

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039937**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.30

(21) Номер заявки
201690850

(22) Дата подачи заявки
2014.11.06

(51) Int. Cl. **E21B 47/00** (2012.01)
G01V 3/18 (2006.01)
G01V 3/38 (2006.01)

(54) ВНУТРИСКВАЖИННЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДАТЧИК И СПОСОБ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

(31) **14/072,795**

(32) **2013.11.06**

(33) **US**

(43) **2016.08.31**

(86) **PCT/US2014/064395**

(87) **WO 2015/069929 2015.05.14**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ШЛЮМБЕРГЕР ТЕКНОЛОДЖИ Б.В.
(NL)

(72) Изобретатель:
Лоуренс Натан, Мередит Эндрю,
Макгиннесс Кэй (GB), Пагелс Маркус
(CA), Джоунс Тимоти, Хау Эндрю
(GB), Фергюсон Ричард (JP)

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

(56) **US-A1-20040045350**
US-A1-20110048969
US-A1-20090090176
WO-A2-2007098221
US-A1-20100147065

(57) Предложен электрохимический датчик внутрискважинного инструмента, размещаемый в стволе скважины, проникающем в подземный пласт. Внутрискважинный инструмент имеет поточную линию для приема скважинного флюида. Электрохимический датчик содержит переборку, перемещаемую внутрискважинным инструментом, мембрану, подверженную воздействию скважинного флюида в поточной линии, и электрохимическую ячейку, поддерживаемую переборкой возле мембраны. Электрохимическая ячейка содержит множество ячеечных датчиков, по меньшей мере один ячеечный электрод и воспринимающий раствор. Множество ячеечных датчиков включает датчик аналитов, датчик температуры и датчик pH. Воспринимающий раствор обладает способностью вступать в реакцию с некоторыми аналитами в скважинном флюиде для генерирования электрических сигналов, измеряемых множеством ячеечных датчиков, в результате чего могут измеряться параметры химических веществ в скважинном флюиде.

039937 B1

039937 B1

Уровень техники

Данное раскрытие изобретения относится в целом к работам на буровой. В частности, данное раскрытие изобретения относится к внутрискважинным датчикам для измерения параметров скважинного флюида.

Стволы скважин бурят для поиска и добычи углеводородов. Внутрискважинный буровой инструмент с долотом на конце углубляется в землю, чтобы сформировать ствол скважины. По мере продвижения бурового инструмента буровой раствор закачивается через буровой инструмент и выходит из бурового долота для охлаждения бурового инструмента и отвода шлама. Флюид выходит из бурового долота и течет обратно вверх на поверхность для рециркуляции через буровой инструмент. Буровой раствор также применяют для формирования глинистой корки с целью обкладывания ствола скважины.

Во время буровых работ могут выполнять различные анализы внутри ствола скважины для определения характеристик ствола скважины и окружающих пластов. В некоторых случаях буровой инструмент может быть снабжен устройствами для тестирования и/или отбора проб из окружающего пласта и/или флюида, содержащегося в его пластовых резервуарах. В некоторых случаях буровой инструмент может быть убран и внутрискважинный тросовый инструмент может быть размещен в стволе скважины для тестирования и/или отбора проб. Эти пробы или тесты могут использоваться, например, для определения того, имеются ли в наличии ценные углеводороды.

Оценивание пласта может включать втягивание флюида из пласта во внутрискважинный инструмент для тестирования и/или отбора проб. Различные устройства, такие как каротажные зонды или пакеры, могут выдвигаться из внутрискважинного инструмента для установления гидрологической связи с пластом вокруг ствола скважины и втягивания флюида во внутрискважинный инструмент. Внутрискважинные инструменты могут быть снабжены анализаторами флюида и/или датчиками для измерения скважинных параметров, таких как свойства флюида. Примеры внутрискважинных устройств приведены в патентах США/публикациях № 2009/0014325, 2009/0090176, 6223822, 6939717, 7222671, 7520160, 7025138, 7458252 и 8177958, которые включены в настоящий документ посредством ссылки в полном объеме.

Сущность изобретения

По меньшей мере в одном аспекте раскрытие данного изобретения относится к электрохимическому датчику для внутрискважинного инструмента, размещаемого в стволе скважины, который проникает в подземный пласт. Внутрискважинный инструмент имеет поточную линию для приема скважинного флюида. Электрохимический датчик содержит переборку, перемещаемую внутрискважинным инструментом, мембрану, подверженную воздействию скважинного флюида в поточной линии, и электрохимическую ячейку, поддерживаемую переборкой возле мембраны. Электрохимическая ячейка содержит множество ячейечных датчиков, по меньшей мере один ячейечный электрод и воспринимающий раствор. Множество ячейечных датчиков включает датчик аналитов, датчик температуры и датчик pH. Воспринимающий раствор обладает способностью вступать в реакцию с некоторыми аналитами в скважинном флюиде для генерирования электрических сигналов, измеряемых ячейечными датчиками, в результате чего могут измеряться параметры химических веществ в скважинном флюиде.

В другом аспекте раскрытие данного изобретения относится к способу определения скважинных параметров скважинного флюида возле ствола скважины, проникающего в подземный пласт. Внутрискважинный инструмент имеет поточную линию для приема скважинного флюида. Данный способ включает размещение внутрискважинного инструмента с электрохимическим датчиком внутри ствола скважины. Электрохимический датчик содержит переборку, перемещаемую внутрискважинным инструментом, мембрану, подверженную воздействию скважинного флюида в поточной линии, и электрохимическую ячейку, поддерживаемую переборкой возле мембраны. Электрохимическая ячейка содержит множество ячейечных датчиков, по меньшей мере один ячейечный электрод и воспринимающий раствор. Множество ячейечных датчиков включает датчик аналитов, датчик температуры и датчик pH. Способ дополнительно включает обеспечение воздействия скважинного флюида в поточной линии на мембрану и измерение параметров скважинного флюида посредством измерения электрических сигналов, генерируемых реакцией между воспринимающим раствором с некоторыми аналитами в скважинном флюиде и множеством ячейечных датчиков.

