

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202091001 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2020.07.10

(51) Int. Cl. C09K 8/03 (2006.01)  
C01D 3/12 (2006.01)  
C01D 15/04 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2018.10.24

(54) СТАБИЛИЗАЦИЯ И ПОНИЖЕНИЕ ИТК СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
ОДНОВАЛЕНТНЫЕ ЙОДИДЫ

(31) 15/791,872

(32) 2017.10.24

(33) US

(86) PCT/US2018/057202

(87) WO 2019/084076 2019.05.02

(71) Заявитель:

ТЕТРА ТЕКНОЛОДЖИС, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:

Мак Артур Г., Фаулер Дрю А. (US)

(74) Представитель:

Кубряков Б.Е. (BY)

(57) Композиция для применения в скважинной деятельности, включающая стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида, содержащий одновалентную солевую систему, содержащую одновалентный йодид; первичный стабилизатор йодида, который пригоден для удаления свободного йода, предотвращения образования свободного йода и сдерживания ИТК; и водный флюид, причем стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида имеет плотность, которая больше 10 фунт/гал (1,2 г/см<sup>3</sup>), причем стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида имеет ИТК, которая меньше или равняется 70°F (21°C).

A1

202091001

202091001

A1

# **СТАБИЛИЗАЦИЯ И ПОНИЖЕНИЕ ИТК СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОДНОВАЛЕНТНЫЕ ЙОДИДЫ**

## **ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

### **ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ**

[0001] Описаны композиции 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.

### **ОПИСАНИЕ УРОВНЯ ТЕХНИКИ**

[0002] Соли одновалентных галидов часто применяются в качестве недорогого варианта флюидов низкой плотности при нефтегазопроисловых работах. Большинство галидных флюидов для вскрытия основаны на хлоридах, бромидах или смесях этих двух компонентов. Бромиды предпочтительны по сравнению с хлоридами, поскольку они, как правило, обеспечивают более высокие плотности и низкие скорости коррозии. В настоящее время, для достижения плотности больше 12,5 фунтов на галлон (фунт/гал) (1,5 г/см<sup>3</sup>) необходимо применение формиатных солевых растворов, а для значения больше 13,1 фунт/гал (1,57 г/см<sup>3</sup>) - формиата цезия. Как правило, солевые растворы повышенной плотности необходимы для глубоководных работ. Несмотря на то, что формиатные солевые растворы могут быть несовместимы с добавками, которые традиционно используются в галидных солевых растворах, наиболее сдерживающим фактором в отношении применения формиата цезия является ограниченное количество и, следовательно, высокие затраты, связанные с этими флюидами. Таким образом, желательным является повышение плотности солевых растворов на основе одновалентных галидов, которые были бы стабильными и имели низкие температуры кристаллизации.

[0003] 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 одновалентному солевому раствору при плотности выше эвтектической точки приведет к увеличению плотности, что, в свою очередь, может привести к кристаллизации. Таким образом, желательным является снижение ИТК флюида при заданной плотности.

[0004] Для снижения ИТК и ТКПД могут применяться ингибиторы кристаллизации, однако это также может привести к понижению плотности солевого раствора. Соли цинка, такие как бромид цинка ( $\text{ZnBr}_2$ ), могут быть использованы для увеличения плотности до чем 14,2 фунт/гал ( $1,7 \text{ г/см}^3$ ), при этом поддерживая низкую истинную 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.

[0005] ИТК в традиционных системах солевых растворов может быть понижена посредством ингибиторов кристаллизации, таких как метанол и этиленгликоль, однако они также могут существенно снизить плотность солевого раствора (делая его непригодным для исходной цели), что требует добавления большего количества твердой соли для возврата плотности солевого раствора к рабочей плотности. В большинстве случаев достаточное количество соли не может быть добавлено для достижения рабочей плотности и необходимой температуры кристаллизации без добавления утяжеляющих добавок, таких как бромид цинка.

## **РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0006] Описаны композиции 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.

[0007] В первом аспекте представлена композиция для применения в скважинной деятельности. Композиция включает стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида, который включает одновалентную солевую систему, которая включает одновалентный йодид, первичный стабилизатор йодида, который пригоден для удаления

свободного йода, предотвращения образования свободного йода и сдерживания ИТК, и водный флюид, причем стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида имеет плотность, которая больше 10 фунт/гал ( $1,2 \text{ г/см}^3$ ), и ИТК, которая меньше или равняется 70 град. F ( $21^\circ\text{C}$ ).

