

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091000** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.07.10

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

(22) Дата подачи заявки
2018.10.24

(54) **СТАБИЛИЗАЦИЯ И ПониЖЕНИЕ ИТК СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВУХВАЛЕНТНЫЙ ЙОДИД**

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

(72) Изобретатель:

(32) **2017.10.24**

Мак Артур Г., Фаулер Дрю А. (US)

(33) **US**

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

(74) Представитель:

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

Кубряков Б.Е. (BY)

(71) Заявитель:

ТЕТРА ТЕКНОЛОДЖИС, ИНК. (US)

(57) Композиция для применения в скважинной деятельности, включающая стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида, содержащий двухвалентную солевую систему, содержащую двухвалентный йодид; первичный стабилизатор йодида, который пригоден для удаления свободного йода, предотвращения образования свободного йода и сдерживания ИТК; и водный флюид, причем стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида имеет плотность, которая больше 11 фунт/гал (1,32 г/см³), причем стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида имеет ИТК, которая меньше или равняется 70°F (21°C).

202091000

A1

A1

202091000

СТАБИЛИЗАЦИЯ И ПониЖЕНИЕ ИТК СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВУХВАЛЕНТНЫЙ ЙОДИД

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Описаны композиции для применения в скважинных флюидах при скважинных операциях. Более конкретно, описаны композиции флюида с низкими температурами кристаллизации и высокими значениями плотности для применения в скважинных флюидах при скважинных операциях.

ОПИСАНИЕ УРОВНЯ ТЕХНИКИ

[0002] При применении в качестве флюида для вскрытия, солевые растворы могут кристаллизоваться, если они поддаются воздействию пониженных температур и/или повышенного давления. Ввиду того, что плотность солевого раствора становится больше стороны соли в эвтектической точке, как и истинная температура кристаллизации (ИТК) и температура кристаллизации под давлением (ТКПД), это может привести к закупорке в трубчатых элементах в скважине или в оборудовании на поверхности в случае кристаллизации флюида. Если происходит кристаллизация и твердое вещество отфильтровывается из солевого раствора, это приведет к понижению плотности флюида и может вызвать проблемы стабильности скважины или фонтан. Применение давления к двухвалентному солевому раствору при плотности выше эвтектической точки приведет к увеличению плотности, что, в свою очередь, может привести к кристаллизации. Для снижения ИТК и ТКПД могут применяться ингибиторы кристаллизации, однако это также может привести к понижению плотности солевого раствора.

[0003] Могут быть составлены солевые растворы бромида кальция со значениями плотности вплоть до 15,2 фунтов на галлон (фунт/гал) (1,82 г/см³). При глубоководных скважинных операциях при высокой температуре и высоком давлении (НТНР), как правило, используются значения плотности вплоть до 14,2 фунт/гал (1,7 г/см³). Соли цинка, такие как бромид цинка (ZnBr₂), могут быть использованы для увеличения плотности до

более чем 14,2 фунт/гал (1,7 г/см³), при этом поддерживая низкую температуру кристаллизации. Однако цинк является загрязнителем морской среды и может привести к проблемам на стадии переработки, если остаток цинка находится в нефти, которая была отправлена на нефтеперерабатывающий завод. Формиат цезия (CsCHO₂) может быть использован для увеличения плотности формиата калия до более чем 13,1 фунт/гал (1,57 г/см³) Формиат цезия является дорогим и доступен только в ограниченном количестве, что делает его нерентабельным для скважинных операций, которые требуют значительных объемов флюида.

РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0004] Описаны композиции флюида для применения в скважинных флюидах при скважинных операциях. Более конкретно, описаны композиции с низкими температурами кристаллизации и высокими значениями плотности для применения в скважинных флюидах при скважинных операциях.

[0005] В первом аспекте представлена композиция для применения в скважинной деятельности. Композиция включает стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида. Стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида, включает двухвалентную солевую систему, включающую двухвалентный йодид, первичный стабилизатор йодида, который пригоден для удаления свободного йода, предотвращения образования свободного йода и сдерживания ИТК, и водный флюид, причем стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида имеет плотность, которая больше 11 фунт/гал (1,32 г/см³), причем стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида имеет ИТК, которая меньше или равняется 70 град. F (21°C).