В другом аспекте раскрытие данного изобретения относится к способу определения скважинных параметров скважинного флюида возле ствола скважины, проникающего в подземный пласт. Способ включает получение измерений квадратноволновой и циклической вольтамперометрий электрохимического датчика, подверженного воздействию скважинного флюида, генерирование параметров электрода электрохимического датчика на основании квадратноволновой и циклической вольтамперометрий (при этом параметры электрода включают концентрацию посредника, вольт-амперные характеристики и pH). Способ дополнительно включает получение измерений температуры и давления в скважинном флюиде, образование концентрации аналита скважинного флюида посредством объединения сгенерированных параметров электрода с результатом измерения температуры скважинного флюида с использованием эталонной модели и генерирование давления аналита посредством объединения концентрации аналита с результатом измерения давления скважинного флюида с использованием модели растворимости газа.

Эта сущность изобретения приводится для представления выбора концепций, которые дополнительно описаны дальше в подробном описании изобретения. Данная сущность изобретения не предназначена для выявления ключевых или основных признаков заявленного объекта изобретения, а также не предназначена для использования в качестве помощи в ограничении объема заявленного объекта изобретения.

Краткое описание графических материалов

Варианты реализации способа внутрискважинного электрохимического измерения описаны со ссылкой на следующие фигуры. Одинаковые номера используются во всех фигурах для ссылки на аналогичные функции и компоненты.

Фиг. 1.1 и 1.2 иллюстрируют схематические виды, частично в поперечном сечении, буровой с внутрискважинным буровым инструментом и внутрискважинным тросовым инструментом, соответственно, размещенными вглубь ствола скважины и содержащими электрохимический датчик в соответствии с вариантами реализации данного изобретения.

Фиг. 2.1 и 2.2 представляют собой схематические виды, иллюстрирующие части внутрискважинного инструмента и электромеханического датчика, обладающего способностью вступать в реакцию со скважинными химическими веществами в соответствии с вариантами реализации данного изобретения.

Фиг. 3.1 и 3.2 представляют собой перспективный и конечный схематический виды электрохимического датчика в соответствии с вариантами реализации данного изобретения.

Фиг. 4 представляет собой график, иллюстрирующий вольтамперметрические выходные данные электрохимического датчика в соответствии с вариантами реализации данного изобретения.

Фиг. 5 представляет собой график, иллюстрирующий выходные данные электромеханического датчика при повышении H_2S в соответствии с вариантами реализации данного изобретения.

Фиг. 6.1-6.3 представляют собой графики, иллюстрирующие соотношение между концентрациями H_2S и CO_2 в соответствии с вариантами реализации данного изобретения.

Фиг. 7 представляет собой график, иллюстрирующий диаграммы вольтамперметрии электромагнитного датчика при различных концентрациях CO_2 в соответствии с вариантами реализации данного изобретения.

Фиг. 8.1 и 8.2 представляют собой графики, иллюстрирующие изменения в измерениях pH электрохимическим датчиком с течением времени в соответствии с вариантами реализации данного изобретения.

Фиг. 9 представляет собой график, иллюстрирующий измерения pH электромеханического датчика при различных давлениях CO_2 в соответствии с вариантами реализации данного изобретения.

Фиг. 10 представляет собой принципиальную схему, иллюстриующую цепь измерения для определения параметров скважинного флюида в соответствии с вариантами реализации данного изобретения.

Фиг. 11.1 и 11.2 представляют собой блок-схемы, иллюстрирующие способы определения параметров скважинного флюида.

Подробное описание изобретения

Последующее описание охватывает приведенные в качестве примера устройства, способы, методы и последовательности команд, которые воплощают методы заявляемого объекта изобретения. Однако стоит понимать, что описанные варианты реализации изобретения могут быть реализованы без этих конкретных подробностей.

Данное раскрытие изобретения относится к оценке пласта, включая измерения скважинного флюида. Измерения параметров флюида могут выполняться с использованием электрохимического датчика, размещенного вглубь ствола скважины на внутрискважинном инструменте. Электрохимический датчик может содержать защитную мембрану с комбинацией ячеечных датчиков и ячеечных электродов для измерения различных параметров флюида. Электрохимический датчик может использоваться для выполнения различных измерений с целью определения фазового поведения и химического состава и/или для обнаружения газов, таких как сероводород (H_2S), двуокись углерода (CO_2) и метан (CH_4). Выходные данные, поступившие от электрохимического датчика, могут быть объединены с помощью цепи измерения, для определения различных скважинных параметров, таких как давление и/или концентрация H_2S в скважинных флюидах. Скважинные флюиды могут быть измерены и/или проанализированы для определения фазового поведения и химического состава. Химический состав скважинных флюидов и/или концентрации скважинных компонентов, таких как H_2S , CO_2 и CH_4 , могут быть использованы для оценки воспроизводимости и/или экономической ценности запасов углеводородного сырья. Некоторые химические вещества, такие как H_2S и CO_2 , могут влиять на работы внутри ствола скважины. Например, наличие определенных химических веществ, таких как CO_2 и H_2S , может приводить к сбоям вследствие, например, коррозии, растрескивания под напряжением, сварки, язвенной коррозии, эрозии, ухудшения из-за гальванического воздействия и нагрузки. H_2S может быть обнаружен во флюидах, находящихся в проницаемых пластах нефтяных скважин. Содержание серы в типах неочищенной сырой нефти может быть в диапазоне от около 0,30 до около 0,80 мас.%. Содержание H_2S в природном газе может находиться в диапазоне от около 0,01 до около 0,40 мас.%, а концентрации H_2S в природном газе - вплоть до 30 мас.%.

Фиг. 1.1 и 1.2 иллюстрируют среды, в которых может быть реализован объект данного изобретения. Хотя приведенные примеры относятся к скважинным применениям, электрохимический датчик и способы могут быть применены в любой среде. Фиг. 1.1 иллюстрирует внутрискважинный буровой инструмент 10.1, а фиг. 1.2 иллюстрирует внутрискважинный тросовый инструмент 10.2, который может быть использован для выполнения оценивания пласта. Внутрискважинный буровой инструмент 10.1 может быть углублен внутрь подземного пласта F для образования ствола скважины 14. Внутрискважинный буровой инструмент 10.1 может транспортироваться отдельно или среди одного или более (или сам может быть таковым) буровых инструментов измерения во время бурения (ИБВ), буровых инструментов каротажа во время бурения (КВБ) и других буровых инструментов. Внутрискважинный инструмент 10.1 крепится на транспортер (например, бурильную колонну) 16, управляемый буровой установкой 18 для формирования ствола скважины 14. Внутрискважинный инструмент 10.1 содержит каротажный зонд 20, приспособленный для уплотнения со стенкой 22 ствола скважины 14 для извлечения флюида из пласта F во внутрискважинный инструмент 10.1, как проиллюстрировано стрелками.

