примерно 25 вес.% до примерно 55 вес.% в расчете на полный вес композиции. Когда другая водорастворимая неорганическая соль является нитратом марганца(II), нитрат марганца(II) обычно присутствует в количестве от примерно 5 вес.% до примерно 75 вес.%, иногда предпочтительно от примерно 35 вес.% до примерно 70 вес.%, иногда предпочтительно от примерно 10 вес.% до примерно 50 вес.% в расчете на полный вес композиции. Когда другая водорастворимая неорганическая соль является водорастворимой поливольфраматной солью, количество указанной поливольфраматной соли обычно составляет от примерно 5 вес.% до примерно 40 вес.%, предпочтительно от примерно 10 вес.% до примерно 35 вес.% в расчете на полный вес композиции.

Когда неорганическая бромидная соль образуется в ходе процесса, количество этой неорганической бромидной соли рассчитывается так, как если бы эту неорганическую бромидную соль добавляли. Количества неорганической бромидной соли будут меняться в зависимости, в некоторой степени, от количества других неорганических бромидов, так как при увеличении количества других неорганических бромидных солей для достижения конкретного значения плотности требуется меньше неорганической

бромидной соли.

В некоторых вариантах осуществления при образовании бесцинкового водного солевого раствора по изобретению количество неорганической бромидной соли в водном солевом растворе предпочтительно составляет от примерно 45 вес.% до примерно 65 вес.%, более предпочтительно от примерно 55 вес.% до примерно 65 вес.% в расчете на полный вес композиции, в частности, когда используется бромид кальция и одна другая неорганическая бромидная соль, и эта другая неорганическая бромидная соль выбрана из бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида висмута(III) и бромида индия(III).

В других вариантах осуществления при образовании бесцинкового водного солевого раствора по изобретению количество неорганической бромидной соли в водном солевом растворе предпочтительно лежит в интервале от примерно 55 до примерно 70 вес.% в расчете на полный вес композиции, в частности, когда неорганические бромидные соли представляют собой бромид кальция и две другие неорганические бромидные соли, являющиеся комбинацией бромида марганца(II) и бромида другого металла, выбранного из бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида висмута(III) и бромида индия(III).

Количество воды и/или неорганических бромидных солей и/или других водорастворимых неорганических солей, используемых для получения водных солевых растворов по изобретению, можно корректировать, чтобы достичь желаемой плотности. Чтобы достичь желаемой плотности композиции бесцинкового водного солевого раствора, можно удалить воду, например, нагревая и/или прикладывая вакуум.

Бесцинковый водный солевой раствор можно нагревать во время соединения компонентов и/или после того, как компоненты были соединены, чтобы обеспечить растворение компонентов. На этом факультативном этапе нагрева смесь, образующуюся в ходе процесса, и/или водный солевой раствор, образованный в результате процесса, нагревают до температуры примерно 40°C или выше, чтобы получить нагретый раствор. Повышенные температуры

могут увеличить скорость растворения неорганических бромидных солей. Такие повышенные температуры нагрева водного солевого раствора типично составляют от примерно 40°C до точки кипения смеси, предпочтительно от примерно 45°C до примерно 100°C, более предпочтительно от примерно 50°C до примерно 95°C и еще более предпочтительно от примерно 60°C до примерно 95°C. В некоторых вариантах осуществления предпочтительно работать при повышенном давлении, типично от примерно 20 psi до примерно 40 psi ($1,4 \times 10^5$ – $2,77 \times 10^5$ Па), так как можно достичь более высоких температур. После охлаждения водного солевого раствора до температуры окружающей среды (типично от примерно 15°C до примерно 25°C, часто от примерно 17°C до примерно 23°C) неорганическая бромидная соль или соли обычно остаются в растворе.

Факультативно, pH бесцинкового водного солевого раствора можно регулировать, добавляя при необходимости кислоту или основание. Подходящие кислоты включают неорганические кислоты и водорастворимые органические кислоты, подходящие основания обычно представляют собой неорганические оксиды и/или гидроксиды. В некоторых случаях после введения в бесцинковый водный солевой раствор неорганического оксида и/или гидроксида может образоваться осадок, после фильтрации получают прозрачный водный солевой раствор.

Для регулирования pH можно использовать подходящие неорганические оксиды и гидроксиды, которые включают в себя оксиды и гидроксиды марганца(II), олова(II), олова(IV), висмута(III), индия(III), щелочных металлов, включая литий, натрий и калий, щелочноземельных металлов, включая кальций и магний, и смеси любых этих оксидов и/или гидроксидов. Предпочтительные неорганические оксиды и гидроксиды содержат неорганические оксиды и гидроксиды марганца, олова, кальция и натрия. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления неорганические оксиды и/или гидроксиды имеют один или более катионов, которые уже присутствуют в водном солевом растворе. В некоторых вариантах осуществления при применении неорганического оксида и/или гидроксида для повышения pH в незначительном

количестве образуется осадок. После удаления осадка, например, фильтрацией, дополнительного образования осадка обычно не происходит.

Кислоты, подходящие для регулирования pH, включают неорганические и органические кислоты, которые растворяются в воде. Подходящие неорганические кислоты включают соляную кислоту, бромистоводородную кислоту, йодистоводородную кислоту, азотную кислоту, серную кислоту, фосфорную кислоту и т.д. Подходящие органические кислоты включают муравьиную кислоту, винную кислоту, лимонную кислоту, глюконовую кислоту, молочную кислоту, яблочную кислоту, малеиновую кислоту, малоновую кислоту, щавелевую кислоту и т.д. При желании можно использовать смеси любых двух или более кислот. Предпочтительной кислотой является бромистоводородная кислота, которую можно использовать в газообразной форме или, предпочтительно, как водный раствор.

Любые факультативные добавки, которые включают в водные солевые растворы, можно ввести любым из способов, какими вводят неорганическую бромидную соль или соли, или любым другим удобным способом.

В условиях хранения водные солевые растворы с плотностью примерно 15,0 ррг (1,80 кг/л) или больше часто образуют осадок. Стабилизировать эти плотные водные солевые растворы можно, корректируя pH водного солевого раствора. Величину pH корректируют, добавляя неорганический гидроксид и/или оксид и/или добавляя кислоту, предпочтительно бромистоводородную кислоту, обычно до значения в диапазоне от примерно 1 до примерно 7, более предпочтительно от примерно 1 до примерно 6, еще более предпочтительно от примерно 2,5 до примерно 5.