[0006] В некоторых аспектах двухвалентный йодид выбран из группы, состоящей из йодида кальция, йодида магния, йодида стронция и их комбинаций. В некоторых аспектах двухвалентный йодид присутствует в диапазоне от 1 вес. % до 70 вес. %, а также первичный стабилизатор йодида присутствует в диапазоне от 0,1 вес. % до 35 вес. % от стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида. В некоторых аспектах двухвалентная солевая система дополнительно включает дополнительный галид. В некоторых аспектах дополнительный галид выбран из группы, состоящей из двухвалентного галида, одновалентного галида и их комбинаций. В некоторых аспектах

дополнительный галид включает двухвалентный галид, выбранный из группы, состоящей из бромида кальция, хлорида кальция, бромида магния, хлорида магния, бромида стронция, хлорида стронция и их комбинаций. В некоторых аспектах дополнительный галид включает одновалентный галид, выбранный из группы, состоящей из бромида натрия, хлорида натрия, йодида натрия, бромида калия, хлорида калия, йодида калия, бромида лития, хлорида лития, йодида лития, бромида цезия, хлорида цезия, йодида цезия, бромида рубидия, хлорида рубидия, йодида рубидия и их комбинаций. В некоторых аспектах двухвалентный йодид присутствует в диапазоне от 1 вес. % до 70 вес. % от стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, дополнительный галид присутствует в диапазоне от 1 вес. % до 45 вес. %, а первичный стабилизатор йодида присутствует в диапазоне от 0,1 вес. % до 35 вес. % от стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида. В некоторых аспектах первичный стабилизатор йодида включает полиол с низким молекулярным весом. В некоторых аспектах полиол с низким молекулярным весом выбран из группы, состоящей из сорбита, глицерина, ксилитола, маннитола, диглицерина, полиэтиленгликоля с молекулярным весом меньше 1000 Да и их комбинаций. В некоторых аспектах стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида дополнительно включает вторичный стабилизатор йодида. В некоторых аспектах вторичный стабилизатор йодида выбран из группы, состоящей из аминов, аминоспиртов, гидросиламинов, гидразинов, эриторбиновой кислоты и производных солей-эриторбатов, аскорбиновой кислоты и производных солей-аскорбатов, лимонной кислоты и производных солей-цитратов и их комбинаций. В некоторых аспектах вторичный стабилизатор йодида присутствует в диапазоне от 0,001 % об/об до 5 % об/об.

[0007] Во втором аспекте представлен способ применения стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида в ходе скважинной деятельности, при этом способ включает этапы введения стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида в скважину и завершения скважинной деятельности.

[0008] В некоторых аспектах скважинная деятельность выбрана из группы, состоящей из бурения, бурения продуктивного пласта, работ по оборудованию, работ по подземному ремонту, внутрискважинных работ и в качестве пакерной жидкости.

[0009] В третьем аспекте представлен способ создания стабилизированного

двухвалентного солевого раствора йодида. Способ включает этапы добавления некоторого количества двухвалентной солевой системы в водный флюид, причем двухвалентная солевая система включает двухвалентный йодид, и добавления некоторого количества первичного стабилизатора йодида.

[0010] В некоторых аспектах способ дополнительно включает этап добавления некоторого количества вторичного стабилизатора йодида.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0011] Несмотря на то, что объем изобретения будет описан на нескольких вариантах реализации, следует понимать, что специалисту в данной области техники будет ясно, что множество примеров, вариаций и изменений устройства и способов, описанных в настоящем документе, входят в пределы объема и сущности изобретения. Следовательно, примеры вариантов реализации, описанные в настоящем документе, изложены без какого-либо упущения обобщенности и без наложения ограничения.

[0012] Композиции и способы, описанные в настоящем документе, направлены на солевые растворы, содержащие двухвалентный йодид, для применения в скважинных деятельности. Солевые растворы, содержащие двухвалентный йодид, стабилизируются, образуя стабилизированные двухвалентные солевые растворы йодида. По меньшей мере в одном варианте реализации, стабилизированные двухвалентные солевые растворы йодида представляют собой чистые солевые растворы.