[0008] В некоторых аспектах одновалентный йодид выбран из группы, состоящей из йодида лития, йодида натрия, йодида калия, йодида цезия, йодида рубидия и их комбинаций. В некоторых аспектах первичный стабилизатор йодида представляет собой 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 одновалентный 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 одновалентного солевого раствора йодида. В некоторых аспектах одновалентная 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 одновалентный галид, выбранный из группы, состоящей из бромида лития, хлорида лития, бромида натрия, хлорида натрия, бромида калия, хлорида калия, бромида цезия, хлорида цезия, бромида рубидия, хлорида рубидия и их комбинаций. В некоторых аспектах дополнительный галид включает двухвалентный галид, выбранный из группы, состоящей из бромида кальция, хлорида кальция, йодида кальция, бромида магния, хлорида магния, йодида магния, бромида стронция, хлорида стронция, йодида стронция и их комбинаций. В некоторых аспектах одновалентный йодид присутствует в диапазоне от 1 вес. % до 70 вес. % от стабилизированного одновалентного 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 одновалентного солевого раствора йодида. В некоторых аспектах стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида дополнительно включает вторичный стабилизатор йодида. В некоторых аспектах вторичный стабилизатор йодида выбран из группы, состоящей из аминов, аминокспиртов, гидроксиламинов, 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 количестве от 0,001 % об/об до 5 % об/об.

[0009] Во втором аспекте представлен способ применения стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида в ходе скважинной деятельности. Способ включает этапы введения стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида в скважину, при этом стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида включает одновалентную солевую систему, которая включает одновалентный йодид, первичный стабилизатор йодида, который пригоден для удаления свободного йода, предотвращения образования свободного йода и сдерживания ИТК, и водный флюид, а также завершения скважинной деятельности.

[0010] В некоторых аспектах скважинная деятельность выбрана из группы, состоящей из бурения, бурения продуктивного пласта, работ по оборудованию, работ по подземному ремонту, внутрискважинных работ или в качестве пакерной жидкости.

[0011] В третьем аспекте представлен способ создания стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида. Способ включает этапы добавления некоторого количества одновалентной солевой системы в водный флюид, причем одновалентная солевая система включает одновалентный йодид, и добавления некоторого количества первичного стабилизатора йодида в водный флюид.

[0012] В некоторых аспектах способ дополнительно включает этап добавления некоторого количества вторичного стабилизатора йодида в стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида.

## **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0013] 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.

[0014] Композиции и способы, описанные в настоящем документе, направлены на одновалентные солевые растворы, содержащие йодид, которые являются стабилизированными. Композиции и способы, описанные в настоящем документе, направлены на стабилизированные одновалентные солевые растворы йодида для применения в скважинных деятельности. По меньшей мере в одном варианте реализации

стабилизированные одновалентные солевые растворы йодида представляют собой чистые солевые растворы.

[0015] Одновалентные йодиды могут достигать большую плотность и большую растворимость по сравнению с другими одновалентными галидами, как показано в Таблице 1.

[0016] Таблица 1. Растворимость одновалентных галидов

| Соль одновалентного галида | Растворимость в граммах на 100 миллилитров при 0 градусах Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>1</sup> | Плотность безводной соли одновалентного галида, граммы на кубический сантиметр ( $\text{г/см}^3$ ) <sup>1</sup> |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Хлорид лития (LiCl)        | 69,2                                                                                                  | 2,07                                                                                                            |
| Бромид лития (LiBr)        | 143                                                                                                   | 3,46                                                                                                            |
| Йодид лития (LiI)          | 151                                                                                                   | 4,08                                                                                                            |
| Хлорид натрия (NaCl)       | 35,6                                                                                                  | 2,16                                                                                                            |
| Бромид натрия (NaBr)       | 80,2                                                                                                  | 3,21                                                                                                            |
| Йодид натрия (NaI)         | 159                                                                                                   | 3,67                                                                                                            |
| Хлорид калия (KCl)         | 28                                                                                                    | 1,98                                                                                                            |
| Бромид калия (KBr)         | 53,6                                                                                                  | 2,74                                                                                                            |
| Йодид калия (KI)           | 128                                                                                                   | 3,12                                                                                                            |

<sup>1</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility\\_table](https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table)

[0017] Однако одновалентные солевые растворы йодида могут быть нестабильными и стремиться к образованию свободного йода при воздействии на них кислорода или углекислого газа. Солевые растворы могут получать углекислый газ и кислород из воздуха при откачивании и циркуляции. Кислород или углекислый газ может окислять ион йодида ( $\text{I}^-$ ) до йода ( $\text{I}_2$ ). Присутствие йода дает в результате солевой раствор оранжевого цвета и в конечном итоге может привести к образованию кристаллов йода. Реакция иона йодида до йода может дать нежелательные побочные продукты, которые могут оказывать отрицательное воздействие на свойства солевого раствора и скважинные операции. Одновалентные 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 этой нестабильности, одновалентные солевые растворы йодида не использовались в сфере коммерческой скважинной деятельности. Предпочтительно, добавление первичного стабилизатора йодида, описанного в настоящем документе, демонстрирует возможность стабилизации одновалентных йодидов в солевом растворе путем удаления свободного йода и защиты от дальнейшего окисления.