Внутрискважинный буровой инструмент 10.1 может быть выведен из ствола скважины 14, и внутрискважинный тросовый инструмент 10.2 по фиг. 1.2 может размещаться от буровой установки 18 вглубь ствола скважины 14 посредством транспортировочного средства (например, каротажного кабеля) 16. Внутрискважинный тросовый инструмент 10.2 обеспечен каротажным зондом 20, приспособленным для уплотнения стенки 22 ствола скважины и извлечения флюида из пласта F во внутрискважинный инструмент 10.2. Забуровочные поршни 24 могут быть использованы для помощи в прижимании внутрискважинного инструмента 10.2 и каротажного зонда 20 к стенке 22 ствола скважины и ближе к пласту F.

Внутрискважинные инструменты 10.1, 10.2, также могут быть обеспечены инструментом оценки пласта 28 с электрохимическим датчиком 30 для измерения скважинных параметров. Инструмент оценки пласта 28 содержит поточную линию 32 для приема пластового флюида из каротажного зонда 20 и пропускания этого флюида в электрохимический датчик 30 для измерения, как будет описано более подробно в настоящем документе. Может быть предоставлен поверхностный блок 34 для обеспечения связи с внутрискважинным инструментом 10.1, 10.2 для прохождения между ними сигналов (например, данных, питания, команды и т.д.).

Тогда как фиг. 1.1 и 1.2 иллюстрируют конкретные типы внутрискважинных инструментов 10.1 и 10.2, может быть использован любой внутрискважинный инструмент, выполненный с возможностью выполнения оценки, такой как буровой инструмент, тросовый инструмент или другой внутрискважинный инструмент. Кроме того, тогда как фиг. 1.1 и 1.2 иллюстрируют инструмент оценки пласта 28 в стволе скважины 14, следует иметь в виду, что инструмент оценки пласта 28 и/или электрохимический датчик 30 могут использоваться на поверхности и/или в скважинном расположении на буровой, и/или на объекте вне буровой для измерения параметров флюидов.

Фиг. 2.1 и 2.2 иллюстрируют часть внутрискважинного инструмента 210, которая может быть любым из внутрискважинных инструментов 10.1 или 10.2 по фиг. 1.1 или 1.2. Фиг. 2.1 иллюстрирует часть внутрискважинного инструмента 210, прилегающую к стенке 22 ствола скважины 14 для извлечения из нее флюида для измерения электрохимическим датчиком (или преобразователем) 230. Фиг. 2.2 иллюстрирует детальный вид электрохимического датчика 230, реагирующего на аналит (например, H_2S) во флюиде.

Внутрискважинный инструмент 210 содержит каротажный зонд 20, инструмент оценки пласта 28 и электрохимический датчик 230. Внутрискважинный инструмент 210 может быть обеспечен одной или более поточных линий 32 для втягивания флюида во внутрискважинный инструмент 210 через выпускное отверстие 244 каротажного зонда 20. Тогда как проиллюстрирован один каротажный зонд 20, могут быть представлены один или более каротажных зондов, двойных пакеров и связанных с ними выпускных отверстий для получения скважинных флюидов и пропускания их в одну или более поточных линий 32. Примеры внутрискважинных инструментов и устройств гидрологической связи, таких как каротажные зонды, которые могут быть использованы, проиллюстрированы в патенте/заявке США № US7458252, ранее представленном в данном документе.

Поточная линия 32 пропускает флюид из каротажного зонда 20 в инструмент оценки пласта 28 для измерения. Инструмент оценки пласта может быть представлен с пробоотборной камерой 246, соединенной с поточной линией 32 для приема скважинного флюида. Флюид, собранный в пробоотборной камере 246, может собираться в ней для извлечения на поверхность или может выходить через выпускное отверстие 248 в корпусе 250 внутрискважинного инструмента 210. Необязательно поток скважинного флюида в и/или через внутрискважинный инструмент 210 может управляться одним или более устройствами управления потоком, такими как насос 252, пробоотборная камера 246, клапан 254 и/или другие устройства.

Электрохимический датчик 230 располагается в инструменте оценки пласта 28 и соединен с поточной линией 32 для измерения параметров скважинного флюида, проходящего через поточную линию 32. Электрохимический датчик 230 может быть использован для обнаружения определенных химических веществ в скважинном флюиде. Обнаружение может быть выполнено с использованием электрохимических методов, таких как обнаружение посредством датчиков, потенциометрический, гальваностатический, амперометрический и другие электрохимические методы.

Как проиллюстрировано на фиг. 2.2, электрохимический датчик 230 может реагировать на определенные химические вещества в скважинном флюиде, такие как H_2S и/или другие агрессивные и/или потенциально опасные материалы.

Электрохимический датчик 230 содержит электрохимическую ячейку 256, расположенную между переборкой 260 и газопроницаемой мембраной 258. Переборка 260 может быть из немагнитного материала, такого как полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), способного поддерживать электрохимическую ячейку и электроды 256 во внутрискважинном инструменте 210.

Газопроницаемая мембрана 258 располагается возле поточной линии 32 для обеспечения воздействия на нее скважинного флюида. Мембрана 258 обеспечивает перемещение газообразных видов, таких как H_2S , через мембрану 258 в электрохимическую ячейку 256. В примере на фиг. 2.2 электрохимическая ячейка 256 содержит воспринимающий раствор, содержащий электрокаталитический посредник (например, водорастворимый ферроцен), растворимый в водном растворе внутри электрохимической ячейки 256. Этот вид может окисляться на воспринимающей поверхности 262 электрохимической ячейки 256 (например, на поверхности электродов) для образования ионов, которые при наличии H_2S уменьшаются, возвращаясь к своему исходному состоянию. Затем посредник может повторно окисляться на воспринимающей поверхности 262. Электрохимическая воспринимающая поверхность 262 может быть сконфигурирована для измерения электрических изменений в результате реакций, вызванных окислением ферроценового посредника.