Небольшое количество тонкодисперсных осадков иногда образуется в водных солевых композициях по изобретению, которые имеют pH примерно 3,5 или выше и в которых неорганические бромидные соли представляют собой бромид кальция и бромид марганца(II). В частности, было обнаружено, что благодаря снижению pH композиций водного солевого раствора можно свести к минимуму или предотвратить дальнейшее образование осадков в водном солевом растворе. В таких случаях pH можно корректировать

как описано выше.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения предпочтительно присутствие глицерина и/или муравьиной кислоты в композиции. Глицерин можно ввести в любой момент процесса по изобретению любым способом, подходящим для соединения глицерина и/или муравьиной кислоты с компонентами процесса. Предпочтительным способом введения глицерина и/или муравьиной кислоты является добавление глицерина и/или муравьиной кислоты в водный солевой раствор. Если глицерин присутствует, его количество предпочтительно составляет от примерно 3 вес.% до примерно 15 вес.%, более предпочтительно от примерно 5 вес.% до примерно 10 вес.% в расчете на полный вес композиции. Количество муравьиной кислоты, когда она используется, типично составляет от примерно 500 ppm до примерно 5000 ppm, предпочтительно от примерно 750 ppm до примерно 3000 ppm, более предпочтительно от примерно 1000 ppm до примерно 2500 ppm в расчете на полный вес композиции. Было обнаружено, что присутствие глицерина в марганецсодержащих водных солевых растворах по изобретению может предотвратить или свести к минимуму образование осадка в водных солевых растворах, в частности, при значениях pH примерно 3,5 или выше.

В некоторых предпочтительных вариантах способа по настоящему изобретению для получения бесцинковых водных солевых растворов по настоящему изобретению соединяют только воду, одну или несколько неорганических бромидных солей и одну или несколько других водорастворимых неорганических солей. В некоторых из этих предпочтительных вариантов осуществления указанные другие водорастворимые неорганические соли выбраны из нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли.

В некоторых предпочтительных вариантах способа по настоящему изобретению для получения бесцинковых водных солевых растворов по настоящему изобретению соединяют только воду, одну или несколько неорганических бромидных солей, один или несколько неорганических оксидов и/или гидроксидов, и/или бромистый водород, и/или бром.

Предпочтительные способы по настоящему изобретению включают

в себя соединение, в любом порядке, компонентов, содержащих воду и одну или несколько неорганических бромидных солей, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из бромида кальция, бромида марганца(II), бромида олова(II), бромида олова(IV), бромида висмута(III), бромида индия(III) и смесей любых двух или более из них; причем когда присутствует бромид кальция, присутствует также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, предпочтительно выбранных из неорганической бромидной соли, нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли. Когда присутствует бромид висмута(III), присутствует также одна или несколько других водорастворимых неорганических солей, предпочтительно выбранных из неорганической бромидной соли. Бромид лития используется в комбинации с одним или более поливольфраматными солями щелочного металла. Бромид марганца(II) предпочтительно используется в комбинации с одной или несколькими другими водорастворимыми неорганическими солями, предпочтительно выбранными из неорганической бромидной соли, нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли; в предпочтительных вариантах осуществления указанная другая неорганическая соль является бромидом и представляет собой бромид кальция или комбинацию бромида кальция и одной или нескольких других неорганических солей. Когда присутствует всего одна бромидная соль, предпочтительные неорганические бромидные соли включают бромид олова(IV) и бромид индия(III), в частности, бромид олова(IV). Когда используются две бромидные соли, они предпочтительно являются комбинацией бромида кальция и бромида марганца(II); когда используются три бромидные соли, они предпочтительно представляют собой комбинацию бромида кальция, бромида марганца(II) и бромида олова(IV) или комбинацию бромида кальция, бромида марганца(II) и бромида висмута(III).

Образованная композиция имеет плотность примерно 14,3 prg (1,71 кг/л) или больше, предпочтительно примерно 14,6 prg (1,75 кг/л) или больше и истинную температуру кристаллизации примерно 20°F (-6,7°C) или ниже, предпочтительно примерно 10°F (-12,2°C)

или ниже. Водный солевой раствор, в котором единственной солью является бромид марганца(II), с плотностью 15,0 ррг (1,80 кг/л), имеет истинную температуру кристаллизации примерно $-10,3^{\circ}\text{C}$. В некоторых вариантах осуществления полученные композиции предпочтительно имеют плотности примерно 14,8 ррг (1,77 кг/л) или больше, предпочтительно примерно 15,0 ррг (1,80 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 15,1 ррг (1,81 кг/л) или больше. В других вариантах осуществления, в частности, когда неорганические бромидные соли представляют собой бромид кальция и другой неорганический бромид, выбранный из бромида олова(IV), бромида висмута(III) или бромида индия(III), композиции предпочтительно имеют плотности примерно 16,0 ррг (1,92 кг/л) или больше. Другая неорганическая бромидная соль, используемая в комбинации с бромидом кальция, обычно присутствует в количестве от примерно 3,0 вес.% до примерно 45 вес.%, предпочтительно от примерно 5 вес.% до примерно 40 вес.%, более предпочтительно от примерно 6 вес.% до примерно 35 вес.% в расчете на полный вес полученной композиции. Когда бромид кальция используется в комбинации с нитратом марганца(II), количество нитрата марганца(II) обычно составляет от примерно 30 вес.% до примерно 75 вес.%, иногда предпочтительно от примерно 35 вес.% до примерно 70 вес.%, иногда предпочтительно от примерно 10 вес.% до примерно 50 вес.% в расчете на полный вес полученной композиции. Когда бромид кальция или бромид марганца(II) используется в комбинации с водорастворимой поливольфраматной солью, количество водорастворимой поливольфраматной соли типично составляет от примерно 5 вес.% до примерно 40 вес.%, предпочтительно от примерно 10 вес.% до примерно 35 вес.% в расчете на полный вес образованной композиции. Когда используется комбинация бромида лития и одной или нескольких поливольфраматных солей щелочного металла, поливольфраматная соль щелочного металла обычно присутствует в количестве от примерно 5 вес.% до примерно 40 вес.%, предпочтительно от примерно 10 вес.% до примерно 35 вес.% в расчете на полный вес образованной композиции.

В некоторых предпочтительных вариантах способа воду, неорганическую бромидную соль или соли и, если используется, одну или несколько других водорастворимых неорганических солей соединяют, чтобы образовать водный раствор. В других предпочтительных вариантах способа одну или нескольких неорганических бромидных солей получают в ходе процесса из бромистого водорода и/или брома и неорганического оксида и/или гидроксида. Неорганический оксид и/или гидроксид предпочтительно выбран из оксидов и/или гидроксидов кальция, марганца(II), олова(II), олова(IV), висмута(III), индия(III) и смесей любых двух или более из них. Когда используют оксиды и/или гидроксиды кальция, используют также одну или несколько других водорастворимых неорганических солей, предпочтительно выбранных из неорганической бромидной соли, нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли. Когда используют оксиды и/или гидроксиды марганца, их предпочтительно используют в комбинации с одной или несколькими другими водорастворимыми неорганическими солями, предпочтительно выбранными из неорганической бромидной соли, нитрата марганца(II) и водорастворимой поливольфраматной соли. В случае бромида лития в комбинации с водорастворимой поливольфраматной солью бромид лития может быть образован из оксида и/или гидроксида лития с бромистым водородом и/или бромом.