[0018] Предпочтительно, композиции стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида имеют плотности больше 10 фунт/гал ( $1,2 \text{ г/см}^3$ ), повышенное сдерживание газовых гидратов, стабильность при повышенных температурах и ИТК, которая меньше или равняется 70 градусам Фаренгейта (град. F) ( $21^\circ\text{C}$ ). Предпочтительно, композиции стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида могут иметь плотности, которые равняются или больше чем у двухвалентных солевых растворов или формиатных солевых растворов, что делает стабилизированные одновалентные солевые растворы йодида заменителями двухвалентных солевых растворов и формиатных солевых растворов. Замена двухвалентных солевых растворов стабилизированными одновалентными солевыми растворами йодида является преимущественной, поскольку одновалентные солевые растворы склонны обладать меньшим количеством проблем совместимости с другими скважинными флюидами, могут вызывать меньшую коррозию и могут вызывать меньшее повреждение пласта, окружающего секцию выработки углеводорода в скважине. 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.

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

[0020] «Дополнительный галид», используемый в настоящем документе, относится к одновалентному галиду, двухвалентному галиду и их комбинациям.

[0021] «Одновалентный галид», используемый в настоящем документе, относится к

соединению соли, содержащему ион щелочного металла и ион галида, отличный от йодида. Примеры одновалентных галидов могут включать в себя бромид лития, хлорид лития, бромид натрия, хлорид натрия, бромид калия, хлорид калия, бромид цезия, хлорид цезия, бромид рубидия, хлорид рубидия и их комбинации.

[0022] «Двухвалентный галид», используемый в настоящем документе, относится к соединению соли, содержащему ион щелочноземельного металла и ион галида. Примеры двухвалентных галидов могут включать в себя бромид кальция, хлорид кальция, йодид кальция, бромид магния, хлорид магния, йодид магния, бромид стронция, хлорид стронция, йодид стронция и их комбинации.

[0023] «Первичный стабилизатор йодида», используемый в настоящем документе, относится к соединению, которое может удалять свободный йод, предотвращать образование свободного йода, при этом также понижая ИТК.

[0024] «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 одновалентном солевом растворе, содержащем только одновалентную соль и воду, по мере изменения плотности солевого раствора, изменяется ИТК.

[0025] «Чистый солевой раствор», используемый в настоящем документе, относится к свободному от твердых веществ жидкому солевому раствору, в котором соли полностью растворены, а твердые вещества, такие как утяжеляющие материалы, материалы для борьбы с поглощением и загустители, не добавлены. 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] «Полиолы с низким молекулярным весом», используемые в настоящем документе, означают полиолы с молекулярным весом, который меньше 1000 дальтон (Да).

[0027] «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, вторичный стабилизатор йодида также может стабилизировать первичный стабилизатор йодида.

[0028] «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.

[0029] Стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида может содержать одновалентную солевую систему, первичный стабилизатор йодида и водный флюид. По меньшей мере в одном варианте реализации стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида может содержать одновалентную солевую систему, первичный стабилизатор йодида, водный флюид и вторичный стабилизатор йодида.

[0030] Одновалентная солевая система может содержать отдельно одновалентный йодид или одновалентный йодид в комбинации с дополнительным галидом. По меньшей мере в одном варианте реализации, в котором одновалентная солевая система содержит только одновалентный йодид, стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида может содержать одновалентный йодид, первичный стабилизатор йодида и водный флюид. По меньшей мере в одном варианте реализации, в котором одновалентная солевая система содержит комбинацию одновалентного йодида и дополнительного галида, стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида может содержать одновалентный йодид, дополнительный галид, первичный стабилизатор йодида и водный флюид. По меньшей мере в одном варианте реализации стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида может содержать одновалентный йодид, дополнительный галид, первичный стабилизатор йодида, водный флюид и вторичный стабилизатор йодида.

