

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091002** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2020.07.10

(22) Дата подачи заявки
2018.10.24

(51) Int. Cl. *C09K 8/03* (2006.01)
C01D 3/12 (2006.01)
C01D 15/04 (2006.01)
C01F 5/26 (2006.01)
C01F 11/20 (2006.01)

(54) **СТАБИЛИЗАЦИЯ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ И СМЕСЕЙ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ЙОДИД**

(31) 15/792,154

(32) 2017.10.24

(33) US

(86) PCT/US2018/057205

(87) WO 2019/084079 2019.05.02

(71) Заявитель:

ТЕТРА ТЕКНОЛОДЖИС, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:

Мак Артур Г., Фаулер Дрю А.,
Винсент Филип А. (US)

(74) Представитель:

Кубряков Б.Е. (BY)

(57) Композиция для применения в скважинной деятельности, содержащая солевой раствор йодида, пригодный для применения в скважинной деятельности, при этом солевой раствор йодида содержит соль йодида, водный флюид и средство защиты йодида, при этом средство защиты йодида пригодно для предотвращения наличия свободного йода в солевом растворе йодида, причем средство защиты йодида присутствует в диапазоне от 0,001 до 5% об./об. солевого раствора йодида.

A1

202091002

202091002

A1

СТАБИЛИЗАЦИЯ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ И СМЕСЕЙ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЙОДИД

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] При применении в скважинных операциях, 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 солевому раствору при плотности выше эвтектической точки приведет к увеличению плотности, что, в свою очередь, может привести к кристаллизации.

[0003] Соли цинка, такие как бромид цинка ($ZnBr_2$), могут быть использованы для увеличения плотности солевых растворов до более чем 14,2 фунт/гал ($1,7 \text{ г/см}^3$), 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. Добавление солевых растворов цинка может привести к внезапному снижению pH, приводя к высоким скоростям коррозии. Формиат цезия (CH_3CsO_2) может быть использован для увеличения плотности солевых растворов до более чем 13,1 фунт/гал ($1,57 \text{ г/см}^3$). Формиат цезия доступен только в

ограниченном количестве, что делает его нерентабельным для скважинных операций, которые требуют значительных объемов флюида.

[0004] Могут быть составлены солевые растворы йодида со значениями плотности, которые выше чем у солевых растворов, содержащих соединения хлорида или бромида. Однако солевые растворы йодида являются нестабильными и образуют йод при воздействии на них кислорода или углекислого газа, содержащихся в воздухе. Солевые растворы могут захватывать углекислый газ и кислород из воздуха при циркуляции по скважине. Кислород может окислять ион йодида (I^-) до йода (I_2). Преобразование йодида в йод неблагоприятно для свойств солевого раствора, таких как обесцвечивание и осаждение. Кроме того, свободный йод может дестабилизировать добавки, присутствующие в солевом растворе. Ввиду этой нестабильности, солевые растворы йодида не использовались широко в сфере коммерческой скважинной деятельности.

РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0005] 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.

[0006] В первом аспекте представлена композиция для применения в скважинной деятельности. Композиция включает солевой раствор йодида. Солевой раствор йодида пригоден для применения в скважинной деятельности. Солевой раствор йодида включает соль йодида, водный флюид и средство защиты йодида, при этом средство защиты йодида пригодно для предотвращения наличия свободного йода в солевом растворе йодида, причем средство защиты йодида присутствует в диапазоне от 0,001 % об/об до 5 % об/об солевого раствора йодида.

[0007] В некоторых аспектах соль йодида выбрана из группы, состоящей из йодида лития, йодида натрия, йодида калия, йодида рубидия, йодида цезия, йодида магния, йодида кальция, йодида стронция и их комбинаций. В некоторых аспектах солевой раствор йодида дополнительно включает дополнительный галид. В некоторых аспектах дополнительный галид включает одновалентный галид, выбранный из группы, состоящей из хлорида лития, бромида лития, хлорида натрия, бромида натрия, хлорида калия, бромида калия, хлорида цезия, бромида цезия, хлорида рубидия, бромида рубидия 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 средство защиты йодида выбрано 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.