Предпочтительными комбинациями неорганических оксидов и/или гидроксидов являются оксиды и/или гидроксиды марганца(II), олова(II), олова(IV), индия(III) и/или висмута(III) в комбинации с бромидом кальция или оксидами и/или гидроксидами кальция. В качестве неорганических оксидов и/или гидроксидов предпочтительны также комбинации бромида кальция или оксидов и/или гидроксидов кальция с оксидами и/или гидроксидами марганца(II) и/или олова(IV), комбинации бромида кальция или оксидов и/или гидроксидов кальция с оксидами и/или гидроксидами марганца(II) и оксидами и/или гидроксидами олова(IV), или комбинация бромида кальция с оксидами и/или гидроксидами бромида марганца(II) и оксидами и/или гидроксидами бромида висмута(III). Когда присутствует всего одна неорганическая бромидная соль,

предпочтительными неорганическими оксидами и/или гидроксидами являются оксиды и/или гидроксиды олова (IV) и оксиды и/или гидроксиды индия (III), в частности, оксиды и/или гидроксиды олова (IV).

Кроме того, способы факультативно включают в себя нагревание водного солевого раствора во время и/или после соединения компонентов, причем температуры и предпочтения таковы, как описано выше.

Эти предпочтительные способы могут дополнительно включать в себя установку pH на значения в диапазоне от примерно 1 до примерно 7 путем добавления кислоты и/или неорганического оксида и/или гидроксида в композицию водного солевого раствора; предпочтительно, неорганический оксид и/или гидроксид является оксидом и/или гидроксидом кальция, марганца (II) или олова (II), олова (IV), висмута (III), индия (III) или смесями любых двух или более из них. Предпочтительные диапазоны pH описаны выше.

Природный марганец присутствует в марганцевых конкрециях, более точно называемых полиметаллическими конкрециями, на морском дне. Эти конкреции образуются в океанах во всем мире, и наиболее распространенными металлами в этих конкрециях являются марганец и железо.

Следующие примеры приведены в целях иллюстрации и никоим образом не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения.

В следующих примерах плотности растворов определяли методом с применением осциллирующей U-образной трубки, который измеряет частоту колебаний жидкого образца.

Определение истинной температуры кристаллизации в примерах осуществляли по одной из двух описываемых здесь методик.

Классическая методика. Снабженную рубашкой стеклянную трубку, содержащую 50 мл образца, механически перемешивали при охлаждении, используя рециркуляционную баню, содержащую охлаждающую жидкость (например, гликоль). Когда образец достигал температуры примерно на 10°C выше ожидаемой температуры появления первого кристалла (FCTA), образец охлаждали со скоростью около

0,5 °C/мин или с меньшим инкрементом температуры до обнаружения истинной температуры кристаллизации (ТСТ). За температуру FCTA принимали самую низкую температуру, достигаемую перед осаждением, за ТСТ принимали самую высокую температуру, достигнутую непосредственно после начала осаждения. Образец извлекали из рециркуляционной бани и нагревали, когда все осадки исчезали, записывали температуру растворения последнего кристалла (LCTD). Каждое определение проводили с затравочным кристаллом оксида кремния (≤ 50 мкм, $\sim 0,03$ г) в образце.

Инструментальная методика. Пробирку для образцов, содержащую 0,25 мл образца, помещали в лабораторный анализатор точек помутнения, текучести и замерзания (модель 70Xi; Phase Technology, Ричмонд, Канада), и образец охлаждали со скоростью 0,5 °C/мин до обнаружения замерзания методом диффузного светорассеяния.

Сравнительный пример 1

Измерения истинной температуры кристаллизации (ТСТ) проводили на трех образцах водных раствором бромида кальция. Эти образцы содержали только воду и бромид кальция. Результаты приведены в таблице 1 ниже.

Сравнительный пример 2

Готовили два образца, исходя из 50,0 г водного раствора CaBr_2 с плотностью 14,2 ррг (1,70 кг/л). В один образец дополнительно добавляли CaBr_2 (4,32 г), а в другой образец добавляли ZnBr_2 (3,19 г). Результаты приведены в таблице 1 ниже.

Сравнительный пример 3

Готовили два образца, исходя из 40,0 г водного раствора CaBr_2 плотностью 12,8 ррг (1,53 кг/л). В один образец дополнительно добавляли CaBr_2 (13,18 г), в другой образец добавляли ZnBr_2 (11,90 г). Результаты приведены в таблице 1 ниже.

Сравнительный пример 4

Готовили ряд образцов, исходя из 50,0 г водного раствора CaBr_2 плотностью 14,2 ррг (1,70 кг/л). Добавляли соли LiBr (4,18 г), $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7,01 г) и BaBr_2 (2,21 г), чтобы получить разные растворы CaBr_2 . Исследование стронцийсодержащего и

барийсодержащего образцов было прекращено из-за проблем с растворимостью и плотностью.

Был приготовлен еще ряд образцов, исходя из 40,0 г водного раствора CaBr_2 плотностью 12,8 ррг (1,53 кг/л). Добавляли соли LiBr (15,18 г) и $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить разные растворы CaBr_2 . Исследование магнийсодержащего образца было прекращено из-за проблем с растворимостью и плотностью. Результаты приведены в таблице 1 ниже.

Таблица 1

Сравн. пр.	Опыт	Неорганические бромиды	Количество бромида, отличного от CaBr_2 ^а	Полное количество бромидов ^а	Плотность	ТСТ ^б
1	a	CaBr_2	нет	56,3 вес. %	14,76 ррг (1,769 кг/л)	35,6°F (2,0°C)
	b	CaBr_2	нет	56,0 вес. %	14,68 ррг (1,759 кг/л)	32,9°F (0,5°C)
	c	CaBr_2	нет	55,4 вес. %	14,58 ррг (1,747 кг/л)	24,8°F (-4,0°C)
2	a	CaBr_2	нет	56,9 вес. %	14,54 ррг (1,742 кг/л)	22,1°F (-5,5°C)
	b	$\text{CaBr}_2, \text{ZnBr}_2$	6,0 вес. %	56,0 вес. %	14,57 ррг (1,746 кг/л)	<-5,8°F (<-21,0°C)
3	a	CaBr_2	нет	58,5 вес. %	14,63 ррг (1,753 кг/л)	26,6°F (-3,0°C)
	b	$\text{CaBr}_2, \text{ZnBr}_2$	22,9 вес. %	57,5 вес. %	14,67 ррг (1,757 кг/л)	<-5,8°F (<-21,0°C)
4	a	$\text{CaBr}_2, \text{LiBr}$	7,7 вес. %	56,8 вес. %	14,55 ррг (1,743 кг/л)	33,8°F (1,0°C)
	b	$\text{CaBr}_2, \text{LiBr}$	27,5 вес. %	66,1 вес. %	14,60 ррг (1,749 кг/л)	39,2°F (4,0°C)

^а в расчете на полный вес раствора

^б истинная температура кристаллизации, определена по классической методике

Пример 1

Готовили образец, исходя из 50,0 г водного раствора CaBr_2 плотностью 14,2 ррг (1,70 кг/л). В раствор CaBr_2 добавляли MnBr_2 (3,27 г). Результаты приведены в таблице 2 ниже.

Пример 2

Готовили образец, исходя из 40,0 г водного раствора CaBr_2 плотностью 12,8 ррг (1,53 кг/л). В раствор CaBr_2 добавляли MnBr_2 (10,18 г). Результаты приведены в таблице 2 ниже.