[0013] Применение двухвалентного йодида в солевом растворе неэффективно ввиду того, что двухвалентный йодид является нестабильным в присутствии воздуха или углекислого газа. Солевые растворы могут получать углекислый газ и кислород (из воздуха) при откачивании или циркуляции солевых растворов. Кислород или углекислый газ может окислять ион йодида (I^-) до йода (I_2). Присутствие йода дает в результате солевой раствор оранжевого цвета и может привести к образованию кристаллов йода. Реакция иона йодида до йода может дать нежелательные побочные продукты, которые могут осаждаться и оказывать отрицательное воздействие на свойства солевого раствора и скважинные операции. Двухвалентные солевые раствора йодида, при отсутствии первичного стабилизатора йодида, могут в результате привести к разложению солевого раствора. Разложенные солевые растворы могут включать галогены, которые могут вступать в

реакцию со скважиной и могут быть коррозионными. Ввиду нестабильности и потенциала к разложению, двухвалентные йодида не подходят для применения в коммерческих вариантах применения скважины.

[0014] Предпочтительно, добавление первичного стабилизатора йодида дает композицию, которая демонстрирует возможность стабилизации двухвалентного солевого раствора йодида путем удаления свободного йода и защиты от дальнейшего окисления.

[0015] Предпочтительно, стабилизированные двухвалентные солевые растворы йодида, содержащие двухвалентный йодид и дополнительный галид, могут иметь значения плотности, которые больше чем у солевых растворов, содержащих только двухвалентный галид или одновалентный галид. Предпочтительно, композиции стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида являются более доступными для использования и менее токсичными по сравнению с соевыми растворами, содержащими бромид цинка. Предпочтительно, композиции стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида имеют более высокие значения плотности, повышенное сдерживание газовых гидратов, стабильность при повышенных температурах и пониженную ИТК по сравнению с двухвалентными соевыми растворами йодида без первичного стабилизатора йодида. Предпочтительно, стабилизированные двухвалентные солевые растворы йодида могут быть составлены так, чтобы обладать целевыми свойствами, желательными для скважинной деятельности, так что составы могут меняться в зависимости от плотности и ИТК, которые желательны для заданной скважинной деятельности или набора скважинных и рабочих условий.

[0016] «Двухвалентный йодид», используемый в настоящем документе, относится к соединению, содержащему ион щелочноземельного металла и ион йодида. Примеры двухвалентных йодидов могут включать в себя йодид кальция, йодид магния, йодид стронция и их комбинации.

[0017] «Дополнительный галид», используемый в настоящем документе, относится к двухвалентному галиду, одновалентному галиду и их комбинациям.

[0018] «Двухвалентный галид», используемый в настоящем документе, относится к соединению соли, содержащему ион щелочноземельного металла и галида, отличный от йода. Примеры двухвалентных галидов могут включать в себя бромид кальция, хлорид

кальция, бромид магния, хлорид магния, бромид стронция, хлорид стронция и их комбинации.

[0019] «Одновалентный галид», используемый в настоящем документе, относится к соединению соли, содержащему ион щелочного металла и ион галида. Примеры одновалентных галидов могут включать в себя бромид натрия, хлорид натрия, йодид натрия, бромид калия, хлорид калия, йодид калия, бромид лития, хлорид лития, йодид лития, бромид цезия, хлорид цезия, йодид цезия, бромид рубидия, хлорид рубидия, йодид рубидия и их комбинации.

[0020] «Первичный стабилизатор йодида», используемый в настоящем документе, относится к соединению, которое может удалять свободный йод и предотвращать образование свободного йода, при этом также понижая ИТК.

[0021] «Вторичный стабилизатор йодида», используемый в настоящем документе, относится к соединению, которое может поглощать свободный кислород или углекислый газ, присутствующий в солевом растворе, для предотвращения дальнейшего окисления йодида до йода и может вступать в реакцию с йодом для получения йодида и стабилизации солевого раствора. Предпочтительно, вторичные стабилизаторы йодида также могут стабилизировать первичный стабилизатор йодида.

[0022] «Полиолы с низким молекулярным весом», используемые в настоящем документе, означают полиолы с молекулярным весом, который меньше 1000 дальтон (Да).

[0023] «Истинная температура кристаллизации» или «ИТК», используемая в настоящем документе, относится к температуре, при которой в солевом растворе образуются кристаллы при заданной плотности солевого раствора. Истинная температура кристаллизации определяется как температура, соответствующая максимальной температуре, достигаемой после минимума переохлаждения. На графике температура в ходе цикла охлаждения ИТК является максимальной температурой, достигаемой после минимума переохлаждения или точки перегиба в случаях отсутствия переохлаждения. При отсутствии переохлаждения, ИТК будет равняться температуре появления первого кристалла (ППК). ИТК представляет собой измеренную температуру кристаллизации, наиболее близкую к температуре, при которой солевой раствор будет естественным образом кристаллизоваться в насосах, трактах, фильтрационных блоках и емкостях. Это

дополнительно описано в API Recommended Practice 13J, *Testing of Heavy Brines*, 5th Ed. October 2014. В качестве примера, в двухвалентном солевом растворе, содержащем только двухвалентную соль и воду, по мере изменения плотности солевого раствора, изменяется ИТК.