Электрохимический датчик 230 может обеспечивать, например, механистический канал, задающий электрокаталитическое уменьшение ферроцена за счет сульфида. Например, ферроцен может окисляться на воспринимающей поверхности 262 электрохимической ячейки 256 с последующим образованием ионов ферроцена в присутствии сульфида и равномерным уменьшением иона ферроцена обратно к ферроцену, который может повторно окисляться на воспринимающей поверхности 262. Кажущееся увеличение ионов ферроцена нарушает базовую вольтамперометрию вследствие увеличения окислительного потока (и заряда), что может быть измерено электрохимической ячейкой 256 и использоваться для определения концентрации химических веществ (например, H_2S) в скважинном флюиде.

Снова со ссылкой на фиг. 2.1, один или более дополнительных датчиков S могут быть необязательно обеспечены для измерения различных скважинных параметров и/или характеристик флюида. Датчик (датчики) может включать, например, измерительные приборы (например, кварц), плотнометры, вискозиметры, датчики удельного сопротивления, радиоизотопные датчики и/или другие устройства измерения и/или обнаружения, выполненные с возможностью получения скважинных данных, касающихся, например, скважинных условий и/или характеристик флюида. Как проиллюстрировано, также предложен датчик давления PS для измерения давления флюида в поточной линии 32.

Необязательно внутрискважинный инструмент может быть обеспечен внутрискважинным блоком 234, который могут быть аналогичен поверхностному блоку 34 (фиг. 1.1 и 1.2). Внутрискважинный блок 234 может быть в сообщении с поверхностным блоком 34, инструментом оценки пласта 28, электрохимическим датчиком 30 и/или другими частями внутрискважинного инструмента 10 для прохождения между ними сигналов (например, данных, питания, команды и т.д.). Поверхностный блок 34 и/или внутрискважинный блок 234 могут быть обеспечены средствами обработки (например, центральным процессором (ЦП)) для выборочного объединения и/или анализа данных и/или баз данных с целью сбора данных из различных источников. Поверхностный блок 34 и/или внутрискважинный блок 234 могут быть обеспечены аналитическими средствами, такими как моделирование, для обработки при необходимости различных данных.

Фиг. 3.1 и 3.2 иллюстрируют электрохимический датчик 330, используемый с внутрискважинными инструментами 10.1, 10.2, 10 по фиг. 1.1-2.1. Фиг. 3.1 иллюстрирует перспективный вид электрохимического датчика 330. Фиг. 3.2 иллюстрирует вид в поперечном сечении электрохимического датчика 330, выполненном вдоль линии 3.2-3.2. Электрохимический датчик 330 содержит электрохимическую ячейку 356, поддерживаемую переборкой 360 и защищенную мембраной 358. Переборка 360 может быть аналогична переборке 260.

Электрохимическая ячейка 356 может содержать множество электродов, датчик, измерительные приборы или другие устройства, выполненные с возможностью измерения скважинных параметров. Как проиллюстрировано, электрохимическая ячейка обеспечена ячейчными электродами, в том числе контрольным электродом 363 и противозлектродом 364. Электрохимическая ячейка 356 также содержит комбинацию ячейчных датчиков, включающую датчик аналитов 366, датчик pH 368 и датчик температуры 370. Электроды и ячейчные датчики имеют измерительный конец, расположенный вдоль воспринимающей поверхности 362 электрохимической ячейки 356 смежно с мембраной 358.

Контрольный электрод и противозлектрод 363, 364 могут быть обычными электродами, выполненными с возможностью обеспечивать контрольные измерения и измерения учета. Противозлектрод (или вспомогательный электрод) 364 может использоваться с контрольным электродом 363 и индикаторными электродами для вольтамперометрического анализа или другой функции, связанной с течением электрического тока. Контрольный электрод 363 может использоваться для создания электрического потенциала, по которому могут быть измерены другие потенциалы. Электроды 363, 364 могут быть меньше, чем (например, около половины размера) ячейные датчики.

Датчиком аналитов 366 может быть любой датчик, выполненный с возможностью обнаружения и/или измерения параметров химических веществ, таких как H_2S , CH_4 , CO_2 , HG , O_2 , H_2 и/или аналиты, в скважинном флюиде. Датчик аналитов 366 может представлять собой, например, алмазный с примесью бора (BDD), стеклоуглеродный, графитово-субстратный, платиновый и/или золотой электрод. Датчик аналитов 366 может быть сконфигурирован, например, для измерения квадратно-волновой и циклической вольтамперометрий различных химических веществ в электрохимическом датчике 330.

Датчик pH 368 может представлять собой любой датчик, выполненный с возможностью определять pH химического вещества в скважинном флюиде, такой как плоский графитовый электрод с модифицированной кромкой (EPPG). Измерение pH может основываться либо на амперометрическом, потенциометрическом измерении или измерении другого типа. Потенциометрический подход может, например, использовать стеклянный электрод, чтобы содействовать обработке и высокой избирательности по отношению к измерению pH. Ряд других датчиков pH, которые могут быть использованы, может основываться на ион-селективных мембранах, ион-селективных полевых транзисторах, полюсных микродатчиках, а также оптических и металлических оксидных слоях. Могут использоваться один или более таких датчиков pH.

Датчик pH может представлять собой каротажный зонд pH, основанный на принципе, например, окислительно-восстановительной химии антрахинона, $\text{N,N}'$ -дифенил- p -фенилендиамин (DPPD) и/или гексацианоферрата никеля. Протокол обнаружения может основываться, например, на чувствительности к pH окислительно-восстановительной химии антрахинона или DPPD и нечувствительности к pH видов окислительно-восстановительной химии гексацианоферрата никеля. Такое обнаружение может охватывать и другие редокс-активные чувствительные и нечувствительные к уровню pH соединения.

В одном примере датчик pH 368 использует антрахиноновый плоский пиролитический графитовый электрод с модифицированной кромкой и водорастворимый посредник t -бутилферроцин сульфат, применяемый для обнаружения сульфида. В этом случае датчик pH 368 может определять, например, pH с помощью редокс-активных и чувствительных к pH видов (антрахинон), и использовать редокс-активный, нечувствительный к pH компонент в качестве контрольного соединения (например, t -бутилферроцин сульфат). pH измеряется с помощью разницы потенциалов между двумя редокс-активными фрагментами.