Пример 3

Готовили пять отдельных образцов, добавляя некоторое количество MnBr_2 в водные растворы CaBr_2 с плотностями от 13,4 до 14,0 ррг (1,61–1,68 кг/л), чтобы получить водные солевые растворы с плотностями примерно 14,6–15,1 ррг (1,75–1,81 кг/л). Некоторые из этих образцов фильтровали, чтобы устранить мутность. Затем все образца анализировали, чтобы определить их плотность и истинную температуру кристаллизации (ТСТ). Результаты приведены в таблице 2 ниже.

Пример 4

В колбу объемом 500 мл помещали 160 граммов раствора CaBr_2 плотностью 14,2 ррг (1,70 кг/л). Раствор нагревали до 60°C и затем при перемешивании добавляли 30 граммов порошка SnBr_2 . После перемешивания в течение примерно 1 часа при 60°C весь SnBr_2 растворился, давая мутный желтовато-коричневый раствор. Раствор охлаждали до температуры окружающей среды и затем подвергали вакуумной фильтрации через фильтрующую среду 1 микрон, получая прозрачный бесцветный раствор плотностью 16 ррг (1,9 кг/л). К части этого раствора (примерно 90 г) добавляли деионизированную воду (9 г), чтобы получить после перемешивания раствор плотностью 15 ррг (1,8 кг/л). Оба образца выдерживали при температуре 6–7°F (от –14,4°C до –13,9°C) в морозильнике в течение ночи, через 24 часов он оставался прозрачным и бесцветным, не имея осадка. Результаты приведены в таблице 2 ниже.

Пример 5

В снабженную рубашкой трехлитровую круглодонную колбу, оборудованную механической мешалкой, термопарой и капельной воронкой, помещали водный раствор CaBr_2 (14,2 ррг; 673,68 г),

деионизированную воду (126,32 г) и порошок MnO (99 вес.%, 67,92 г). При перемешивании эту взвесь нагревали до 67°C и в течение 1 часа добавляли водный раствор HBr (48 вес.%; 320,96 г) через капельную воронку. После выдерживания при 67°C в течение 40 минут использовали водный раствор NaOH (50 вес.%) или водный раствор HBr (48 вес.%), чтобы оттитровать до pH 4,89; наблюдалось некоторое образование твердой фазы. Полное количество добавленного раствора HBr и/или NaOH составляло менее 10 г. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали в вакууме и добавляли еще водный раствор HBr (48 вес.%), чтобы установить pH в интервале 3,0–3,5. Всего было добавлено 2,04 г раствора NaOH , добавляли менее 5 г водного раствора HBr . Воду (159 г) удаляли под слабым вакуумом при 54°C , получая прозрачный розовый раствор (1004 г) с плотностью 1,78 г/мл (14,8 prg) и pH 3,4. Результаты приведены в таблице 2 ниже.

Пример 6

В снабженную рубашкой трехлитровую круглодонную колбу, оборудованную механической мешалкой, термопарой и капельной воронкой, помещали водный раствор CaBr_2 (14,2 prg; 673,68 г), деионизированную воду (126,32 г) и порошок MnO (99 вес.%, 67,92 г). При перемешивании эту взвесь нагревали до 67°C и в течение 1 часа добавляли водный раствор HBr (48 вес.%; 320,96 г) через капельную воронку. После выдерживания при 67°C в течение 35 минут добавляли водный раствор HBr (48 вес.%; 0,12 г) (48 вес.%), чтобы оттитровать до pH 3,18; наблюдалось некоторое образование твердой фазы. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали в вакууме. Воду (165,6 г) удаляли под слабым вакуумом при 54°C , получая прозрачный розовый раствор (1010 г) с плотностью 1,78 г/мл (14,9 prg) и pH 3,03. Результаты приведены в таблице 2 ниже.

Таблица 2

Пр.	Опыт	Неорганические бромиды	Количество бромида, отличного	Полное количество бромидов ^a	Плотность	ТСТ ^b
-----	------	------------------------	-------------------------------	---	-----------	------------------

			от CaBr_2^a			
1	–	$\text{CaBr}_2, \text{MnBr}_2$	6,1 вес. %	56,1 вес. %	14,76 ppg (1,769 кг/л)	10,4°F (–12,0°C)
2	–	$\text{CaBr}_2, \text{MnBr}_2$	20,3 вес. %	56,0 вес. %	14,63 ppg (1,753 кг/л)	<–13°F (–25°C)
3	a	$\text{CaBr}_2, \text{MnBr}_2$	9,3 вес. %	56,5 вес. %	14,89 ppg (1,784 кг/л)	<–7,6°F (–22°C)
	b	$\text{CaBr}_2, \text{MnBr}_2$	14,4 вес. %	56,5 вес. %	15,01 ppg (1,799 кг/л)	–9,4°F (–23,0°C)
	c	$\text{CaBr}_2, \text{MnBr}_2$	13,6 вес. %	55,3 вес. %	15,10 ppg (1,809 кг/л)	7,7°F (–13,5°C)
	d	$\text{CaBr}_2, \text{MnBr}_2$	13,6 вес. %	57,6 вес. %	14,67 ppg (1,758 кг/л)	<–13°F (–25°C)
	e	$\text{CaBr}_2, \text{MnBr}_2$	20,1 вес. %	57,2 вес. %	14,63 ppg (1,753 кг/л)	<–13°F (–25°C)
4	a	$\text{CaBr}_2, \text{SnBr}_2$	15,8 вес. %	60,6 вес. %	16 ppg (1,9 кг/л)	низкая ^c
	b	$\text{CaBr}_2, \text{SnBr}_2$	6,4 вес. %	47,1 вес. %	15 ppg (1,8 кг/л)	низкая ^c
5	–	$\text{CaBr}_2, \text{MnO/HBr}$	20,0 вес. % ^d	55,7 вес. %	14,8 ppg (1,78 кг/л)	–14,8°F (–26°C)
6	–	$\text{CaBr}_2, \text{MnO/HBr}$	20,1 вес. % ^d	55,6 вес. %	14,9 ppg (1,78 кг/л)	–13°F (–25°C)

^a в расчете на полный вес раствора

^b истинная температура кристаллизации, определена по классической методике

^c ниже температуры морозильника (6–7°F; –14,4––13,9°C); отсутствие образования осадков в образцах после 1 недели хранения в морозильнике

^d рассчитано на MnBr_2

Пример 7

Готовили несколько образцов водного солевого раствора $\text{CaBr}_2/\text{MnBr}_2$ с разными значениями pH, исходя из водного солевого

раствора $\text{CaBr}_2/\text{MnBr}_2$, приготовленного как в примере 5. Величину pH каждого образца устанавливали, добавляя водный раствор HBr (48 вес.%) и/или водный раствор NaOH (50%) до достижения желаемой величины pH. В каждом образце полное количество добавленного раствора HBr и/или NaOH составляло менее 5 г. Некоторые образцы, в которые был добавлен NaOH , образовывали небольшое количество осадка, эти образцы фильтровали. Эти образцы с разными значениями pH помещали на одну неделю в печь при 60°C для термического старения. Помутнение и наличие или отсутствие осадка наблюдали визуально и записывали по истечении недели. Результаты приведены в таблице 3 ниже.