[0024] «Сдерживание ИТК», используемое в настоящем документе, относится к пониженной ИТК по сравнению с соевым раствором, который не включает первичный стабилизатор йодида.

[0025] «Чистый солевой раствор», используемый в настоящем документе, относится к жидкому солевому раствору без твердых веществ, в котором могут растворяться соли и в котором они полностью растворяются. Предпочтительно, чистые солевые растворы обладают плотностями, достаточными для поддержания контроля скважины, при этом минимизируя потенциальное повреждение зоны добычи скважины, которое может возникнуть вследствие нерастворенных твердых веществ.

[0026] «Водный флюид», используемый в настоящем документе, относится к флюиду, содержащему воду, который может быть применен в скважинной деятельности. Примеры водного флюида могут включать в себя воду, солевой раствор, буровые флюиды на основе воды и их комбинации.

[0027] «Солевой раствор», используемый в настоящем документе, относится к жидкому флюиду, содержащему воду и растворимые соли.

[0028] Стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида может содержать двухвалентную солевую систему, первичный стабилизатор йодида и водный флюид. По меньшей мере в одном варианте реализации стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида может содержать двухвалентную солевую систему, первичный стабилизатор йодида, водный флюид и вторичный стабилизатор йодида.

[0029] Двухвалентная солевая система может содержать отдельно двухвалентный йодид или двухвалентный йодид в комбинации с дополнительным галидом. По меньшей мере в одном варианте реализации, в котором двухвалентная солевая система содержит только двухвалентный йодид, стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида может содержать двухвалентный йодид, первичный стабилизатор йодида и водный флюид. По

меньшей мере в одном варианте реализации, в котором двухвалентная солевая система содержит комбинацию двухвалентного йодида и дополнительного галида, стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида может содержать двухвалентный йодид, дополнительный галид, первичный стабилизатор йодида и водный флюид. По меньшей мере в одном варианте реализации стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида может содержать двухвалентный йодид, дополнительный галид, первичный стабилизатор йодида, водный флюид и вторичный стабилизатор йодида.

[0030] Примеры первичного стабилизатора йодида могут включать в себя полиолы с низким молекулярным весом. Примеры полиолов с низким молекулярным весом могут включать в себя сорбит, глицерин, ксилитол, маннитол, диглицерин, полиэтиленгликоль с молекулярным весом меньше 1000 Да и их комбинации.

[0031] Примеры вторичного стабилизатора йодида могут включать в себя амины, аминокспирты, гидроксилламины, гидразины, эриторбиновую кислоту и производные солей-эриторбатов, аскорбиновую кислоту и производные солей-аскорбатов, лимонную кислоту и производные солей-цитратов и их комбинаций. Примеры аминов включают в себя этилендиамин (EDA), диэтилентриамин (DETA), триэтилтетрамин (TETA), тетраэтиленпентамин (TEPA), пентаэтиленгексамин (PEHA), аминоэтилпиперазин (AEP), гексаэтиленгептамин (HEHA), пиперазин, метоксипропиламин (MOPA), морфолин, n-аминопропилморфолин (APM) и их комбинации. Примеры аминокспиртов включают в себя моноэтаноламин (MEA), диэтаноламин (DEA), триэтаноламин (TEA), диэтиламиноэтанол (DEAE), диметилэтанолламин (DMEA), N-[3-аминопропил]диэтаноламин, аминоэтилэтанолламин (AEEA), 4-[2-гидроксиэтил]морфолин, дигликольламин и их комбинации. Примеры гидроксилламинов включают в себя диэтилгидроксилламин (DEHA), диметилгидроксилламин (DMHA), гидроксилламин и их комбинации. Примеры производных солей-эриторбатов включают в себя эриторбат натрия. Примеры производных солей-аскорбатов включают в себя аскорбат натрия, аскорбат калия, аскорбат магния, аскорбат кальция и их комбинации. Примеры производных солей-цитратов включают в себя цитрат моно-, ди- и тринатрия, цитрат моно-, ди- и трикалия, цитрат моно-, ди- и тримагния, цитрат моно-, ди- и трикальция и их комбинации. По меньшей мере в одном варианте реализации вторичный стабилизатор йодида представляет собой MEA. По меньшей мере в одном варианте реализации вторичный стабилизатор йодида может включать MEA, AEEA, DEHA

и их комбинации.

