

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 036625

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.01

(21) Номер заявки
201790367

(22) Дата подачи заявки
2017.03.10

(51) Int. Cl. C09K 8/06 (2006.01)
E21B 33/10 (2006.01)

(54) ВОДНЫЕ СКВАЖИННЫЕ ФЛЮИДЫ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

(31) 62/423,348

(32) 2016.11.17

(33) US

(43) 2018.05.31

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АЛЬБЕМАРЛ КОРПОРЕЙШН (US)

(72) Изобретатель:
Лю Юньци, Ламбет Грегори Х. (US)

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

(56) US-A1-20080135302
RU-C2-2412958
SU-A3-1836548

(57) Настоящее изобретение предлагает композиции для применения в качестве скважинного флюида, представляющие собой бесцинковые водные солевые растворы. Эти композиции бесцинковых водных солевых растворов имеют плотность от примерно 1,71 кг/л (14,3 фунтов на галлон) до примерно 1,89 кг/л (15,8 фунтов на галлон), истинную температуру кристаллизации не более чем примерно 6,7°C (20°F) и содержат воду и две или более неорганических бромидных солей, причем неорганические бромидные соли включают бромид кальция и бромид цезия. Предлагается также способ получения этих композиций бесцинковых водных солевых растворов, а также способ обработки скважины с использованием указанных композиций.

036625 B1

036625 B1

036625

B1

Область 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 prg (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 кв.дюйм) ($2,1 \times 10^8$ 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 кв.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 prg (1,70 кг/л). Водный солевой раствор соли бромида кальция с плотностью примерно 14,2 prg (1,70 кг/л) имеет истинную температуру кристаллизации 10°F (-12,2°C). Можно получить водные солевые растворы бромида кальция, имеющие плотность до 15 prg (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 двух или более неорганических бромидных солей, причем неорганические бромидные соли включают бромид кальция и бромид цезия. Такие солевые растворы могут иметь плотности примерно 15,0 prg (1,78 кг/л) или больше и имеют температуру кристаллизации не более чем примерно 20°F (-6,7°C), часто не более чем примерно 10°F (-12,2°C). 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 от примерно 1,71 кг/л (14,3 фунтов на галлон) до примерно 1,89 кг/л (15,8 фунтов на галлон) и истинную температуру кристаллизации примерно не более чем -6,7°C (20°F), предпочтительно примерно не более чем -9,4°C (15°F), и содержит воду, бромид кальция и бромид цезия.

Предлагаются также способы получения этих композиций водных солевых растворов и способы обработки скважин с использованием указанных композиций.

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 изобре-

тению 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.

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, примерно в течение 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 любые другие водорастворимые неорганические соли, содержащиеся в водных солевых растворах по изобретению, о которых говорится как о солях или говорится 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 и бромида цезия. Можно использовать одну или несколько других водорастворимых неорганических солей, которые предпочтительно выбраны из неорганических бромидных солей.

Когда неорганические соли водных солевых растворов состоят только из неорганических бромидных солей, полное количество неорганических бромидных солей в водном солевом растворе типично составляет от примерно 50 до примерно 60 вес.% в расчете на полный вес композиции. Предпочтительное полное количество неорганических бромидных солей составляет от примерно 53 до примерно 58 вес.% в расчете на полный вес композиции.

Композиции по изобретению имеют плотности от примерно 14,3 фунтов на галлон (1,71 кг/л) до примерно 15,8 фунтов на галлон (1,89 кг/л). Предпочтительно композиции имеют плотности примерно 14,6 ppg (1,75 кг/л) или больше. В некоторых вариантах осуществления композиции предпочтительно имеют плотности примерно 14,8 ppg (1,77 кг/л) или больше, предпочтительно примерно 15,0 ppg (1,80 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 15,1 ppg (1,81 кг/л) или больше.

Диапазон плотностей композиций согласно настоящему изобретению предпочтительно составляет от примерно 14,3 ppg (1,71 кг/л) до примерно 15,8 ppg (1,89 кг/л), более предпочтительно от примерно 14,6 ppg (1,75 кг/л) до примерно 15,6 ppg (1,87 кг/л). В некоторых вариантах осуществления предпочтительные плотности составляют от примерно 14,8 ppg (1,77 кг/л) до примерно 15,4 ppg (1,85 кг/л), более предпочтительно от примерно 15,0 ppg (1,80 кг/л) до примерно 15,6 ppg (1,87 кг/л).