Пример 8

Было приготовлено несколько образцов водного солевого раствора $\text{CaBr}_2/\text{MnBr}_2$ с разными значениями pH, исходя из водного солевого раствора $\text{CaBr}_2/\text{MnBr}_2$, приготовленного как в примере 5. Величину pH каждого образца устанавливали, добавляя водный раствор HBr (48 вес.%) и/или водный раствор NaOH (50%) до достижения желаемой величины pH. В каждом образце полное количество добавленного раствора HBr и/или NaOH составляло менее 10 г. Некоторые образцы, в которые был добавлен NaOH , образовывали небольшое количество осадка, эти образцы фильтровали. В некоторые образцы добавляли достаточное количество глицерина, чтобы получить раствор, содержащий 5 вес.% или 10 вес.% глицерина. Эти образцы с разными значениями pH помещали на одну неделю в печь при 60°C для термического старения. Помутнение и наличие или отсутствие осадка наблюдали визуально и записывали по истечении недели. Результаты приведены в таблице 3 ниже.

Пример 9

Повторяли пример 8, за исключением того, что все образцы выдерживали при температуре окружающей среды, а не подвергали термическому старению. Результаты приведены в таблице 3 ниже.

Пример 10

Использовали несколько образцов водного солевого раствора $\text{CaBr}_2/\text{MnBr}_2$, имеющих pH примерно 3,5 или меньше, как в примере 5.

В эти образцы добавляли достаточное количество глицерина, чтобы получить раствор, содержащий 5 вес.% или 10 вес.% глицерина. Все эти растворы оставались прозрачными, ни в одном из растворов не наблюдалось образование осадка со временем при комнатной температуре.

Таблица 3

Пр.	Неорганические бромиды	Кол-во глицерина ^а	pH	Мутность	Осадок	Т-ра старения
7	CaBr ₂ , MnBr ₂	0	1,00	прозрачный	нет	60°C
			1,99	прозрачный	нет	
			3,00	прозрачный	нет	
			3,16	прозрачный	нет	
			3,30	прозрачный	нет	
			3,40	прозрачный	нет	
			3,62	мутный	нет	
			3,99	мутный	да	
			4,28	мутный	да	
8	CaBr ₂ , MnBr ₂	0	4,58	мутный	да	60°C
		5%	4,58	мутный	нет	
		0	4,28	мутный	да	
		5%	4,28	прозрачный	нет	
		10%	4,28	прозрачный	нет	
9	CaBr ₂ , MnBr ₂	0	4,58	мутный	да	т-ра среды
		5%	4,58	прозрачный	нет	
		0	4,28	мутный	да	
		5%	4,28	прозрачный	нет	
		10%	4,28	прозрачный	нет	

^а В расчете на полный вес раствора

Пример 11

Готовили образец, исходя из 100,0 г прозрачного водного раствора CaBr₂/MnBr₂ (1,75:1 (вес:вес) CaBr₂:MnBr₂) плотностью 15,0 ррг (1,80 кг/л). SnBr₂ (7,00 г) смешивали с прозрачным водным раствором CaBr₂/MnBr₂ при 48°C. После растворения твердых веществ смесь охлаждали до комнатной температуры и затем подвергали вакуумной фильтрации через 2хмикронный стеклянный фильтр, получая прозрачную жидкость с плотностью 15,8 ррг (1,89 кг/л). Часть воды удаляли в вакууме при 54°C, получая прозрачный солевой раствор плотностью 16,0 ррг (1,92 кг/л). Образец этого

прозрачного солевого раствора анализировали для определения его истинной температуры кристаллизации (ТСТ), которая оказалась ниже -23°C . Результаты приведены в таблице 4 ниже.

В примерах 12, 13, 14, 15 и 16 плотности измеряли с помощью калиброванного градуированного цилиндра. В этом способе калибровали 50-миллилитровый градуированный цилиндр, используя 30,000 г деионизированной воды. Записывали объем (29,7 мл) для калибровки шкалы градуированного цилиндра. Взвешивали каждый образец скважинного флюида (29,7 мл) и рассчитывали плотность, используя следующую формулу: плотность (г/мл) = масса (г) / 29,7 мл. Для образцов меньших размеров калибровали градуированный цилиндр объемом 10 мл и использовали аналогичным образом, чтобы определить плотности.

Пример 12

Готовили несколько образцов, смешивая некоторое количество SnBr_4 (4,00 г; 9,00 г) или BiBr_3 (4,00 г; 6,00 г) с 27,00 г прозрачного водного солевого раствора $\text{CaBr}_2/\text{MnBr}_2$ (1,75:1 (вес:вес) $\text{CaBr}_2:\text{MnBr}_2$) плотностью 14,8 ррг (1,77 кг/л). Затем все образцы анализировали, чтобы определить их плотность. Каждый образец фильтровали через 1-микронный шприцевой фильтр и одну часть каждого образца помещали в морозильник при -16°C , а другую часть каждого образца помещали в печь при 60°C . Все образцы, как в печи, так и морозильнике, оставались прозрачными через 3 дня или дольше. Результаты приведены в таблице 4 ниже.

Таблица 4

Пр.	Опыт	Неорганические бромиды	Количество бромидов, отличных от CaBr_2^a	Кол-во MnBr_2^a	Полное кол-во бромидов ^a	Плотность	Раствор остается прозрачным при -16°C
11	–	CaBr_2 , MnBr_2 , SnBr_2	26,3 вес. %	19,6 вес. %	60,6 вес. %	16,0 ppg (1,92 кг/л)	по меньшей мере одну неделю
12	а	CaBr_2 , MnBr_2 , SnBr_4	30,6 вес. %	17,7 вес. %	61,5 вес. %	16,1 ppg (1,93	по меньшей мере одну

						кг/л)	неделю
b	CaBr ₂ , MnBr ₂ , SnBr ₄	40,3 вес.%	15,3 вес.%	66,9 вес.%	17,5 ppg (2,10 кг/л)	по меньшей мере 3 дня ^c	
c	CaBr ₂ , MnBr ₂ , SnBr ₄	34,9 вес.%	16,7 вес.%	64,0 вес.%	16,7 ppg (2,00 кг/л)	по меньшей мере один день	
d	CaBr ₂ , MnBr ₂ , BiBr ₃	30,6 вес.%	17,7 вес.%	61,5 вес.%	16,3 ppg (1,95 кг/л)	по меньшей мере одну неделю	
e	CaBr ₂ , MnBr ₂ , BiBr ₃	41,0 вес.%	20,7 вес.%	61,5 вес.%	16,5 ppg (1,98 кг/л)	по меньшей мере одну неделю	

^a в расчете на полный вес раствора

^b истинная температура кристаллизации $-34,95^{\circ}\text{C}$, определена по инструментальной методике

^c истинная температура кристаллизации ниже -32°C , определена по инструментальной методике

Пример 13

Готовили два образца, смешивая SnBr₂ (1,30 г; 4,00 г) с 27,00 г прозрачного водного солевого раствора CaBr₂/MnBr₂ (1,75:1 (вес:вес) CaBr₂:MnBr₂), имеющего плотность 15,3 ppg (1,83 кг/л). Затем оба образца анализировали, чтобы определить их плотности. Каждый образец фильтровали через 1-микронный шприцевой фильтр, затем добавляли достаточно муравьиной кислоты, чтобы получить концентрацию в растворе 2000 ppm. Затем одну часть каждого образца помещали в морозильник при -16°C , а другую часть каждого образца помещали в печь при 60°C . Образцы как в печи, так и в морозильнике оставались прозрачными через одну неделю. Результаты приведены в таблице 5 ниже.