[0032] В варианте реализации стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, в котором двухвалентная солевая система содержит только двухвалентный йодид, этот двухвалентный йодид может присутствовать в диапазоне от 1 процента по весу (вес. %) до 70 вес. % стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида и, в качестве альтернативы, от 5 вес. % до 65 вес. % стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида. В варианте реализации стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, в котором двухвалентная солевая система содержит только двухвалентный йодид, первичный стабилизатор йодида может присутствовать в диапазоне от 0,1 вес. % до 35 вес. % стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, в качестве альтернативы, от 1 вес. % до 30 вес. % стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, и, в качестве альтернативы, от 2 вес. % до 25 вес. % стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида. В варианте реализации стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, в котором двухвалентная солевая система содержит только двухвалентный йодид, вторичный стабилизатор йодида может присутствовать в количестве от 0,001 процента объема к объему (об/об %) до 5 об/об %.

[0033] В варианте реализации стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, в котором двухвалентная солевая система содержит двухвалентный йодид и дополнительный галид, при этом двухвалентный йодид может присутствовать в диапазоне от 1 вес. % до 70 вес. % стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида. В варианте реализации стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, в котором двухвалентная солевая система содержит двухвалентный йодид и дополнительный галид, дополнительный галид может присутствовать в диапазоне от 1 вес. % до 45 вес. % стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида. В варианте реализации стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, в котором двухвалентная солевая система содержит двухвалентный йодид и двухвалентный галид, первичный стабилизатор йодида может присутствовать в диапазоне от 0,1 вес. % до 35 вес. %. В варианте реализации стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, в котором двухвалентная солевая система содержит двухвалентный йодид и двухвалентный галид, вторичный стабилизатор йодида может присутствовать в количестве

от 0,001 процента объема к объему (об/об %) до 5 об/об %.

[0034] Стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида представляет собой водную смесь, так что остальная часть стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида содержит водный флюид. По меньшей мере в одном варианте реализации водный флюид представляет собой воду. По меньшей мере в одном варианте реализации водный флюид представляет собой солевой раствор.

[0035] Плотность стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида может составлять по меньшей мере 11 фунт/гал (1,32 г/см³) и, в качестве альтернативы, от 11 фунт/гал до 17,5 фунт/гал, (от 1,32 г/см³ до 2,1 г/см³) и, в качестве альтернативы, от 14,2 фунт/гал до 17,5 фунт/гал (от 1,7 г/см³ до 2,1 г/см³).

[0036] ИТК стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида может быть меньше или равной 70 градусам Фаренгейта (град. F) (21°C).

[0037] Стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида может быть приготовлен путем смешивания двухвалентной солевой системы и водного флюида в таких количествах, чтобы достигнуть желаемую плотность. На втором этапе может быть смешан первичный стабилизатор йодида. По меньшей мере в одном варианте реализации на третьем этапе добавляют дополнительные добавки. Стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида может быть приготовлен в месте расположения скважины, или же он может быть приготовлен за пределами места расположения скважины и доставлен в заранее подготовленном виде к месту расположения скважины. По меньшей мере в одном варианте реализации, если стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида готовят в месте расположения скважины, дополнительные количества соединений могут быть добавлены после исходного приготовления стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида. По меньшей мере в одном варианте реализации, если стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида готовят за пределами места расположения скважины, дополнительные количества соединений могут быть добавлены после доставки к месту расположения скважины для регулировки свойств, если это необходимо.

[0038] Стабилизированные двухвалентные солевые растворы йодида, описанные в настоящем документе, могут быть применены в любой скважинной деятельности в ходе фаз бурения и оборудования скважины для добычи нефти и газа, для которой необходим флюид

на основе солевого раствора. Скважинные деятельности могут включать в себя бурение, бурение продуктивного пласта, работы по оборудованию, работы по подземному ремонту, внутрискважинные работы и пакерную жидкость.