У композиций согласно изобретению истинная температура кристаллизации обычно составляет не более чем примерно -6,7°C (20°F), предпочтительно не более чем примерно -9,4°C (15°F), более предпочтительно не более чем примерно -12,2°C (10°F), более предпочтительно не более чем примерно -13,3°C (8°F) и еще более предпочтительно не более чем примерно -15,0°C (5°F).

Композиции водных солевых растворов по изобретению обычно имеют pH примерно 2 или больше, предпочтительные примерно 4 или больше, и значения pH могут составлять от примерно 2 до примерно 10. Предпочтительные значения pH лежат в интервале от примерно 4 до примерно 8, более предпочтительно от примерно 6 до примерно 8.

Как известно в данной области техники, 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, ПАВ и/или растворители.

В некоторых предпочтительных композициях бесцинкового водного солевого раствора согласно изобретению присутствуют только вода, неорганические бромидные соли, одна или несколько других водорастворимых неорганических солей и соединения, производные от этих компонентов; в этих предпочтительных вариантах осуществления неорганические бромидные соли включают бромид кальция и бромид цезия.

В других предпочтительных композициях бесцинкового водного солевого раствора согласно изобретению присутствуют только вода, неорганические бромидные соли и соединения, производные от

этих компонентов; неорганические бромидные соли включают бромид кальция и бромид цезия.

Предпочтительные композиции по настоящему изобретению включают бесцинковые водные солевые растворы, которые содержат воду, бромид кальция и бромид цезия, причем композиция имеет плотность примерно 14,3 prg (1,71 кг/л) или больше, предпочтительно примерно 14,6 prg (1,75 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 15,0 prg (1,80 кг/л) или больше, и имеет истинную температуру кристаллизации не более чем примерно $-6,7^{\circ}\text{C}$ (20°F), предпочтительно не более чем примерно $-9,4^{\circ}\text{C}$ (15°F), более предпочтительно не более чем примерно $-12,2^{\circ}\text{C}$ (10°F). В этих композициях бромид кальция предпочтительно присутствует в количестве от примерно 45 до примерно 60 вес.% в расчете на полный вес композиции. Бромид цезия в этих композициях предпочтительно присутствует в количестве от примерно 3,0 до примерно 15 вес.%, предпочтительно от примерно 3 до примерно 12 вес.% в расчете на полный вес композиции; эти композиции предпочтительно имеют pH в интервале от примерно 4 до примерно 8, более предпочтительно примерно 6-8.

В одном предпочтительном варианте осуществления неорганические бромидные соли представляют собой бромид кальция и бромид цезия, и композиция имеет плотность примерно 14,6 prg (1,75 кг/л) или больше и истинную температуру кристаллизации при атмосферном давлении не более чем примерно $-6,7^{\circ}\text{C}$ (20°F), предпочтительно не более чем примерно $-9,4^{\circ}\text{C}$ (15°F). Особенно предпочтительны композиции, содержащие бромид кальция и бромид цезия, которые имеют плотности от примерно 15 lb/gal (1,8 кг/л) до 15,6 prg (1,87 кг/л) и истинную температуру кристаллизации при атмосферном давлении не более чем примерно $-9,4^{\circ}\text{C}$ (15°F), более предпочтительно не более чем примерно $-12,2^{\circ}\text{C}$ (10°F). Предпочтительно эти содержащие бромид кальция и бромид цезия композиции имеют значения pH в интервале примерно от 4 до 8, более предпочтительно примерно 6-8.

Бесцинковые водные солевые растворы, имеющие плотность примерно 14,3 фунтов на галлон (1,71 кг/л) или больше и истинную температуру кристаллизации не более чем примерно $-6,7^{\circ}\text{C}$ (20°F), получают способами, которые включают в себя соединение, в любом порядке, компонентов, содержащих воду и две или больше неорганические бромидные соли, причем указанные неорганические бромидные соли включают бромид кальция и бромид цезия.

Соединение воды и неорганических бромидных солей можно осуществить любым способом, применяемым для смешения неорганических солей и воды. Обычно и предпочтительно концентрированные растворы неорганических солей можно смешать при добавлении или удалении воды, чтобы получить желаемую композицию. Альтернативно неорганические бромидные соли добавляют в воду. Неорганические бромидные соли можно смешать с частью воды перед их соединением друг с другом и при необходимости добавить еще воды. При совместной подаче компонентов или их смесей не требуется, чтобы эти 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 является введение одной или нескольких неорганических бромидных солей в виде твердого вещества в заранее образованный водный раствор другой или других неорганических бромидных 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, ее можно образовать 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 является кальцием. В других вариантах осуществления неорганическую бромидную соль можно образовать из неорганического оксида и/или гидроксида и источника брома, 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 одно или более из оксида и/или гидроксида кальция, оксида и/или гидроксида цезия или смесей любых двух или более из них.