Датчик температуры 370 может представлять собой, например, простой термоэлемент с точностью до около 1°C . Реакция электрохимического датчика 330 может основываться на ряде параметров, а этом предполагает, что может быть выполнено несколько измерений *in situ* в целях обеспечения требуемых эксплуатационных и интерпретируемых средств. Такие измерения могут включать, например, давление в поточной линии, температуру, pH раствора посредника, концентрацию посредника и/или область измерения электрода, как предусмотрено комбинацией средств измерения электрохимического датчика 330.

Электрохимический датчик 330 может быть обеспечен дополнительными датчиками, такими как внутрискважинный датчик S, как проиллюстрировано на фиг. 3.2. Внутрискважинный датчик S проиллюстрирован в электрохимической ячейке 356, но также может быть предоставлен во внутрискважинном инструменте (см., например, 210 на фиг. 2.1). Например, внешнее давление может быть измерено датчиками давления PS внутри поточной линии 232 (фиг. 2.1).

Электрохимический датчик 330 может быть также обеспечен датчиком посредника M для измерения концентрации посредника в электрохимической ячейке 356. Датчик посредника может также использоваться для контроля различных параметров, измеряемых различными средствами измерения, и для обеспечения возможности электрохимическому датчику 330 проводить автокалибровку. Калибровка может применяться, например, для учета изменений скважинных условий и/или изменений, которые происходят в электрохимическом датчике 330 во время измерения.

Фиг. 4-9 иллюстрируют различные выходные данные, которые могут генерироваться электрохимическим датчиком 330 (фиг. 3.1, 3.2). Фиг. 4 представляет собой график 400, иллюстрирующий данные циклической вольтамперометрии, измеренные электрохимическим датчиком 330. На графике проиллюстрирован ток i (ось y) в зависимости от потенциала P (ось x) для скважинного флюида с pH 7 и при температуре 34°C , с увеличением объемов раствора аналита (NA_2S), добавленного к нему, как указано стрелкой. Выходные данные были получены с помощью посредника ферроцена при увеличении концентрации H_2S .

Как проиллюстрировано на графике 400, с увеличением объема аналита возрастает ток. Отклик данного тока может зависеть от ряда факторов. Например, следующее ниже уравнение Рендельса-Севича описывает воздействие скорости сканирования на пиковое значение тока (i_p):

$$i_p = 0.4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

где i_p представляет собой максимальный ток, n представляет собой число электронов, перемещенных в окислительно-восстановительное событие (например, 1), A представляет собой площадь электрода, F представляет собой постоянную Фарадея, D представляет собой коэффициент диффузии ферроцена, C представляет собой концентрацию ферроцена, и v представляет собой скорость сканирования. Уравнение Рендельса-Севича (уравнение (1)) показывает, что базовый ток может быть пропорционален концен-

трации ферроцена в скважинном флюиде, температуре скважинного флюида и коэффициенту диффузии данного вида.

Фиг. 5 иллюстрирует график 500, показывающий заряд Ch (± 200 мВ около пика) (ось y) в зависимости от концентрации H_2S (ось x). Этот график преобразует результаты измерений циклической вольтамперометрии по фиг. 4 в график комплексного заряда i в пределах области пика окисления в зависимости от концентрации NA_2S . Как показывает этот график, каталитическое увеличение тока i (и заряда) может, следовательно, быть пропорциональным концентрации H_2S .

Реакция аналитов может зависеть от параметров, как проиллюстрировано на фиг. 5, и от pH воспринимающего раствора и концентрации посредника. Флуктуации pH воспринимающего раствора могут влиять на интерпретацию концентрации сульфида, который обнаруживается за пределами электрохимической ячейки. Такая флуктуация воспринимающего раствора может возникать из-за внезапного притока высокой концентрации CO_2 , тем самым снижая значение pH воспринимающего раствора.

Фиг. 6.1-6.3 представляют собой графики 600.1-600.3, иллюстрирующие приведенные в качестве примера концентрации химических веществ (например, H_2S и CO_2), измеренные при различных условиях. Фиг. 6.1 иллюстрирует концентрацию H_2S (ось y) в зависимости от температуры пластового резервуара (ось x). Фиг. 6.2 иллюстрирует концентрацию CO_2 (ось y) в зависимости от температуры пластового резервуара (ось x). Фиг. 6.3 иллюстрирует концентрацию CO_2 (ось y) в зависимости от концентрации H_2S (ось x). Как проиллюстрировано на фиг. 6.1-6.3, концентрация H_2S и CO_2 может быть графически представлена (например, графики 600.1, 600.2) как функция температуры, вместе с перекрестным графиком (например, 600.3) между концентрацией H_2S и CO_2 .

Как проиллюстрировано также на фиг. 6.1-6.3, концентрация H_2S может быть пропорциональна концентрации CO_2 , и, следовательно, притоки CO_2 в электрохимическую ячейку 356 не могут не учитываться. Для учета потенциального воздействия CO_2 на измерение H_2S , pH ячейки камеры также может быть измерено в том случае, когда наличие CO_2 влияет на измерение. Концентрации могут быть измерены на поверхности посредством, например, детекторных трубок (например, колориметрические трубки газоанализатора Драгер) и рассмотрены совместно с температурой сепаратора, давлением сепаратора, рекомбинированным составом пластового флюида, обводненностью, температурой и давлением пласта и/или моделирующим устройством (например, моделирующее устройство давления, объема, температуры, такое как PVTsim™) для расчета концентрации аналита (например, H_2S) в скважинном флюиде.

Фиг. 7 представляет собой график 700, иллюстрирующий квадратно-волновую вольтамперометрию отклика датчика pH 368 (фиг. 3.2) на увеличение CO_2 в скважинном флюиде. График 700 иллюстрирует ток i (ось y) в зависимости от потенциала $P(V)$ (ось x) для скважинного флюида, имеющего различные объемы CO_2 . Как проиллюстрировано данным графиком 700, когда CO_2 , подверженная воздействию химической ячейки 356 (фиг. 3.2), увеличивается, как проиллюстрировано стрелками, то как волна ферроцена (Fc), так и волна антрахинона (Aq) имеют сдвиг потенциала. Этот сдвиг может быть вызван неустойчивой природой контрольного электрода 363 (фиг. 3.2). Более подробный анализ межпикового разделения 771 кривых показывает, что пики ферроцена (Fc) и антрахинона (Aq) сближаются друг с другом с увеличением концентрации CO_2 , тем самым указывая на изменение pH.