[0039] В стабилизированном двухвалентном солевом растворе йодида отсутствуют соединения цинка, в том числе бромид цинка ($ZnBr_2$), так что стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида не содержит соединений цинка. В стабилизированном двухвалентном солевом растворе йодида отсутствует формиат цезия, так что стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида не содержит формиат цезия. В стабилизированном двухвалентном солевом растворе йодида отсутствуют соли-нитраты земельных металлов, так что стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида не содержит соли-нитраты земельных металлов.

[0040] Примеры

[0041] Для каждого из примеров были разработаны образцы на основе матричного подхода, направленного на плотность и ИТК. В матричном подходе была разработана матрица для проведения испытаний на основе изменения количества используемой двухвалентной соли йодида, и проводили измерения свойств. Затем была разработана матрица большего размера, а образцы составляли из этой матрицы большего размера для удовлетворения заранее определенным спецификациям.

[0042] **Пример 1.** В Примере 1 анализировали свойства солевых растворов с двухвалентной солевой системой, содержащей бромид кальция и йодид кальция. Измерения плотности, ИТК и рН проводили перед испытанием стабильности. Образец 1 был образцом сравнения, содержащим только бромид кальция. Испытание стабильности проводили путем выдерживания образцов при комнатной температуре (70 град. F (21°C)). в течение двух месяцев. «Значение рН, чистое», используемое в Таблице 1, относится к значению рН неразбавленного солевого раствора, измеренному при отсутствии каких-либо добавок.

[0043] Таблица 1. Свойства двухвалентных солевых растворов йодида/бромид

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

[0044] Данные, представленные в Таблице 1, демонстрируют, что использование двухвалентной солевой системы в солевом растворе, который содержит йодид кальция и бромид кальция, в результате дает повышенную плотность солевого раствора и пониженную ИТК по сравнению с солевым раствором, содержащим только бромид кальция. Переход цвета у образцов 2-6 позволяет предположить, что йодид был окислен до образования I₂. В результате окисления, образцы 2-6 содержат йодид кальция, бромид кальция и I₂.

[0045] **Пример 2.** В Примере 2 анализировали свойства солевых растворов с двухвалентной солевой системой, содержащей йодид кальция. Измерения плотности, ИТК и рН проводили перед испытанием стабильности. Испытание стабильности проводили путем выдерживания образцов при комнатной температуре (70 град. F ((21°C)) в течение двух месяцев.

[0046] Таблица 2. Свойства двухвалентных солевых растворов йодида

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

*<- означает меньше или равно

[0047] Как показано в Таблице 2, использование двухвалентной солевой системы в солевом растворе, который содержит только йодид кальция, может давать солевые растворы высокой плотности с низкими значениями ИТК. Переход цвета у образцов демонстрирует, что йодид был окислен до образования I₂. В результате окисления, образцы содержат йодид кальция и I₂.

[0048] **Пример 3.** В Примере 3 сравнивали стабилизированные двухвалентные солевые растворы йодида, содержащие только бромид кальция и глицерин. Первичным стабилизатором йодида в Примере 3 был глицерин. Измерения плотности, ИТК и pH проводили перед испытанием стабильности. Испытание стабильности проводили путем выдерживания образцов при комнатной температуре (70 град. F (21°C)) в течение двух месяцев.

[0049] Таблица 3. Сравнение стабилизированных двухвалентных солевых растворов йодида с солевыми растворами бромида кальция

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

[0050] Данные, представленные в Таблице 3, показывают, что стабилизированные двухвалентные солевые растворы йодида имеют повышенные значения плотности, пониженную ИТК и стабилизацию ионов двухвалентного йодида. Добавление глицерина в двухвалентные солевые растворы йодида снижало или предотвращало окисление ионов йодида для выработки I_2 , что можно увидеть ввиду того, что образцы были бесцветными как в исходное время, так и после испытания стабильности. Сравнение образца 1 с образцом 2, Образца 3 с Образцом 4, Образца 6 с Образцом 7 и Образца 8 с Образцом 9 показывает двухвалентные солевые растворы со схожим значением плотности, однако образцы, содержащие йодид кальция, имеют пониженную ИТК по сравнению с образцами, содержащими только бромид кальция. Образец 5 иллюстрирует способность достигать более высоких значений плотности в отличие от солевых растворов, содержащих только бромид кальция, при этом по-прежнему имея ИТК, которая приемлема для условий процесса.

[0051] **Пример 4.** В Примере 4 анализировали использование сорбита в качестве первичного стабилизатора йодида. Измерения плотности, ИТК и pH проводили перед испытанием стабильности и после него. Испытание стабильности проводили путем выдерживания образцов при комнатной температуре (70 град. F (21°C)) в течение двух месяцев.