Пример 14

Было приготовлено два разных образца путем смешения SnBr₂ (6,00 г) или BiBr₃ (6,00 г) с водным раствором CaBr₂, содержащим муравьиную кислоту (2000 ppm) и имеющим плотность 14,2 ppg (1,70

кг/л). Затем оба образца анализировали, чтобы определить их плотности. Каждый образец фильтровали через 1-микронный шприцевой фильтр, затем добавляли достаточно муравьиной кислоты, чтобы получить концентрацию в растворе 2000 ppm. Затем одну часть каждого образца помещали в морозильник при -16°C , а другую часть каждого образца помещали в печь при 60°C . Образцы как в печи, так и в морозильнике оставались прозрачными в течение ночи или дольше. Результаты приведены в таблице 5 ниже.

Таблица 5

Пр.	Опыт	Неорганические бромиды	Количество бромидов, отличных от CaBr_2^a	Кол-во MnBr_2^a	Полное кол-во бромидов ^a	Плотность	Раствор остается прозрачным при -16°C
13	a	CaBr_2 , MnBr_2 , SnBr_2	24,0 вес. %	19,4 вес. %	57,9 вес. %	15,9 ppg (1,90 кг/л)	по меньшей мере одну неделю
	b	CaBr_2 , MnBr_2 , SnBr_2	30,6 вес. %	17,7 вес. %	61,5 вес. %	16,3 ppg (1,95 кг/л)	по меньшей мере одну неделю
14	a	CaBr_2 , SnBr_2	18,2 вес. %	нет	61,7 вес. %	16,2 ppg (1,94 кг/л)	по меньшей мере в течение ночи
	b	CaBr_2 , BiBr_3	18,2 вес. %	нет	61,7 вес. %	16,6 ppg (1,99 кг/л)	по меньшей мере 2 дня

^a в расчете на полный вес раствора

Пример 15

Готовили несколько образцов, смешивая некоторое количество одной или нескольких неорганических бромидных солей и, в некоторых случаях, деионизированной воды и муравьиной кислоты, с некоторым количеством водного раствора бромида кальция плотностью 14,2 ppg (1,70 кг/л; WellBrom®, Albemarle Corporation). Каждую смесь нагревали, чтобы растворить твердое

вещество. Детали получения каждого раствора следующие:

- муравьиная кислота (80,0 мг) и InBr_3 (6,00 г): деионизированную воду (0,50 г) добавляли к 27,00 г раствора бромида кальция; нагрев до 50°C;

- InBr_3 (6,90 г) и 27,00 г раствора бромида кальция; нагрев до 48-50°C;

- водный раствор MnBr_2 (14,10 г; 50,3 вес.%) и InBr_3 (6,96 г); 13,15 г раствора бромида кальция; нагрев до 48-50°C; и

- муравьиная кислота (80,0 мг) и SnBr_4 с 27,00 г раствора бромида кальция, к которому была добавлена деионизированная вода (0,73 г); нагрев до 49°C.

После того как твердые вещества растворились, смесь охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения до комнатной температуры каждый раствор анализировали, чтобы определить его плотность. Один образец каждого раствора помещали в морозильник при -16°C, а другой образец каждого раствора помещали в печь при 60°C. Результаты приведены в таблице 6 ниже.

Пример 16

Готовили образец, смешивая SnBr_4 (10,17 г) и деионизированную воду (4,11 г), содержащую HBr (0,02 г; 48%). Смесь нагревали до 35°C, чтобы растворить твердые вещества. После растворения твердых веществ смесь охлаждали до комнатной температуры, получая прозрачную жидкость, имеющую плотность 18,8 ррг (2,25 кг/л). Один образец раствора помещали в морозильник при -16°C, а другой образец раствора помещали в печь при 60°C. Образцы как в печи, так и в морозильнике оставались прозрачными через 72 часа. Результаты приведены в таблице 6 ниже.

Пример 17

Готовили образец, смешивая InBr_3 и деионизированную воду в таких количествах, чтобы образовать прозрачный раствор с плотностью 16,0 ррг (1,92 кг/л), образец которого помещали в морозильник при -16°C. Результаты приведены в таблице 6 ниже.

Таблица 6

Пр.	Опыт	Неорганич.	Кол-во	Полное	Муравьиная	Плот-	Раствор
-----	------	------------	--------	--------	------------	-------	---------

		бромиды	бромидов , отличных от CaBr_2^a	кол-во бромидов ^a	кислота	ность	остается прозрач- ным при -16°C
15	a	CaBr_2 , InBr_3	17,9 вес. %	60,8 вес. %	2280 ppm	16,0 ppg (1,92 кг/л)	по меньшей мере 6 дней
	b	CaBr_2 , MnBr_2 , InBr_3	36,6 вес. %	64,9 вес. %	нет	17,2 ppg (2,06 кг/л)	по меньшей мере 72 часа ^b
	c	CaBr_2 , MnBr_2 , InBr_3	41,0 вес. %	61,5 вес. %	нет	16,6 ppg (1,99 кг/л)	по меньшей мере 96 часов
	d	CaBr_2 , SnBr_4	24,5 вес. %	63,7 вес. %	2700 ppm	16,5 ppg (1,98 кг/л)	по меньшей мере 6 дней
16	-	SnBr_4	71,1 вес. %	71,1 вес. %	нет	18,8 ppg (2,25 кг/л)	по меньшей мере 72 часа
17	-	InBr_3	60 вес. %	60 вес. %	нет	16,0 ppg (1,92 кг/л)	по меньшей мере 24 часа

^a в расчете на полный вес раствора

^b истинная температура кристаллизации ниже -32°C; определена по инструментальной методике

Пример 18

Готовили несколько образцов, растворяя некоторое количество $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в деионизированной воде при температуре окружающей среды, добавляя CaBr_2 в раствор и в некоторых случаях добавляя также HNO_3 или HCl . Каждую смесь нагревали, чтобы растворить твердые вещества. Детали получения каждого раствора следующие:

a) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (24,4 г) и деионизированная вода (10,70 г), добавляли CaBr_2 (20,45 г) при 56°C;

b) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12,20 г) и деионизированная вода (5,35 г),

затем добавляли CaBr_2 (10,23 г), HNO_3 (концентрированная, 65 мг);
 с) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12,20 г) и деионизированная вода (2,09 г),
 CaBr_2 (5,02 г);

d) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12,20 г) и деионизированная вода (5,35 г),
 затем добавляли HCl (концентрированная, 58 мг), затем добавляли
 CaBr_2 (10,23 г).