[0008] Во втором аспекте представлен способ применения солевого раствора йодида в ходе скважинной деятельности. Способ включает этапы введения солевого раствора йодида в скважину и завершение скважинной деятельности в скважине.

[0009] 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.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0010] 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.

[0011] Описанные композиции и способы направлены на солевые раствора йодида, содержащие солевой раствор, содержащий йодид, и средство защиты йодида.

[0012] Предпочтительно, добавление средства защиты йодида, описанного в настоящем документе, демонстрирует возможность стабилизации солевых растворов, содержащих йодид, путем удаления свободного йода и защиты от дальнейшего окисления. Предпочтительно, добавление средства защиты йодида в солевые растворы, содержащие йодид, могут немедленно снизить присутствие йодида даже при комнатной температуре по сравнению с использованием глицерина или сорбита, что может снизить количество свободного йода, однако требует повышения температуры выше окружающей для увеличения эффективности. Предпочтительно, солевые растворы йодида имеют более высокие плотности чем традиционные солевые растворы двухвалентного и одновалентного хлорида и бромида без

добавления формиата цезия или бромида цинка.

[0013] «Соль йодида», используемая в настоящем документе, относится к солям, принимающим форму XI , где I - это йодид, а X может представлять собой щелочной металл (Группа 1), в том числе литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb) и цезий (Cs); или принимающим форму ZI_2 , где Z может представлять собой щелочно-земельный металл (Группа 2), в том числе магний (Mg), кальций (Ca) и стронций (Sr).

[0014] «Средство защиты йодида», используемое в настоящем документе, относится к соединению, которое поглощает свободный кислород, присутствующий в солевом растворе, для предотвращения дальнейшего окисления йодида до йода и вступает в реакцию с присутствующим йодом для получения йодида и стабилизации солевого раствора.

[0015] «Двухвалентный галид», используемый в настоящем документе, относится к соединению соли, содержащему щелочно-земельный металл (Группа 2), в том числе магний (Mg), кальций (Ca) и стронций (Sr), и галогену (Группа 17), отличному от йода. Примеры двухвалентного галида могут включать в себя бромид кальция, хлорид кальция, бромид магния, хлорид магния, бромид стронция, хлорид стронция и их комбинации.

[0016] «Одновалентный галид», используемый в настоящем документе, относится к соединению соли, содержащему щелочной металл (Группа 1), в том числе литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb) и цезий (Cs), и галогену (Группа 17), отличному от йода. Примеры одновалентного галида могут включать в себя хлорид лития, бромид лития, хлорид натрия, бромид натрия, хлорид калия, бромид калия, хлорид цезия, бромид цезия, хлорид рубидия, бромид рубидия и их комбинации.

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

[0018] «Солевой раствор», используемый в настоящем документе, относится к жидкому флюиду, содержащему воду и растворимые соли.

[0019] Солевые растворы йодида, описанные в настоящем документе, включают солевой раствор, содержащий йодид, и средство защиты йодида. Солевой раствор, содержащий йодид, может представлять собой любой водный флюид, содержащий соль йодида. По меньшей мере в одном варианте реализации соль йодида может включать йодид лития, йодид натрия, йодид калия, йодид рубидия, йодид цезия, йодид магния, йодид кальция, йодид стронция и их

комбинации. По меньшей мере в одном варианте реализации соль йодида может включать йодид натрия, йодид калия, йодид кальция и их комбинации. По меньшей мере в одном варианте реализации соль йодида может включать йодид лития, йодид натрия, йодид калия, йодид рубидия, йодид цезия и их комбинации. По меньшей мере в одном варианте реализации соль йодида может включать йодид магния, йодид кальция, йодид стронция и их комбинации.

[0020] Водный флюид может представлять собой любой флюид, содержащий воду, который может быть применен в скважинной деятельности. Примеры водного флюида могут включать воду, солевой раствор, буровые флюиды на основе воды и их комбинации. 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.