[0031] Примеры первичного стабилизатора йодида могут включать в себя полиолы с низким молекулярным весом. Примеры полиолов с низким молекулярным весом включают в себя сорбит, глицерин, ксилитол, маннитол, диглицерин, полиэтиленгликоль с молекулярным весом меньше 1000 Да и их комбинации.

[0032] 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), триэтилететрамин (ТЕТА), тетраэтиленпентамин (ТЕРА), пентаэтиленгексамин (РЕНА), аминоэтилпиперазин (АЕР), гексаэтиленгептамин (НЕНА), пиперазин, метоксипропиламин (МОРРА), морфолин, п-аминопропилморфолин (АРМ) и их комбинации. Примеры аминокспиртов включают в себя моноэтаноламин (МЕА), диэтаноламин (DEA), триэтаноламин (TEA), диэтиламиноэтанол (DEAE), диметилэтаноламин (DMEA), N-[3-аминопропил]диэтаноламин, аминоэтилэтаноламин (АЕЕА), 4-[2-гидроксиэтил]морфолин, дигликольамин 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 может представлять собой МЕА-амин. По меньшей мере в одном варианте реализации вторичный стабилизатор йодида может представлять собой амин, который может содержать комбинацию ТЕРА, РЕНА и НЕНА, продаваемых под наименованием этиленамин Е-100 от «Huntsman Corporation» (Зе-Вудлендс, штат Техас).

[0033] В варианте реализации стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида, в котором одновалентная солевая система содержит только одновалентный йодид, одновалентный йодид может присутствовать в диапазоне от 1 процента по весу (вес. %) до 70 вес. % стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида и, в качестве альтернативы, от 5 вес. % до 65 вес. % стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида. В варианте реализации стабилизированного одновалентного солевого раствора

йодида, в котором одновалентная солевая система содержит только одновалентный йодид, первичный стабилизатор йодида может присутствовать в диапазоне от 0,1 вес. % до 35 вес. % стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида, в качестве альтернативы, от 1 вес. % до 30 вес. % стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида, и, в качестве альтернативы, от 2 вес. % до 25 вес. % стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида. В варианте реализации стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида, в котором одновалентная солевая система содержит только одновалентный йодид, вторичный стабилизатор йодида может присутствовать в количестве от 0,001 процента объема к общему объему (% об/об) до 5 % об/об.

[0034] В варианте реализации стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида, в котором одновалентная солевая система содержит комбинацию одновалентного йодида и дополнительного галида, одновалентный йодид может присутствовать в диапазоне от 1 вес. % до 70 вес. % стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида. В варианте реализации стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида, в котором одновалентная солевая система содержит комбинацию одновалентного йодида и дополнительного галида, дополнительный галид может присутствовать в диапазоне от 1 вес. % до 45 вес. % стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида. В варианте реализации стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида, в котором одновалентная солевая система содержит комбинацию одновалентного йодида и дополнительного галида, первичный стабилизатор йодида может присутствовать в диапазоне от 0,1 вес. % до 35 вес. % стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида. В варианте реализации стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида, в котором одновалентная солевая система содержит комбинацию одновалентного йодида и дополнительного галида, амин может присутствовать в количестве от 0,001 % об/об до 5 % об/об.

[0035] Стабилизированный одновалентный 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.

[0036] Стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида может иметь плотность от

10 фунт/гал до 17 фунт/гал (от 1,2 г/см<sup>3</sup> до 2,04 г/см<sup>3</sup>) в качестве альтернативы, от 12,5 фунт/гал до 16 фунт/гал (от 1,5 г/см<sup>3</sup> до 1,92 г/см<sup>3</sup>), и, в качестве альтернативы, от 13 фунт/гал до 15 фунт/гал (от 1,56 г/см<sup>3</sup> до 1,8 г/см<sup>3</sup>).

[0037] Стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида может иметь ИТК, которая меньше или равна 70 град. F (21°C), в качестве альтернативы, меньше или равна 60 град. F (15,6°C), в качестве альтернативы, меньше или равна 50 град. F (10°C), в качестве альтернативы, меньше или равна 40 град. F (4,4°C), в качестве альтернативы, меньше или равна 30 град. F (-1,1°C), в качестве альтернативы, меньше или равна 20 град. F (-6,7°C), в качестве альтернативы, меньше или равна 10 град. F (-12,2°C), и, в качестве альтернативы, меньше или равна 0 град. F (-17,8°C).

[0038] Стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида может быть приготовлен путем смешивания одновалентной 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, такие как вторичный стабилизатор йодида. После каждого этапа может быть проведено испытание свойств и, при необходимости, могут быть добавлены дополнительные компоненты. Стабилизированный одновалентный 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 одновалентный 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 одновалентный 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.