Фиг. 8.1 и 8.2 иллюстрируют графики 800.1, 800.2, показывающие изменения pH флюида в фосфатном/двууглекислом буфере. Фиг. 8.1 представляет собой график 800.1 изменения разности напряжений (ΔE) (ось y) в зависимости от времени t (ось x) для скважинного флюида при $100^\circ C$ с давлениями CO_2 , составляющими 7,5 бара, 10 бар, 15 бар и 19,8 бара. Фиг. 8.2 представляет собой график 800.2 изменения разности напряжений (ΔE) (ось y) в зависимости от времени t (ось x) для скважинного флюида при $125^\circ C$ с давлениями CO_2 , составляющими 15 бар, 17,5 бара и 19,8 бара. Эти графики показывают, что скважинному флюиду требуется около 5 ч времени t для нагрева до температур в глубине скважины. После того как достигнута температура в глубине скважины, значение ΔE стабилизируется при каждом давлении CO_2 . С помощью калибровки, подробно описанной выше, самое низкое значение pH (например, при CO_2 19,8 бара и $125^\circ C$) составляет около 6,25 единицы pH.

Как проиллюстрировано на фиг. 8.1 и 8.2, в некоторых случаях может потребоваться задержка, до того, как могут выполняться измерения. Например, в ходе, по меньшей мере, некоторых измерений, таких как измерение H_2S , измерение pH, измерения концентрации посредника, и циклическое вольтамперометрическое измерение, сульфид может разрушаться в пределах диффузионного слоя индикаторного электрода. Может потребоваться время для обеспечения локального пополнения до следующего измерения. Например, в условиях не размешивания на электроде в 3 мм при $75^\circ C$ пополнение может занять от около 7 до 8 мин. Измерение концентрации посредника может осуществляться на том же электроде, что и измерение H_2S , и его можно сделать за те же 7-8 мин. Приведенный в качестве примера цикл измерения может включать выполнение измерений, таких как измерения H_2S и pH, с периодом ожидания (например, от около 5 до около 8 мин) между измерениями.

Фиг. 9 иллюстрирует график 900, показывающий pH (ось y) в зависимости от давления CO_2 (ось x) при $100^\circ C$. Как проиллюстрировано на фиг. 9, измеренный pH показан при разных давлениях CO_2 , наряду с барами погрешностей вследствие повторения измерений. График 900 иллюстрирует, что погрешно-

сти измерений находятся в диапазоне около $\pm 0,20$ единицы pH. Как проиллюстрировано на фиг. 9, может использоваться комбинация датчиков (например, датчика аналитов 366, датчика pH 368 и датчика посредника М) для измерения различных скважинных параметров и обеспечения оценки на основании множественных результатов измерений. Также могут использоваться комбинации датчиков для выполнения калибровок с целью устранения потенциальных погрешностей в измерениях.

Погрешность может возникнуть по различным причинам. Например, изменения pH могут возникнуть в процессе измерения и/или концентрация посредника может измениться (и каким-то образом повлиять на калибровочную кривую) по нескольким причинам. В другом примере вода может проходить через мембрану за счет разностей минерализации между флюидом в измерительной ячейке и соляными растворами в поточной линии (осмос), вызывая изменение эффективной концентрации посредника.

В некоторых случаях датчик 330 может подвергаться воздействию концентрированных соляных растворов (или как при тестировании газовых смесей - газа с низкой влажностью). Например, ферроцен может проходить через мембрану 358. Это перемещение может произойти, если плотный селективный слой мембраны 358 пластифицируется в результате длительного воздействия CO_2 высокой концентрации или сырой нефти, или из-за нарушения уплотнения. В другом примере ферроцен может термически разлагаться внутри ячейки при высоких температурах, что приводит к снижению его концентрации.

Может быть использована калибровка для учета, по меньшей мере, некоторых из элементов, которые могут повлиять на измерение. График 900 иллюстрирует, как датчик pH может быть применен внутри датчика H_2S с целью калибровки в отношении любых отклонений pH. Помимо измерения pH, может контролироваться концентрация посредника. Эта операция может проводиться с использованием квадратноволновой вольтамперометрии для контроля за концентрацией посредника в присутствии и в отсутствие аналита.

Фиг. 10 представляет собой схематическую диаграмму, иллюстрирующую цепь измерения 1000 для определения параметров химических веществ в скважинном флюиде. Цепь измерения 1000 демонстрирует процесс применения измерений 1080.1-1080.3, генерируемых электрохимическим датчиком 330, в определении скважинных параметров. Различные измерения электрохимическим датчиком 330 могут включать воздействия множества параметров, которые могут влиять на скважинные параметры.

Как проиллюстрировано, цепь измерения 1000 включает три различных типа электрохимических измерений 1080.1-1080.3. Измерение 1080.1 представляет собой график квадратноволновой вольтамперометрии, измеренной датчиком аналитов 366. Измеренная квадратноволновая вольтамперометрия может быть применена для прогнозирования выходных данных 1081.1, таких как концентрация посредника МС. Измерение 1080.2 может представлять собой график циклической вольтамперометрии, измеренной датчиком аналитов 366 для предоставления выходных данных 1081.2, таких как вольт-амперная характеристика $i\text{-}V(Q)$. Измерение 1080.3 может представлять собой квадратноволновую вольтамперометрию, измеренную датчиком pH 368. Это измерение 1080.3 может быть применено для вывода выходных данных 1081.3, таких как pH.

Дополнительные входные данные могут быть объединены с выходными данными 1080.1-1080.3 для анализа. Например, могут быть измерены и/или предоставлены другие параметры, такие как входные данные температуры 1082.1, измеренные датчиком температуры 370, и/или входные данные давления 1082.2, измеренные датчиком давления PS в поточной линии (фиг. 2.1).

Различные измерения могут быть выполнены электрохимическим датчиком 330 как часть процесса, или отдельно представлены на основании статистических данных, данных заказчика, библиотек или других источников.