После того как твердые вещества растворились, каждую смесь охлаждали до комнатной температуры. Охлажденные растворы были прозрачными. После охлаждения до комнатной температуры каждый образец фильтровали через 1-микронный шприцевой фильтр и анализировали, чтобы определить его плотность. Часть каждого образца помещали в морозильник при -16°C . Ни один образец из морозильника не образовывал кристаллы в течение по меньшей мере одной недели. Результаты приведены в таблице 7 ниже.

Пример 19

Готовили образец, добавляя $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3,00 г) к водному раствору CaBr_2 (57,6 вес.%, 25,05 г). Смесь нагревали до 50°C и затем охлаждали до комнатной температуры, получая прозрачный светло-розовый раствор плотностью 15,3 ррг (1,83 кг/л). После фильтрации через 1-микронный шприцевой фильтр одну часть образца помещали в морозильник при -16°C , а другую часть образца помещали в печь при 60°C . Оба образца оставались прозрачными через 24 часа. Результаты приведены в таблице 7 ниже.

Таблица 7

Пр.	Опыт	Неорганич . бромиды	Кол-во бромидов, отличного от CaBr_2 а	Полное кол-во бромидов ^а	Кислота	Плотность	Раствор остается прозрачным при -16°C
18	a	CaBr_2	36,8 вес. %	43,9 вес. %	–	14,9 ррг (1,79 кг/л)	по меньшей мере одну неделю
18	b	CaBr_2	36,7 вес. %	43,8 вес. %	HNO_3	14,9 ррг (1,79 кг/л)	по меньшей мере одну неделю
18	c	CaBr_2	26,0 вес. %	57,2 вес. %	–	15,1 ррг (1,81	по меньшей мере одну

						кг/л)	неделю
18	d	CaBr ₂	36,7 вес. %	39,7 вес. %	HCl	15,0 ррр (1,80 кг/л)	по меньшей мере одну неделю
19	–	CaBr ₂	51,4 вес. %	10,7 вес. %	–	15,3 ррр (1,83 кг/л)	по меньшей мере 24 часа

^a в расчете на полный вес раствора

Пример 20

Готовили несколько образцов, разбавляя водный раствор CaBr₂ или MnBr₂ деионизированной водой и добавляя некоторое количество метавольфрамата натрия в разбавленный раствор при температуре окружающей среды. Затем каждую смесь нагревали. Детали получения каждого раствора следующие:

а) CaBr₂ (водный р-р, 53,2 вес.%, 15,05 г), деионизированная вода (2,81 г), метавольфраMAT натрия гидрат (4,50 г); нагрев до 54–56°C;

б) MnBr₂ (водный р-р, 50 вес.%, 15,00 г), деионизированная вода (2,00 г), метавольфраMAT натрия гидрат (3,29 г); нагрев до 35°C;

с) MnBr₂ (водный р-р, 50 вес.%, 15,00 г), деионизированная вода (2,00 г), метавольфраMAT натрия гидрат (6,00 г); нагрев до 50–58°C.

После того, как твердые вещества растворились, каждую смесь охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения до комнатной температуры каждый образец фильтровали через 1-микронный шприцевой фильтр, получали прозрачные бесцветные растворы. Затем каждый образец анализировали, чтобы определить его плотность. Часть каждого образца помещали в морозильник при –16°C. Все образцы в морозильнике оставались прозрачными по меньшей мере в течение ночи. Результаты приведены в таблице 8 ниже.

Пример 21

Готовили два образца, смешивая некоторое количество бромида лития с метавольфраMATной солью. Детали получения каждого раствора следующие:

А) LiBr (8,00 г) растворяли в деионизированной воде (12,04 г). В этот раствор добавляли метавольфрамат натрия гидрат (8,33 г), получая бесцветный раствор плотностью 15,0 ррг (1,80 кг/л);

В) LiBr (10,00g) растворяли в деионизированной воде (10,00 г). В этот раствор добавляли водный раствор метавольфрамата лития ($\rho=2,95$ г/мл), получая бесцветный раствор плотностью 16,3 ррг (1,95 кг/л).

Каждый раствор фильтровали через 1-микронный шприцевой фильтр, после чего одну часть каждого образца помещали в морозильник с температурой -16°C , а другую часть каждого образца помещали в печь при 60°C . Образцы из опыта А, как из морозильника, так и из печи, оставались прозрачными через одну неделю. Образцы из опыта В, как из морозильника, так и из печи, оставались прозрачными через по меньшей мере 20 часов. Результаты приведены в таблице 8 ниже.

Таблица 8

Пр.	Опыт	Неорганический бромид	Полное количество бромидов ^а	Полное количество метавольфраматной соли ^а	Плотность	ТСТ ^б
20	а	CaBr ₂	35,8 вес. %	20,0 вес. %	14,9 ррг (1,79 кг/л)	$-27,8^{\circ}\text{C}$
20	б	MnBr ₂	37,0 вес. %	18,8 вес. %	15,3 ррг (1,83 кг/л)	— ^с
20	с	MnBr ₂	32,6 вес. %	25,9 вес. %	16,4 ррг (1,97 кг/л)	$-31,01^{\circ}\text{C}$
21	А	LiBr	28,2 вес. %	29,4 вес. %	15,0 ррг (1,80 кг/л)	$-29,8^{\circ}\text{C}$
21	В	LiBr			16,3 ррг (1,95 кг/л)	— ^д

^а в расчете на полный вес раствора

^б истинная температура кристаллизации, определена по инструментальной методике

^с раствор оставался прозрачным при -16°C в течение ночи

^д раствор оставался прозрачным при -16°C в течение по меньшей мере 20 часов

Компоненты, обозначаемые по их химическому названию или

формуле где-либо в описании или формуле, независимо от того, используется ли единственное или множественное число, идентифицируются так, как они существуют до их вхождения в контакт с другим веществом, обозначаемым его химическим названием или химическим типом (например, другой компонент, растворитель и т.д.). Не имеет значения, какие химические изменения, превращения и/или реакции, если таковые происходят, имеют место в полученной смеси или растворе, так как такие изменения, превращения и/или реакции являются естественным следствием сведением вместе указанных компонентов в условиях, необходимых согласно настоящему изобретению. Таким образом, компоненты идентифицируются как ингредиенты, которые надлежит свести вместе для осуществления желаемой операции или для образования желаемой композиции. Аналогично, даже если в формуле изобретения ниже может говориться о веществах, компонентах и/или ингредиентах в настоящем времени ("содержит", "имеется" и т.д.), ссылка относится к веществу, компоненту или ингредиенту, такому какой существовал в момент непосредственно перед его первым контактом, купажированием или смешением с одним или несколькими другими веществами, компонентами и/или ингредиентами в соответствии с настоящим изобретением. Таким образом, тот факт, что вещество, компонент или ингредиент может потерять свою первоначальную идентичность вследствие химической реакции или превращения в ходе контактирования, операций купажирования или смешения, не имеет практического значения, если они проводятся в соответствии с настоящим изобретением химиком средней квалификации.

Изобретение может включать в себя, состоять или по существу состоять из перечисленных в настоящем документе материалов и/или процедур.