[0039] Стабилизированные одновалентные 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 или пакерную жидкость.

[0040] В стабилизированном одновалентном солевом растворе йодида отсутствует формиат цезия, так что стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида не содержит формиат цезия. В стабилизированном одновалентном солевом растворе йодида отсутствуют формиатные солевые растворы, так что стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида не содержит формиатные соли. В стабилизированном одновалентном солевом растворе йодида отсутствуют соли-нитраты земельных металлов, так что стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида не содержит соли-нитраты земельных металлов.

#### [0041] Примеры

[0042] 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 одновалентной 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. Образцы готовили путем смешивания солей с водой на первом этапе. На втором этапе добавляли дополнительные добавки, такие как первичный стабилизатор йодида и вторичный стабилизатор йодида. Образцы перемешивали до полного растворения компонентов.

[0043] **Пример 1.** В Примере 1 анализировали свойства одновалентных односолевых растворов йодида. После приготовления образцов измеряли плотность и ИТК. Плотность измеряли при 60 град. F (15,6°C).

[0044] Таблица 2. Свойства одновалентных солевых растворов йодида

|           | <b>Вес.<br/>%<br/>NaI</b> | <b>Вес.<br/>%<br/>Воды</b> | <b>Вес.<br/>%<br/>Глицерина</b> | <b>Вес.<br/>%<br/>Сорбита</b> | <b>Плотность<br/>(фунт/гал)<br/>(г/см<sup>3</sup>)</b> | <b>ИТК<br/>(°F)<br/>(°C)</b> |
|-----------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------|
| Образец 1 | 58,3                      | 41,7                       | 0                               | 0                             | 15,49<br>1,86                                          | 3,7<br>-15,7                 |
| Образец 2 | 61,4                      | 38,6                       | 0                               | 0                             | 15,28<br>1,83                                          | 5<br>-15                     |

|           |      |      |   |      |               |              |
|-----------|------|------|---|------|---------------|--------------|
| Образец 3 | 55,5 | 27,8 | 0 | 16,7 | 15,13<br>1,81 | -23<br>-30,6 |
| Образец 4 | 64,3 | 35,7 | 0 | 0    | 15,93<br>1,91 | 54<br>12,2   |
| Образец 5 | 66,6 | 30,4 | 3 | 0    | 16,38<br>1,96 | 85<br>29,4   |
| Образец 6 | 66,6 | 26,5 | 0 | 6,6  | 16,54<br>1,98 | 89<br>31,7   |

[0045] Данные, представленные в Таблице 2, демонстрируют, что одновалентные солевые растворы йодида могут достигать значений плотности больше чем 15 фунт/гал (1,8 г/см<sup>3</sup>), при этом сохраняя значения ИТК, обеспечивающие возможность применения одновалентных солевых растворов йодида в флюидах для нефтегазопроисловых работ. Образцы 1, 2 и 4 не были стабильными с течением времени в отсутствии сорбита или глицерина, и демонстрировали окисление йодида, наблюдаемое за счет обесцвечивания флюида.

[0046] **Пример 2.** В Примере 2 анализировали свойства одновалентных солевых растворов. В Таблице 3 образцы 1 и 2 были образцами сравнения, содержащими только бромид натрия. После приготовления образцов измеряли плотность и ИТК. Плотность измеряли при 60 град. F (15,6°C).

[0047] Таблица 3. Свойства одновалентных солевых растворов

|           | Вес. %<br>NaBr | Вес. %<br>NaI | Вес. %<br>Воды | Вес. %<br>Сорбита | Плотность<br>(фунт/гал)<br>(г/см <sup>3</sup> ) | ИТК<br>(°F)<br>(°C) |
|-----------|----------------|---------------|----------------|-------------------|-------------------------------------------------|---------------------|
| Образец 1 | 37,7           | 0             | 32,2           | 30                | 13,0<br>1,56                                    | 21<br>-6,1          |
| Образец 2 | 42,1           | 0             | 37,9           | 20                | 13,0<br>1,56                                    | 50<br>10            |
| Образец 3 | 30             | 10            | 30             | 30                | 13,41<br>1,61                                   | 24<br>-4,4          |
| Образец 4 | 30             | 15            | 35             | 20                | 13,55<br>1,62                                   | 37<br>2,8           |