Когда используется один или более неорганических оксидов и/или гидроксидов, источник брома для образования неорганического брома в ходе процесса представляет собой бромистый водород, бром или их смесь. Предпочтительно источник брома 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 присутствовать 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.

При получении бесцинкового водного солевого раствора по изобретению бромид кальция типично используют в количестве от примерно 45 до примерно 60 вес.%, предпочтительно от примерно 45 до примерно 55 вес.% в расчете на полный вес образуемой композиции водного солевого раствора.

Предпочтительное количество бромида цезия в водном солевом растворе составляет от примерно 3 до примерно 15 вес.%, более предпочтительно от примерно 3 до примерно 12 вес.% в расчете на полный вес композиции.

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

Количество воды и/или неорганических бромидных 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 будут 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 образовать 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 до примерно 100°C, более предпочтительно от примерно 50 до примерно 95°C и еще более предпочтительно от примерно 60 до примерно 95°C. В некоторых вариантах осуществления предпочтительно работать при повышенном давлении, типично от примерно 20 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 до температур от примерно 15 до примерно 25°C, часто от примерно 17 до примерно 23°C) неорганическая бромидная соль (или соли) обычно остается 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 неорганического оксида и/или гидроксида в бесцинковый водный солевой раствор может образоваться осадок, после фильтрации получают прозрачный водный солевой раствор.

Для регулирования pH можно использовать подходящие неорганические оксиды и гидроксиды, которые включают оксиды и гидроксиды кальция и цезия, щелочных металлов, включая литий, натрий и калий, щелочноземельных металлов и смесей любых этих оксидов и/или гидроксидов. Предпочтительные неорганические оксиды и гидроксиды включают оксиды и гидроксиды кальция и цезия. 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 использовании 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, в виде водного раствора.

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 prp (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 значений в диапазоне от примерно -2 до примерно 10, более предпочтительно от примерно 4 до примерно 8, еще более предпочтительно от примерно 6 до примерно 8.

Было обнаружено, что уменьшение pH композиций водного солевого раствора может свести к ми-

нимому или предотвратить дальнейшее образование осадков в водном солевом растворе. В таких случаях pH можно корректировать, как описано выше.

В некоторых предпочтительных вариантах способа по настоящему изобретению для получения бесцинковых водных солевых растворов соединяют только воду и две или больше неорганические бромидные соли.

В некоторых предпочтительных вариантах способа согласно настоящему изобретению для получения бесцинковых водных солевых растворов по настоящему изобретению соединяют только воду, неорганические бромидные соли, неорганические оксиды и/или гидроксиды, и/или бромистый водород, и/или бром.

Предпочтительные способы согласно настоящему изобретению включают соединение в любом порядке компонентов, содержащих воду и две или больше неорганические бромидные соли, которые включают в себя бромид кальция и бромид цезия.

Образованная композиция имеет плотность от примерно 14,3 prg (1,71 кг/л) до примерно 15,8 prg (1,89 кг/л), предпочтительно примерно 14,6 prg (1,75 кг/л) или больше, и истинную температуру кристаллизации не более чем примерно -6,7°C (20°F), предпочтительно не более чем примерно -9,4°C (15°F). В некоторых вариантах осуществления образованные композиции предпочтительно имеют плотности примерно 14,8 prg (1,77 кг/л) или больше, предпочтительно примерно 15,0 prg (1,80 кг/л) или больше, более предпочтительно примерно 15,1 prg (1,81 кг/л) или больше. Бромидная соль цезия обычно используется в количестве от примерно 3,0 до примерно 15 вес.%, предпочтительно от примерно 3 до примерно 12 вес.% в расчете на полный вес образованной композиции.

В некоторых предпочтительных способах воду и неорганические бромидные соли соединяют, чтобы получить водный раствор. В других предпочтительных способах одна или более неорганических бромидных солей образуется 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 и цезия и смесей любых двух или более из них.

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

Эти предпочтительные способы могут дополнительно включать в себя установку pH на значения в диапазоне от примерно 4 до примерно 8 путем добавления кислоты, и/или неорганического оксида, и/или гидроксида в композиции водного солевого раствора; предпочтительно неорганический оксид и/или гидроксид является оксидом и/или гидроксидом кальция, и/или цезия, или смесью любых двух или более из них. Предпочтительные диапазоны pH описаны выше.