[0052] **Таблица 4. Свойства двухвалентных солевых растворов йодида**

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

Образец 3	55,1	41,4	3,5	16,33 1,96	< -50 <-45,6	бесцветный	Прозрачный бледно- оранжевый
-----------	------	------	-----	---------------	-----------------	------------	------------------------------------

[0053] Данные, представленные в Таблице 4, показывают, что сорбит может стабилизировать ионы двухвалентного йодида.

[0054] **Пример 5.** В Примере 5 испытывали стабильность двухвалентных солевых растворов йодида при повышенных температурах. В Таблице 5 Образец 1 представлял собой стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида, содержащий 37,9 вес. % CaBr_2 , 19 вес. % CaI_2 , 38,3 вес. % воды, 4,7 вес. % глицерина и 0,30 % об/об МЕА. В Таблице 6 Образец 2 представлял собой стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида, содержащий 46,7 вес. % CaI_2 , 29,3 вес. % воды, 24 вес. % глицерина и 0,30 % об/об МЕА. В Таблице 6 Образец 3 представлял собой стабилизированный двухвалентный солевой раствор, содержащий 46,7 вес. % CaI_2 , 29,3 вес. % воды и 24 вес. % глицерина. Для испытания термальной стабильности, каждый образец подвергали старению при 275 град. F (135°C) в течение 7 суток в термальных ячейках для старения под высоким давлением с давлением азота 300 фунт/кв. дюйм (2,07 МПа).

[0055] **Таблица 5. Термальная стабильность Образца 1 при 275 град. F (135°C) в течение 7 суток.**

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

[0056] **Таблица 6. Термальная стабильность Образцов 2 и 3 при 275 град. F (135°C) в течение 7 суток.**

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

[0057] Результаты, представленные в Таблице 5, показывают, что имеет место незначительное влияние на ИТК образца после воздействия повышенными температурами. Это предполагает то, что стабилизированные двухвалентные солевые растворы йодида могут быть подвержены воздействию повышенной температуре на забое статистически в течение длительных периодов времени без негативных последствий для производительности стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида. Результаты, представленные в Таблице 6, показывают, что компоненты флюида не разлагаются при воздействии повышенных температур. В Таблице 6 также проиллюстрировано, что добавление МЕА способствует поддержанию более высокого значения pH и меньшему падению значения pH в ходе процесса старения. Это предполагает, что добавление МЕА в стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида улучшает защиту от коррозии и стабильность.

[0058] Несмотря на то, что представленные варианты реализации были подробно описаны, следует понимать, что в них могут быть сделаны различные изменения, замены и модификации без выхода за рамки сущности и объема изобретения. Следовательно, объем должен определяться представленной далее формулой изобретения и ее подходящими законными эквивалентами.

[0059] Грамматические формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если контекстом явным образом не предусмотрено иное.

[0060] Необязательный или необязательно означает, что описанное далее событие или обстоятельства могут иметь место или могут не иметь место. В описание включены случаи, когда событие или обстоятельство имеет место, и случаи, когда оно не имеет место.

[0061] Диапазоны могут быть выражены в настоящем документе как от примерно одного конкретного значения и/или до примерно другого конкретного значения. Когда такой диапазон выражен, следует понимать, что в другом варианте реализации предусмотрен диапазон от одного конкретного значения и/или до другого конкретного значения вместе со всеми комбинациями в пределах указанного диапазона.

[0062] Предполагается, что каждое из слов «содержит», «имеет» и «включает», а также всех их грамматических вариаций, используемых в настоящем документе и в прилагаемой формуле изобретения, имеет открытое, неограничивающее значение, которое не исключает наличия дополнительных элементов или этапов.