|            |      |      |      |    |               |             |
|------------|------|------|------|----|---------------|-------------|
| Образец 5  | 25   | 20   | 35   | 20 | 13,64<br>1,62 | 27<br>-2,8  |
| Образец 6  | 20   | 25   | 35   | 20 | 13,62<br>1,63 | -7<br>-21,7 |
| Образец 7  | 27,5 | 22,5 | 35   | 15 | 14,02<br>1,68 | 62<br>16,7  |
| Образец 8  | 22,5 | 27,5 | 35   | 15 | 14,08<br>1,69 | 51<br>10,6  |
| Образец 9  | 22,7 | 27,3 | 40   | 10 | 13,77<br>1,65 | 26<br>-3,3  |
| Образец 10 | 20   | 35   | 35   | 10 | 14,70<br>1,76 | 64<br>17,8  |
| Образец 11 | 15   | 40   | 35   | 10 | 14,76<br>1,77 | 40<br>4,4   |
| Образец 12 | 13,6 | 42,4 | 34,0 | 10 | 15,00<br>1,8  | 42<br>5,6   |
| Образец 13 | 11,4 | 42,4 | 31,3 | 15 | 14,97<br>1,79 | 31<br>-0,6  |
| Образец 14 | 9,1  | 42,5 | 28,4 | 20 | 14,99<br>1,8  | 6<br>-14,4  |

[0048] Данные по Образцу 14 иллюстрируют, что могут быть составлены одновалентные солевые растворы йодида, имеющие значения плотности приблизительно 15 фунт/гал (1,8 г/см<sup>3</sup>) с ИТК меньше 30 град. F (-1,1°C). Образцы демонстрируют то, каким образом компоненты могут влиять на свойства плотности и ИТК, и то, что конкретные составы должны быть основаны на желаемых свойствах для конкретной скважинной деятельности, подлежащей выполнению. Композиция в Образце 14 дает наивысшую плотность, при этом сохраняя низкую ИТК.

[0049] **Пример 3.** В Примере 3 испытывали стабильность одновалентных солевых растворов йодида при повышенных температурах. В Таблице 4 образец 1 представлял собой стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида, содержащий 35 вес. % воды, 25 вес. % NaBr в качестве дополнительного галида, 20 вес. % NaI в качестве одновалентного йодида и 20 вес. % сорбита в качестве первичного стабилизатора йодида с плотностью

13,64 фунт/гал (1,63 г/см<sup>3</sup>) и ИТК 27 град. F (-2,8°C). Образец 2 готовили путем добавления 0,03 % об/об МЕА в качестве вторичного стабилизатора йодида в стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида из Образца 1. Приготовленные образцы вводили в высокотемпературную ячейку для старения и подвергали воздействию давления 300 фунт/кв. дюйм (2068,43 кПа) азота, и помещали в печь с установленной температурой 300 град. F (149°C) на 7 суток. Испытание значения рН и ИТК проводили после приготовления образцов и после испытания на старение.

**[0050] Таблица 4. Термальная стабильность Образцов 1 и 2 при 300 град. F (149°C) в течение 7 суток.**

|                                                    | <b>Образец 1</b>    | <b>Образец 2</b>    |
|----------------------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Первичный стабилизатор йодида                      | 20% сорбита         | 20% сорбита         |
| Вторичный стабилизатор йодида                      | -                   | 0,30 % об/об МЕА    |
| Значение рН перед тепловым старением               | 7,01                | 10,68               |
| Значение рН после 1 недели при 300 град. F (149°C) | 3,51                | 9,90                |
| ИТК перед старением                                | 27 град. F (-2,8°C) | 27 град. F (-2,8°C) |
| ИТК после старения                                 | 27 град. F (-2,8°C) | 27 град. F (-2,8°C) |
| Цвет флюида перед старением                        | Бледно-желтый       | Бесцветный          |
| Цвет флюида после старения                         | Темно-коричневый    | Бледно-желтый       |

**[0051] Таблица 5. Данные в отношении коррозии одновалентного солевого раствора йодида**

|                               | <b>Образец 1</b> | <b>Образец 2</b> |
|-------------------------------|------------------|------------------|
| Первичный стабилизатор йодида | 20 % сорбита     | 20 % сорбита     |
| Вторичный стабилизатор йодида | -                | 0,30 % об/об МЕА |
| Значение рН перед старением   | 7,01             | 10,68            |



|                                                       |      |       |
|-------------------------------------------------------|------|-------|
| Значение pH после 1 недели<br>при 300 град. F (149°C) | 4,95 | 10,54 |
| Скорость коррозии (мил/год)                           | 2,95 | 0,02  |

[0052] В Таблице 4 проиллюстрировано, что добавление MEA дает солевой раствор, который является более стабильным после длительного воздействия высоких температур. Изменение значения pH в Образце 1, предположительно, говорит о том, что первичный стабилизатор йодида претерпел разложение ввиду повышенной температуры, что предотвращается в Образце 2 за счет наличия MEA. О разложении также свидетельствует изменение цвета. Влияние на ИТК оказано не было. Данные, представленные в Таблице 5, демонстрируют, что скорость коррозии для Образца 1 значительно выше при отсутствии MEA, что обеспечивает дополнительные основания для того, что добавление MEA стабилизирует значение pH.