Эталонная модель 1084.1 может применяться для объединения различных выходных данных 1081.1-1081.3, генерируемых на основании результатов измерений 1080.1-1080.3 с входными данными 1082.1. Эта эталонная модель может представлять собой обычную эталонную модель, выполненную с возможностью комбинирования выходных данных. На основании этой комбинации могут выводиться вторичные выходные данные 1083, такие как концентрация xH_2S H_2S в электрохимической ячейке 356. На основании этих вторичных выходных данных 1083 также могут быть объединены входные данные температуры 1082.1 и входные данные давления 1082.2 с использованием модели растворимости газа 1084.2. Модель растворимости газа может быть обычной моделью, выполненной с возможностью объединять выходные данные. Затем третьи выходные данные 1085, такие как эквивалентное парциальное давление H_2S в $\text{yH}_2\text{S.P}$ поточной линии, могут быть выведены на основании модели растворимости газа 1084.2.

Необязательно, дополнительные данные могут быть включены в различные части цепи измерения с целью дальнейшей обработки различных выходных данных. Например, статистические данные о флюиде, буровой, внутрискважинном инструменте или другие сведения могут представлять собой входные данные для улучшения моделей 1084.1, 1084.2. Дополнительная информация также может быть использована, например, для улучшения выходных данных 1081.1-1081.3, генерируемых на основании результатов измерений 1080.1-1080.3. Могут быть обеспечены другие скважинные параметры посредством измерений и/или выходных данных. Могут применяться иные модели и/или комбинации данных для получения другой информации о работах внутри ствола скважины. Перекрестные проверки и калибровки не-

обязательно могут осуществляться для обеспечения качества и контроля качества.

Фиг. 11.1 и 11.2 представляют собой блок-схемы, иллюстрирующие способы 1100.1 определения параметров скважинного флюида. Данный способ 1100.1 включает 1190 помещение внутрискважинного инструмента с электрохимическим датчиком внутрь ствола скважины. Электрохимический датчик содержит переборку, перемещаемую внутрискважинным инструментом, мембрану, подверженную воздействию скважинного флюида в поточной линии, и электрохимическую ячейку, поддерживаемую переборкой возле мембраны. Электрохимическая ячейка содержит множество ячейчных датчиков, по меньшей мере один ячейчный электрод и воспринимающий раствор. Множество ячейчных датчиков включает датчик аналитов, датчик температуры и датчик pH. Способ также включает 1192 обеспечение воздействия скважинного флюида в поточной линии на мембрану и 1194 измерение параметров скважинного флюида посредством измерения электрических сигналов, генерируемых реакцией между воспринимающим раствором с некоторыми аналитами в скважинном флюиде и множеством ячейчных датчиков.

Способ 1100.2 включает 1195 получение измерений квадратноволновой и циклической вольтамперометрий электрохимического датчика, подверженного воздействию скважинного флюида, 1196 генерирование параметров электрода электрохимического датчика на основании квадратноволновой и циклической вольтамперометрий (при этом параметры электрода включают концентрацию посредника, вольтамперные характеристики и pH), 1197 получение измерений температуры и давления в скважинном флюиде, 1198 образование концентрации аналита скважинного флюида посредством объединения сгенерированных параметров электрода с результатом измерения температуры с использованием эталонной модели и 1199 генерирование давления аналита посредством объединения концентрации аналита с измеренным давлением с использованием модели растворимости газа. Различные комбинации способов 1100.1, 1100.2 могут быть выполнены в любом порядке.

Для компонентов, операций или конструкций, описанных в данном документе как отдельный экземпляр, могут быть обеспечены множественные экземпляры. В целом, конструкции и функции, представленные в виде отдельных компонентов в приведенных в качестве примера конфигурациях, могут быть выполнены в виде комбинированной конструкции или компонента. Аналогично, конструкции и функции, представленные в виде отдельного компонента, могут быть выполнены в виде отдельных компонентов. Эти и другие изменения, модификации, дополнения и усовершенствования могут входить в объем заявленного объекта изобретения.

Хотя выше подробно описаны только некоторые приведенные в качестве примера варианты реализации изобретения, специалисты в данной области техники без труда поймут, что многие модификации возможны в приведенных в качестве примера вариантах реализации изобретения без существенного отхода от данного изобретения. Соответственно, все такие модификации предназначены для включения в объем данного раскрытия изобретения, как определено в следующей формуле изобретения. В формуле изобретения пункты, излагающие средство и функцию, предназначены для охвата конструкций, описанных в данном документе в качестве выполняющих приведенную функцию, и не только конструктивных эквивалентов, но и эквивалентных конструкций. Таким образом, хотя гвоздь и винт могут не быть конструктивными эквивалентами в том смысле, что гвоздь действует цилиндрическую поверхность для скрепления вместе деревянных частей, а винт действует винтовую поверхность, в среде скрепления деревянных частей гвоздь и винт могут быть эквивалентными конструкциями. Заявитель явно выражает намерение не ссылаться на 35 U.S.C. § 112, пункт 6, для каких-либо ограничений любых пунктов формулы в данном документе, за исключением тех пунктов, в которых формула прямо использует слова "средство для" вместе с соответствующей функцией.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Измерительное устройство, размещаемое в стволе скважины, который проникает в подземный пласт, причем измерительное устройство имеет поточную линию для приема скважинного флюида, при этом измерительное устройство содержит:

корпус со стенками;
мембрану, подвергающуюся воздействию скважинного флюида в поточной линии; и
электрохимическую ячейку, поддерживаемую стенкой, смежной с и защищаемой мембраной, причем электрохимическая ячейка содержит множество ячейчных датчиков, по меньшей мере один ячейчный электрод и воспринимающий раствор, и датчик посредника, при этом множество ячейчных датчиков включает датчик аналитов, датчик температуры и датчик pH, причем воспринимающий раствор обладает способностью вступать в реакцию с определенными аналитами в скважинном флюиде для генерирования электрических сигналов, измеряемых множеством ячейчных датчиков, в результате чего могут измеряться параметры химических веществ в скважинном флюиде,

причем датчик аналитов измеряет квадратноволновую и циклическую вольтамперометрию, при этом датчик температуры выполнен с возможностью измерения температуры с использованием эталонной модели,

причем датчик pH выполнен с возможностью измерения квадратноволновой вольтамперометрии, а

датчик посредника выполнен с возможностью определения концентрации посредника на основании квадратноволновой вольтамперометрии, вольт-амперной характеристики и pH, и

вычислительное средство, выполненное с возможностью определения с помощью эталонной модели концентрации аналита в скважинном флюиде в поточной линии из концентрации посредника, вольт-амперной характеристики, и значения pH с температурой, и измерения давления скважинного флюида в поточной линии с помощью мембраны, подвергающейся воздействию скважинного флюида в поточной линии, и определения парциального давления аналита в поточной линии из концентрации аналита, полученного с помощью эталонной модели и измеренного давления с использованием модели растворимости газа.