[0063] Следует понимать, что простое использование термина «первичный» и «вторичный» не требует наличия какого-либо «третичного» или «третьего» компонента, хотя это может предполагаться в объеме вариантов реализации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для применения в скважинной деятельности, содержащая:
стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида, содержащий:
двухвалентную солевую систему, содержащую двухвалентный йодид;
первичный стабилизатор йодида, пригодный для удаления свободного йода, предотвращения образования свободного йода и сдерживания ИТК; и
водный флюид,
отличающаяся тем, что
стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида имеет плотность, которая больше 11 фунт/гал (1,32 г/см³), и
причем стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида имеет ИТК, которая меньше или равняется 70 град. F (21°C).
2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что двухвалентный йодид выбран из группы, состоящей из йодида кальция, йодида магния, йодида стронция и их комбинаций.
3. Композиция по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что двухвалентный йодид присутствует в диапазоне от 1 вес. % до 70 вес. %, а также первичный стабилизатор йодида присутствует в диапазоне от 0,1 вес. % до 35 вес. % от стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида.
4. Композиция по любому из пп. 1-3, отличающаяся тем, что двухвалентная солевая система дополнительно содержит дополнительный галид.
5. Композиция по п. 4, отличающаяся тем, что дополнительный галид выбран из группы, состоящей из двухвалентного галида, одновалентного галида и их комбинаций.
6. Композиция по п. 4, отличающаяся тем, что дополнительный галид содержит двухвалентный галид, выбранный из группы, состоящей из бромида кальция, хлорида кальция, бромида магния, хлорида магния, бромида стронция, хлорида стронция и их комбинаций.

7. Композиция по п. 4, отличающаяся тем, что дополнительный галид содержит одновалентный галид, выбранный из группы, состоящей из бромид натрия, хлорида натрия, йодида натрия, бромида калия, хлорида калия, йодида калия, бромида лития, хлорида лития, йодида лития, бромида цезия, хлорида цезия, йодида цезия, бромида рубидия, хлорида рубидия, йодида рубидия и их комбинаций.

8. Композиция по п. 4, отличающаяся тем, что двухвалентный йодид присутствует в диапазоне от 1 вес. % до 70 вес. % от стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, а также дополнительный галид присутствует в диапазоне от 1 вес. % до 45 вес. %, а также первичный стабилизатор йодида присутствует в диапазоне от 0,1 вес. % до 35 вес. % от стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида.

9. Композиция по любому из пп. 1-8, отличающаяся тем, что первичный стабилизатор йодида содержит полиол с низким молекулярным весом.

10. Композиция по п. 9, отличающаяся тем, что полиол с низким молекулярным весом выбран из группы, состоящей из сорбита, глицерина, ксилитола, маннитола, диглицерина, полиэтиленгликоля с молекулярным весом меньше 1000 Да и их комбинаций.

11. Композиция по любому из пп. 1-10, отличающаяся тем, что стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида дополнительно содержит вторичный стабилизатор йодида.

12. Композиция по п. 11, отличающаяся тем, что вторичный стабилизатор йодида выбран из группы, состоящей из аминов, аминспиртов, гидроксиламинов, гидразинов, эриторбиновой кислоты и производных солей-эриторбатов, аскорбиновой кислоты и производных солей-аскорбатов, лимонной кислоты и производных солей-цитратов и их комбинаций.

13. Композиция по п. 11, отличающаяся тем, что вторичный стабилизатор йодида присутствует в диапазоне от 0,001 % об/об до 5 % об/об.

14. Способ применения стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида в ходе скважинной деятельности, включающий этапы, на которых:

вводят стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида в скважину, при этом стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида содержит:

двухвалентную солевую систему, содержащую двухвалентный йодид;
первичный стабилизатор йодида, пригодный для удаления свободного йода,
предотвращения образования свободного йода и сдерживания ИТК; и
водный флюид;
завершают скважинную деятельность.

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что скважинная деятельность выбрана из группы, состоящей из бурения, бурения продуктивного пласта, работ по оборудованию, работ по подземному ремонту, внутрискважинных работ и в качестве пакерной жидкости.

16. Способ по п. 14 или п. 15, отличающаяся тем, что двухвалентная солевая система дополнительно содержит дополнительный галид.

17. Способ по любому из пп. 14-16, отличающаяся тем, что стабилизированный двухвалентный солевой раствор йодида дополнительно содержит вторичный стабилизатор йодида.

18. Способ создания стабилизированного двухвалентного солевого раствора йодида, включающий этапы, на которых:

добавляют некоторое количество двухвалентной солевой системы в водный флюид, при этом двухвалентная солевая система содержит двухвалентный йодид; и

добавляют некоторое количество первичного стабилизатора йодида.

19. Способ по п. 18, отличающийся тем, что двухвалентная солевая система дополнительно содержит дополнительный галид.

20. Способ по п. 18 или п. 19, отличающийся тем, что он дополнительно включает этап добавления некоторого количества вторичного стабилизатора йодида.