Как используется здесь, термин "примерно", модифицирующий количество компонента в композициях по изобретению или применяющихся в способах по изобретению, относится к изменениям численного значения, которые могут возникнуть, например, в результате типичных процедур измерения и обращения с жидкостями, применяемых для получения концентратов или при использовании

растворов в реальных условиях; из-за непреднамеренных ошибок в этих процедурах; из-за различий в производстве, источнике или чистоте ингредиентов, используемых для получения композиций или для осуществления способов, и т.д. Термин "примерно" охватывает также количества, которые различаются из-за разных условий равновесия для композиции, полученной из конкретной исходной смеси. Модифицированные или нет термином "примерно", притязания включают эквиваленты этих величин.

Если в прямой форме не указано иное, использование единственного числа в настоящем документе не предназначено для ограничения и не должно быть истолковано как ограничивающее описание или формулу единственным элементом, на который ссылаются в единственном числе. Напротив, если текст явно не указывает иное, предполагается, что использование единственного числа охватывает один или более таких элементов.

Настоящее изобретение допускает значительные изменения при его практическом осуществлении. Такие образом, предшествующее описание не предназначено для ограничения и не должно рассматриваться как ограничивающее изобретение его частными иллюстративными примерами, представленными выше.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Скважинный флюид, содержащий бесцинковый водный солевой раствор, имеющий плотность 1,71 кг/л (14,3 фунтов на галлон) или больше и истинную температуру кристаллизации $-6,7^{\circ}\text{C}$ (20°F) или ниже, причем упомянутый водный солевой раствор содержит бромид кальция и соль марганца, выбранную из бромида марганца(II), нитрата марганца(II) и поливольфрамата марганца.

2. Скважинный флюид по п. 1, в котором соль марганца представляет собой бромид марганца(II).

3. Скважинный флюид по п. 1 или 2, в котором упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,75 кг/л (14,6 фунтов на галлон) или больше.

4. Скважинный флюид по п.2, в котором упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,75 кг/л (14,6 фунтов на галлон) или больше и pH в диапазоне от 2,5 до 5.

5. Скважинный флюид по п. 2, также содержащий бромид олова(IV), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,80 кг/л (15,0 фунтов на галлон) или больше.

6. Скважинный флюид по п. 2, также содержащий бромид висмута(III), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,92 кг/л (16,0 фунтов на галлон) или больше.

7. Скважинный флюид по п. 2, также содержащий бромид олова(II) или бромид индия(III).

8. Скважинный флюид по п. 2, который также содержит бромид олова (II), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,80 кг/л (15,0 фунтов на галлон) или больше; или бромид индия(III), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,92 кг/л (16,0 фунтов на галлон) или больше.

9. Способ получения скважинного флюида, содержащего бесцинковый водный солевой раствор, имеющий плотность 1,71 кг/л (14,3 фунтов на галлон) или больше и истинную температуру кристаллизации $-6,7^{\circ}\text{C}$ (20°F) или ниже, при этом способ включает в себя смешивание, в любом порядке, компонентов, содержащих воду бромид кальция и соль марганца, выбранную из бромида марганца(II), нитрата марганца(II) и поливольфрамата марганца.

10. Способ по п.9, в котором соль марганца представляет собой бромид марганца(II).

11. Способ по п.9 или 10, в котором упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,75 кг/л (14,6 фунтов на галлон) или больше.

12. Способ по п.10, в котором упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,75 кг/л (14,6 фунтов на галлон) или больше и pH в диапазоне от 2,5 до 5.

13. Способ по п.10, в котором упомянутый водный солевой раствор также содержит бромид олова(IV), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,80 кг/л (15,0 фунтов на галлон) или больше.

14. Способ по п.10, в котором упомянутый водный солевой раствор также содержит бромид висмута(III), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,92 кг/л (16,0 фунтов на галлон) или больше.

15. Способ по п.10, в котором упомянутый водный солевой раствор также содержит бромид олова (II) или бромид индия(III).

16. Способ по п.10, в котором упомянутый водный солевой раствор также содержит

бромид олова (II), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,80 кг/л (15,0 фунтов на галлон) или больше; или

бромид индия(III), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,92 кг/л (16,0 фунтов на галлон) или больше.

17. Способ обработки скважины, включающий в себя:

введение в скважину скважинного флюида, содержащего бесцинковый водный солевой раствор, имеющий плотность 1,71 кг/л (14,3 фунтов на галлон) или больше и истинную температуру кристаллизации $-6,7^{\circ}\text{C}$ (20°F) или ниже, при этом упомянутый флюид содержит бромид кальция и соль марганца, выбранную из бромида марганца(II), нитрата марганца(II) и поливольфрамата марганца.

18. Способ по п.17, в котором соль марганца представляет собой бромид марганца(II).

19. Способ по п.17 или 18, в котором упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,75 кг/л (14,6 фунтов на галлон) или

больше.

20. Способ по п.18, в котором упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,75 кг/л (14,6 фунтов на галлон) или больше и рН в диапазоне от 2,5 до 5.

21. Способ по п.18, в котором упомянутый водный солевой раствор также содержит бромид олова(IV), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,80 кг/л (15,0 фунтов на галлон) или больше.

22. Способ по п.18, в котором упомянутый водный солевой раствор также содержит бромид висмута(III), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,92 кг/л (16,0 фунтов на галлон) или больше.

23. Способ по п.18, в котором упомянутый водный солевой раствор также содержит бромид олова (II) или бромид индия(III).

24. Способ по п.18, в котором упомянутый водный солевой раствор также содержит

бромид олова (II), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,80 кг/л (15,0 фунтов на галлон) или больше; или

бромид индия(III), при этом упомянутый водный солевой раствор имеет плотность 1,92 кг/л (16,0 фунтов на галлон) или больше.

По доверенности

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ**
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201991026

Дата подачи: 23/07/2015

Дата испрашиваемого приоритета: 13/08/2014

Название изобретения: ВОДНЫЕ СКВАЖИННЫЕ ФЛЮИДЫ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Заявитель: АЛЬБЕМАРЛ КОРПОРЕЙШН

☐ Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа).

☐ Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: *C09K 8/00 (2006.01)*
E21B 43/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК)

C09K 8/00, E21B 43/00, C01F 11/00.

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	RU2620672 C2 (БЭЙКЕР ХЬЮЗ ИНКОРПОРЕЙТЕД) 31.01.2012г. П.п.1-6 формулы, [0038]-[0044].	1-24
Y	WO2004050557 A1 (BROMINE COMPOUNDS LTD.) 17.06.2004г. П.п.1-26 формулы, примеры 1-4, таблицы 3-7.	1-24
Y	EA200701286 A1 (М-АЙ Л. Л. С.) 14.12.2005г. П.п.1-21 формулы, стр.18-20.	1-24
A	US2005/0101490 A1 (LOCKED LIDDELL & SAPP LLP) 12.05.2005г. П.п.1-20 формулы, примеры 16-20.	1-24

☐ последующие документы указаны в продолжении графы В

☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"А" документ, определяющий общий уровень техники

"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета

"D" документ, приведенный в евразийской заявке

"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

"L" документ, приведенный в других целях

Дата действительного завершения патентного поиска: 14/10/2019

Уполномоченное лицо:

Главный эксперт
Отдела Химии и Медицины



А.К. Башкирцев

Телефон: +7(495)411-61-61*311