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

В следующих примерах плотности растворов, если не указано иное, были определены методом с применением осциллирующей U-образной трубки, который измеряет частоту колебаний жидкого образца.

В альтернативной методике определения плотности плотности измеряли с калиброванными градуированными цилиндрами. В этом способе калибровали 50 мл градуированный цилиндр, используя 30,000 г деионизированной воды. Записывали объем (например, 29,7 мл) для калибровки шкалы градуированного цилиндра. Взвешивали каждый образец жидкости (29,7 мл) и рассчитывали плотность, используя следующую формулу: плотность(г/мл)=масса(г)/объем(мл), например масса(г)/29,7 мл. Для образцов меньших размеров калибровали градуированный цилиндр объемом 10 мл и использовали аналогичным образом, чтобы определить плотности.

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 (TCT). За температуру FCTA принимали самую низкую температуру, достигаемую перед осаждением, а за TCT принимали самую высокую температуру, достигнутую сразу 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 охлаж-

дали 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 растворов бромида кальция. Эти образцы содержали только воду и бромид кальция. Результаты приведены в табл. 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 табл. 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 табл. 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 также 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 табл. 1 ниже.

Таблица 1

Сравн. пр.	Опыт	Неорганические бромиды	Количество бромидов, отличного от CaBr_2^a	Полное количество бромидов ^a	Плотность	ТСТ ^b
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)

^a в расчете на полный вес раствора

^b истинная температура кристаллизации, определена по классической методике

Пример 1.

Было приготовлено несколько отдельных образцов, исходя из водных растворов CaBr_2 плотностью 14,2 ррг (1,70 кг/л), путем добавления некоторого количества CsBr в растворы CsBr_2 ; образовались прозрачные бесцветные растворы. Часть каждого из образцов помещали в морозильник при -16°C на одну неделю. Два образца затем анализировали, чтобы определить их плотность и истинную температуру кристаллизации (ТСТ), которая была ниже -20°C . Значения ТСТ определяли по описанной выше инструментальной методике. Результаты приведены в табл. 2 ниже.

Таблица 2

Опыт	Количество CaBr_2^a	Количество CsBr^a	Полное количество бромидов ^a	Плотность	Растворы остаются прозрачными при -16°C по меньшей мере одну неделю	ТСТ ^b
1	47,6 вес. %	10,5 вес. %	58,1 вес. %	15,2 ррг (1,825 кг/л)	по меньшей мере одну неделю	–
2	47,6 вес. %	10,5 вес. %	58,1 вес. %	15,2 ррг (1,825 кг/л)	–	$<-21,3^\circ\text{C}$
3	46,4 вес. %	12,8 вес. %	59,2 вес. %	15,4 ррг (1,85 кг/л)	по меньшей мере одну неделю	–
4	45,2 вес. %	15,0 вес. %	60,2 вес. %	15,6 ррг (1,87 кг/л)	по меньшей мере одну неделю	–
5	45,2 вес. %	15,0 вес. %	60,2 вес. %	15,6 ррг (1,87 кг/л)	–	$<-22,5^\circ\text{C}$
C1 ^c	44,0 вес. %	17,2 вес. %	61,2 вес. %	15,9 ррг (1,90 кг/л)	нет	–
C2 ^c	42,4 вес. %	20,4 вес. %	62,8 вес. %	16,2 ррг (1,94 кг/л)	нет	–

^a в расчете на полный вес раствора

^b истинная температура кристаллизации, определена по классической методике

^c сравнительный опыт

Пример 2.

Было приготовлено несколько отдельных образцов путем добавления CsBr в водные растворы CaBr_2 плотностью 14,2 ррг (опыты А, С и Е; 1,70 кг/л) или 14,4 ррг (опыты В и D; 1,73 кг/л). Для каждого раствора определяли плотность, а также температуру появления первого кристалла (FCTA) и температуру растворения последнего кристалла (LCTD). Величины FCTA и LCTD определяли по описанной выше классической методике определения ТСТ. Результаты приведены в табл. 3 ниже.