[0021] В дополнение к соли йодида, солевой раствор, содержащий йодид, может включать дополнительный галид.

[0022] Примеры средства защиты йодида могут включать в себя амины, аминоспирты, гидроксилламины, гидразины, эриторбиновую кислоту и производные солей-эриторбатов, аскорбиновую кислоту и производные солей-аскорбатов, а также лимонную кислоту и производные солей-цитратов и их комбинаций. Примеры аминов включают в себя этилендиамин (EDA), диэтилентриамин (DETA), триэтилентетрамин (TETA), тетраэтиленпентамин (TEPA), пентаэтиленгексамин (PENA), аминоэтилпиперазин (AEP), гексаэтиленгептамин (HEHA), пиперазин, метоксипропиламин (MOPA), морфолин, п-аминопропилморфолин (APM) и их комбинации. Примеры аминоспиртов 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 солей-эриторбатов включают в себя эриторбат натрия. Средство защиты йодида может быть разработано таким образом, чтобы включать в себя средства защиты йодида, которые могут начать реагировать немедленно, и те, которые реагируют при активации, таким образом, что средство защиты йодида обеспечивает немедленное поглощение растворенного кислорода и длительную защиту от окисления йодида до йода.

[0023] Количество средства защиты йодида в солевом растворе йодида может находиться в

диапазоне от 0,001 процента объема к общему объему (% об/об %) до 5 % об/об солевого раствора йодида и варьироваться в диапазоне от 0,01 % об/об до 2,5 % об/об. Количество средства защиты йодида может быть добавлено до прекращения или снижения обесцвечивания солевого раствора, содержащего йодид. Избыточное количество средства защиты йодида превышает количество, необходимое для удаления обесцвечивания, однако значение меньше 5 % об/об все еще может функционировать во флюиде. Количество средства защиты йодида, превышающее 5 % об/об, может оказать отрицательное воздействие на рН, так что повышение рН до точки, в которой осаждаются гидроксиды, и может снизить плотность солевого раствора, содержащего йодид.

[0024] Солевые растворы йодида могут быть приготовлены путем смешивания солевого раствора, содержащего йодида, и средства защиты йодида в месте расположения скважины или на внеплощадочном объекте. В варианте реализации, в котором солевой раствор йодида готовят в месте расположения скважины, дополнительные количества соединений могут быть добавлены после исходного приготовления стабилизированного солевого раствора йодида. В варианте реализации, в котором солевой раствор йодида готовят на внеплощадочном объекте, дополнительные количества соли йодида и средства защиты йодида могут быть добавлены в месте расположения скважины для поддержания желаемых свойств.

[0025] 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.

[0026] Пример

[0027] **Пример.** В данном примере проанализировано применение средства защиты йодида в солевом растворе йодида. Солевой раствор, содержащий йодид, содержал 34,0 вес. % воды, 13,6 вес. % NaBr, 42,4 вес. % NaI и 10 вес. % сорбита. Солевой раствор, содержащий йодид, имел плотность 15,0 фунт/гал (1,8 г/см³), измеренную при температуре 60 град. F (15,6°C) и ИТК 42 град. F (5,6°C) Солевому раствору, содержащему йодид, позволяли оставаться при температуре окружающего воздуха в течение одного месяца, во время чего солевой раствор, содержащий йодид, был темно-оранжевого цвета. Образец 1 поддерживали в качестве

контрольного образца. Образцы 2-7 создавали путем добавления меняющихся количеств средства защиты йодида ДЕНА в выдержанный солевой раствор, содержащий йодид, для получения солевых растворов йодида. Затем на образцах проводили колориметрические испытания от Американской ассоциации здравоохранения (АРНА) согласно ASTM D1209 в моменты времени после добавления ДЕНА, как указано в Таблице 1. Колориметрические испытания АРНА проводили для определения минимального уровня обработки.