[0053] Пример 4. Данные, представленные в Таблице 6, представляют собой данные в отношении состава, плотности и ИТК по различным солевым растворам, составленным с использованием одновалентных йодидных солей. Эти данные показывают, что различные одновалентные йодидные соли могут быть использованы для составления солевых растворов со значениями плотности, которые выше чем у доступных в настоящее время вариантов, при этом сохраняя ИТК, которая обеспечивает возможность применения солевого раствора в глубоководных работах и других вариантах применения, которые требовали бы низкую ИТК.

[0054] Таблица 6. Свойства одновалентных солевых растворов йодида

|           | <b>Вес. %<br/>KI</b> | <b>Вес. %<br/>Воды</b> | <b>Вес. %<br/>Глицерина</b> | <b>Вес. %<br/>Сорбита</b> | <b>Плотность<br/>(фунт/гал)<br/>(г/см<sup>3</sup>)</b> | <b>ИТК<br/>(°F)<br/>(°C)</b> |
|-----------|----------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------|
| Образец 1 | 56,2                 | 43,8                   | 0                           | 0                         | 13,83<br>1,66                                          | 21<br>-6,1                   |
| Образец 2 | 56,1                 | 36,0                   | 0                           | 7,9                       | 14,05<br>1,68                                          | 36<br>2,2                    |
| Образец 3 | 56,6                 | 39,1                   | 4,3                         | 0                         | 14,5<br>1,74                                           | 48<br>8,9                    |
| Образец 4 | 59,2                 | 40,8                   | 0                           | 0                         | 14,24<br>1,71                                          | 50<br>10,0                   |

[0055] Данные, представленные в Таблице 6, демонстрируют, что стабилизированные

одновалентные солевые растворы йодида могут достигать значений плотности, составляющих по меньшей мере 14 фунт/гал (1,68 г/см<sup>3</sup>), и ИТК, составляющей менее 50 град. F (10,0°C). Образцы 1 и 4 были нестабильными с течением времени ввиду отсутствия первичного стабилизатора йодида.

[0056] Таблица 7. Свойства одновалентных солевых растворов йодида

|           | <b>Вес. %<br/>NaBr</b> | <b>Вес. %<br/>KI</b> | <b>Вес. %<br/>Воды</b> | <b>Плотность<br/>(фунт/гал)<br/>(г/см<sup>3</sup>)</b> | <b>ИТК<br/>(°F)<br/>(°C)</b> |
|-----------|------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------|
| Образец 1 | 40,0                   | 10,0                 | 50,0                   | 12,94<br>1,55                                          | 7,6<br>-13,6                 |
| Образец 2 | 15,6                   | 32,0                 | 48,4                   | 13,17<br>1,58                                          | 22<br>-5,6                   |
| Образец 3 | 10,0                   | 40,1                 | 49,9                   | 12,98<br>1,56                                          | -17<br>-27,2                 |
| Образец 4 | 29,8                   | 20,5                 | 49,7                   | 13,07<br>1,57                                          | 35,6<br>2                    |
| Образец 5 | 25,0                   | 25,3                 | 49,7                   | 13,05<br>1,56                                          | 34<br>1,1                    |
| Образец 6 | 5,21                   | 44,95                | 49,84                  | 12,97<br>1,55                                          | -13<br>-25                   |
| Образец 7 | 19,48                  | 39,1                 | 41,36                  | 14,32<br>1,72                                          | 92<br>33,3                   |

[0057] Как показано в Таблице 7, могут быть составлены одновалентные многосолевые растворы йодида, которые имеют значения плотности вплоть до 13,2 фунт/гал (1,58 г/см<sup>3</sup>) с ИТК менее 30 град. F (-1,1°C). Данные, представленные в Таблице 7, демонстрируют, что составы одновалентных солевых растворов йодида могут быть адаптированы для удовлетворения потребностей скважинной деятельности.