Таблица 3

Опыт	Количество CaBr_2^a	Количество CsBr^a	Полное количество бромидов ^a	Плотность	FCTA	LCTD
A	50,1 вес. %	4,0 вес. %	54,1 вес. %	14,6 ррg (1,75 кг/л)	0°F (-17,8°C)	2°F (-16,7°C)
B	50,8 вес. %	4,0 вес. %	54,8 вес. %	14,75 ррg (1,7695 кг/л)	12,7°F (-10,7°C)	14,5°F (-9,7°C)
C	49,1 вес. %	5,9 вес. %	55,0 вес. %	14,8 ррg (1,77 кг/л)	< 0°F (-17,8°C)	< 0°F (-17,8°C)
D	49,7 вес. %	6,0 вес. %	55,7 вес. %	14,9 ррg (1,79 кг/л)	11,3°F (-11,5°C)	12,9°F (-10,6°C)
E	48,0 вес. %	8,0 вес. %	56,0 вес. %	15,1 ррg (1,80 кг/л)	< 0°F (-17,8°C)	< 0°F (-17,8°C)

^a в расчете на полный вес раствора

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 сведения 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. Таким образом, предшествующее описание не предназначено для ограничения и не должно рассматриваться как ограничивающее изобретение его частными иллюстративными примерами, представленными выше.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для применения в качестве скважинного флюида, представляющая собой бесцинковый водный солевой раствор, имеющая плотность от 1,71 кг/л (14,3 фунтов на галлон) до 1,89 кг/л (15,8 фунтов на галлон) и истинную температуру кристаллизации не более чем $-6,7^{\circ}\text{C}$ (20°F), причем композиция содержит воду, бромид кальция и бромид цезия.

2. Композиция по п.1, имеющая плотность 1,75 кг/л (14,6 фунтов на галлон) или больше.

3. Композиция по п.2, причем полное содержание неорганических бромидных солей составляет от 50 до 60 вес.% в расчете на полный вес композиции.

4. Композиция по любому из пп.1-3, причем бромид кальция присутствует в количестве от 45 до 55 вес.% в расчете на полный вес композиции.

5. Композиция по любому из пп.1-3, причем бромид цезия присутствует в количестве от 3,0 до 15 вес.% в расчете на полный вес композиции.

6. Композиция по любому из пп.1-3, причем композиция имеет pH в интервале от 4 до 8, и где pH устанавливают путем добавления неорганического оксида и/или гидроксида и/или путем добавления кислоты.

7. Композиция по п.1, причем композиция имеет плотность 1,71 кг/л (14,3 фунтов на галлон) или больше и величину pH в интервале от 4 до 8.

8. Композиция по любому из пп.1-7, причем композиция имеет истинную температуру кристаллизации не более чем $-9,4^{\circ}\text{C}$ (15°F).

9. Способ получения композиции бесцинкового водного солевого раствора, имеющей плотность от 1,71 до 1,89 кг/л (от 14,3 до 15,8 фунтов на галлон) и истинную температуру кристаллизации не более чем $-6,7^{\circ}\text{C}$ (20°F), причем способ включает смешивание в любом порядке воды, бромида кальция и бромида цезия.

10. Способ по п.9, причем образованная композиция имеет плотность 1,75 кг/л (14,6 фунтов на галлон) или больше, и/или причем полное количество неорганических бромидных солей составляет от 50 до 60 вес.% в расчете на полный вес композиции.

11. Способ по п.9, причем образованная композиция содержит бромид кальция в количестве от 45 до 55 вес.% в расчете на полный вес композиции.

12. Способ по п.9, причем образованная композиция содержит бромид цезия в количестве от 3,0 до 15 вес.% в расчете на полный вес композиции.

13. Способ по любому из пп.9-12, способ включает также установление значения pH в интервале от 4 до 8 путем добавления неорганического оксида и/или гидроксида и/или путем добавления кислоты.

14. Способ по любому из пп.9-13, в котором дополнительно проводят нагревание во время и/или после смешивания в любом порядке воды, бромида кальция и бромида цезия.

15. Способ по любому из пп.9-13, причем образованная композиция имеет истинную температуру кристаллизации не более чем $-9,4^{\circ}\text{C}$ (15°F).

16. Способ обработки скважины, причем указанный способ включает введение в скважину текучей среды, представляющей собой композицию по п.1.

17. Способ по п.16, в котором текучую среду применяют в качестве жидкости для заканчивания скважины, бурового раствора, пакерной жидкости или жидкости для подземного ремонта скважин.

18. Способ по п.16, в котором текучую среду применяют в качестве безглинистого раствора для заканчивания скважины.

19. Способ по п.16, в котором скважина соединена с пластом высокого давления.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2