[0028] **Таблица 1. Свойства солевых растворов при температурах окружающего воздуха**

	Конц. ДЕНА % об/об	АРНА по прошествии 5 минут	АРНА по прошествии 1 часа	АРНА по прошествии 18 часов
Образец 1	0,00	>1000	>1000	>1000
Образец 2	0,1	22	18	18
Образец 3	0,01	27	20	18
Образец 4	0,008	24	22	20
Образец 5	0,006	36	25	20
Образец 6	0,004	209	40	20
Образец 7	0,002	>1000	>1000	955

[0029] Данные, представленные в Таблице 1, демонстрируют, что небольшое количество ДЕНА, которое меньше чем 0,005 % об/об, может удалять свободный йод. Данные также показывают, что добавление ДЕНА может предотвратить окисление йодида и выработку свободного йода. Данные также показывают время для удаления свободного йода при температуре окружающего воздуха исходя из концентрации поглощающего вещества.

[0030] 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.

[0031] Грамматические формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если контекстом явным образом не предусмотрено иное.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] Такие термины, как «первый» и «второй», используемые в настоящем документе, присваиваются случайным образом и предназначены лишь для обеспечения отличия между двумя или более компонентами устройства. Следует понимать, что слова «первый» и «второй» не служат для какой-либо иной цели и не являются частью наименования или описания компонента, а также они не обязательно определяют относительное расположение или положение компонента. Кроме того, следует понимать, что простое использование термина «первый» и «второй» не требует наличия какого-либо «третьего» компонента, хотя это может предполагаться в объеме вариантов реализации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для применения в скважинной деятельности, содержащая:

солевой раствор йодида, пригодный для применения в скважинной деятельности, при этом солевой раствор йодида содержит:

соль йодида;

водный флюид; и

средство защиты йодида, которое пригодно для предотвращения наличия свободного йода в солевом растворе йодида, причем средство защиты йодида присутствует в диапазоне от 0,001 % об/об до 5 % об/об солевого раствора йодида.

2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что соль йодида выбрана из группы, состоящей из йодида лития, йодида натрия, йодида калия, йодида рубидия, йодида цезия, йодида магния, йодида кальция, йодида стронция и их комбинаций.

3. Композиция по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что солевой раствор йодида дополнительно содержит дополнительный галид.

4. Композиция по п. 3, отличающаяся тем, что дополнительный галид содержит одновалентный галид, выбранный из группы, состоящей из хлорида лития, бромида лития, хлорида натрия, бромида натрия, хлорида калия, бромида калия, хлорида цезия, бромида цезия, хлорида рубидия, бромида рубидия и их комбинаций.

5. Композиция по п. 3, 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.

6. Композиция по любому из пп. 1-5, отличающаяся тем, что средство защиты йодида выбрано 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.

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

вводят солевой раствор йодида в скважину, при этом солевой раствор йодида содержит:
соль йодида,

водный флюид, и

средство защиты йодида, при этом средство защиты йодида пригодно для предотвращения наличия свободного йода в солевом растворе, содержащем йодид, причем средство защиты йодида присутствует в диапазоне от 0,001 % об/об до 5 % об/об солевого раствора йодида; и завершение скважинной деятельности в скважине.

8. Способ по п. 7, 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.

9. Способ по п. 7 или п. 8, отличающийся тем, что соль йодида выбрана из группы, состоящей из йодида лития, йодида натрия, йодида калия, йодида рубидия, йодида цезия, йодида магния, йодида кальция, йодида стронция и их комбинаций.

10. Способ по любому из пп. 7-9, отличающийся тем, что солевой раствор йодида дополнительно содержит дополнительный галид.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что дополнительный галид содержит одновалентный галид, выбранный из группы, состоящей из хлорида лития, бромида лития, хлорида натрия, бромида натрия, хлорида калия, бромида калия, хлорида цезия, бромида цезия, хлорида рубидия, бромида рубидия и их комбинаций.

12. Способ по п. 10, отличающийся 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.

13. Способ по любому из пп. 7-12, отличающийся тем, что средство защиты йодида выбрано 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.