[0058] Таблица 8. Свойства одновалентных солевых растворов йодида

|           | <b>Вес. %<br/>LiI</b> | <b>Вес. %<br/>Воды</b> | <b>Плотность<br/>(фунт/гал)<br/>(г/см<sup>3</sup>)</b> | <b>ИТК<br/>(°F)<br/>(°C)</b> |
|-----------|-----------------------|------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------|
| Образец 1 | 47,9                  | 52,1                   | 12,76                                                  | < -50                        |

|           |      |      |       |         |
|-----------|------|------|-------|---------|
|           |      |      | 1,53  | < -45,6 |
| Образец 2 | 52,1 | 47,9 | 14,53 | 2,5     |
|           |      |      | 1,74  | -16,4   |
| Образец 3 | 60,0 | 40,0 | 14,78 | 38,5    |
|           |      |      | 1,83  | 3,6     |

[0059] Как показано в Таблице 8, могут быть составлены одновалентные солевые растворы йодида, которые включают йодид лития, имеющие значения плотности вплоть до 14,88 фунт/гал (1,78 г/см<sup>3</sup>) с ИТК, составляющей 39 град. F (3,9°C) или ниже.

[0060] 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.

[0061] Грамматические формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если контекстом явным образом не предусмотрено иное.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0065] 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 одновалентный солевой раствор йодида, содержащий:  
одновалентную солевую систему, содержащую одновалентный йодид;  
первичный стабилизатор йодида, пригодный для удаления свободного йода,  
предотвращения образования свободного йода и сдерживания ИТК;  
и  
водный флюид, присутствующий в диапазоне от 20 вес. % до 55 вес. % стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида;  
отличающаяся тем, что стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида имеет плотность, которая больше 10 фунт/гал (1,2 г/см<sup>3</sup>);  
причем стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида имеет ИТК, которая меньше или равняется 70 град. F (21°C).
2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что одновалентный йодид выбран из группы, состоящей из йодида лития, йодида натрия, йодида калия, йодида цезия, йодида рубидия и их комбинаций.
3. Композиция по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что первичный стабилизатор йодида содержит полиол с низким молекулярным весом.
4. Композиция по п. 3, 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.
5. Композиция по любому из пп. 1-4, отличающаяся тем, что одновалентный 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 одновалентного солевого раствора йодида.
6. Композиция по любому из пп. 1-5, отличающаяся тем, что одновалентная солевая система дополнительно содержит дополнительный галид.

7. Композиция по п. 6, отличающаяся тем, что дополнительный галид выбран из группы, состоящей из двухвалентного галида, одновалентного галида и их комбинаций.
8. Композиция по п. 6, отличающаяся тем, что дополнительный галид содержит одновалентный галид, выбранный из группы, состоящей из бромида лития, хлорида лития, бромида натрия, хлорида натрия, бромида калия, хлорида калия, бромида цезия, хлорида цезия, бромида рубидия, хлорида рубидия и их комбинаций.
9. Композиция по п. 6, отличающаяся тем, что дополнительный галид содержит двухвалентный галид, выбранный из группы, состоящей из бромида кальция, хлорида кальция, йодида кальция, бромида магния, хлорида магния, йодида магния, бромида стронция, хлорида стронция, йодида стронция и их комбинаций.
10. Композиция по п. 6, отличающаяся тем, что одновалентный йодид присутствует в диапазоне от 1 вес. % до 70 вес. % от стабилизированного одновалентного 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 одновалентного солевого раствора йодида.
11. Композиция по любому из пп. 1-10, отличающаяся тем, что стабилизированный одновалентный 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, аминокспиртов, 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 количестве от 0,001 % об/об до 5 % об/об.
14. Способ применения стабилизированного одновалентного солевого раствора йодида в ходе скважинной деятельности, включающий этапы, на которых:
- вводят стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида в скважину, при этом стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида содержит:
- одновалентную солевую систему, содержащую одновалентный 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 или в качестве пакерной жидкости.

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

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

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

добавляют некоторое количество одновалентной солевой системы в водный флюид, при этом одновалентная солевая система содержит одновалентный йодид; и

добавляют некоторое количество первичного стабилизатора йодида.

19. Способ по п. 17, отличающийся тем, что одновалентный йодид выбран из группы, состоящей из йодида лития, йодида натрия, йодида калия, йодида цезия, йодида рубидия и их комбинаций.

20. Способ по любому из пп. 17-19, отличающийся тем, что одновалентная солевая система дополнительно содержит дополнительный галид.

21. Способ по любому из пп. 17-20, отличающийся тем, что он дополнительно включает этап добавления некоторого количества вторичного стабилизатора йодида в стабилизированный одновалентный солевой раствор йодида.