2. Устройство по п.1, отличающееся тем, что датчик аналитов содержит по меньшей мере один из датчиков H_2S , CH_4 , CO_2 , Hg , O_2 и H_2 .

3. Устройство по п.1, отличающееся тем, что H_2S обнаруживается датчиком аналитов через опосредованное окисление по электрокаталитическому каналу.

4. Устройство по п.1, отличающееся тем, что множество ячейчных датчиков генерирует аналитический сигнал в зависимости от параметров, измеренных по меньшей мере одним из множества датчиков.

5. Устройство по п.1, отличающееся тем, что по меньшей мере один ячейчный электрод включает по меньшей мере один из: противоэлектрода и контрольного электрода.

6. Устройство по п.5, отличающееся тем, что множество ячейчных датчиков соединено по меньшей мере с одним из: противоэлектродом и контрольным электродом.

7. Устройство по п.6, отличающееся тем, что, по меньшей мере, индикаторный электрод имеет, по меньшей мере, такие же размеры, как и противоэлектрод.

8. Устройство по п.1, отличающееся тем, что воспринимающий раствор содержит электрокаталитический посредник, содержащий по меньшей мере одно из: ферроцена, ферроцианида и их комбинаций.

9. Устройство по п.1, отличающееся тем, что множество ячейчных датчиков содержит датчик H_2S , датчик pH и датчик CO_2 .

10. Способ определения скважинных параметров скважинного флюида возле ствола скважины, проникающего в подземный пласт, включающий:

размещение устройства по п.1 в стволе скважины, воздействие скважинным флюидом в поточной линии на мембрану; и

измерение параметров скважинного флюида посредством измерения электрических сигналов, генерируемых реакцией между воспринимающим раствором с некоторыми аналитами в скважинном флюиде и множеством ячейчных датчиков,

при этом измерение параметров содержит измерение квадратноволновой вольтамперометрии с помощью датчика аналитов, циклической вольтамперометрии с помощью датчика аналитов и квадратноволновой вольтамперометрии с помощью датчика pH,

определение концентрации посредника на основании квадратноволновой вольтамперометрии, вольт-амперной характеристики и pH,

определение концентрации аналита в скважинном флюиде в поточной линии посредством объединения концентрации посредника, вольт-амперной характеристики и значения pH с температурой, измеренной с использованием эталонной модели,

измерение давления скважинного флюида в поточной линии и определения парциального давления аналита в поточной линии посредством объединения концентрации аналита с измеренным давлением с использованием модели растворимости газа.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что измерение включает определение pH с использованием по меньшей мере одного из: редокс-активных и чувствительных к pH видов, редокс-активного, чувствительного к pH и редокс-активного, нечувствительного к pH компонента и разности потенциалов двух редокс-активных фрагментов.

12. Способ по п.10, дополнительно включающий калибровку дрейфа показаний контрольного электрода с датчиком pH.

13. Способ определения скважинных параметров скважинного флюида возле ствола скважины, проникающего в подземный пласт, включающий:

размещение измерительного устройства по п.1 в скважине;

получение измерений квадратноволновой и циклической вольтамперометрии измерительного устройства, подверженного воздействию скважинного флюида;

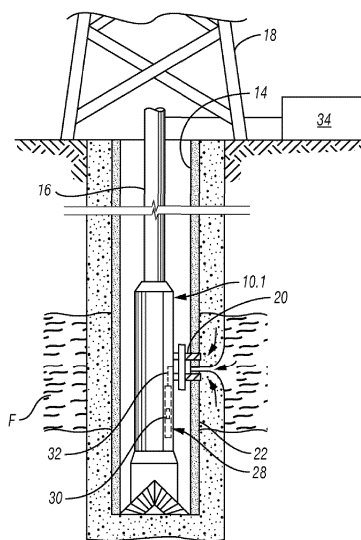
генерирование параметров электрода измерительного устройства на основании квадратноволновой и циклической вольтамперометрии, при этом параметры электрода включают концентрацию посредника, вольт-амперные характеристики и pH;

получение измерений температуры и давления скважинного флюида;

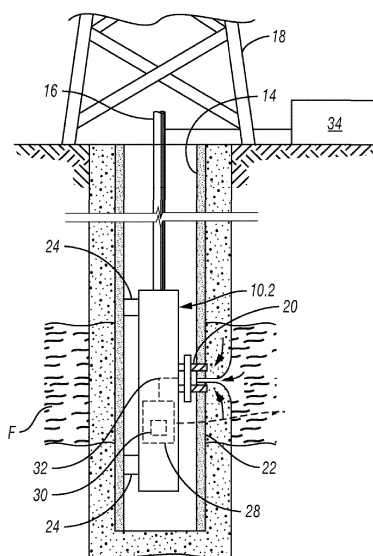
объединение сгенерированных параметров электрода с результатом измерения температуры с использованием эталонной модели для образования концентрации аналита скважинного флюида; и

генерирование давления аналита посредством объединения концентрации аналита с результатом измерения давления с использованием модели растворимости газа.

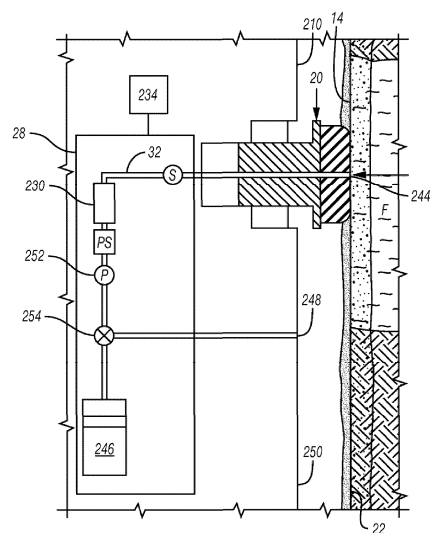
14. Способ по п.13, отличающийся тем, что получение включает измерение скважинного флюида измерительным устройством, при этом электрохимическая ячейка содержит множество ячейечных датчиков, по меньшей мере один ячейечный электрод и воспринимающий раствор, и при этом множество ячейечных датчиков включает датчик аналитов, датчик температуры и датчик pH.



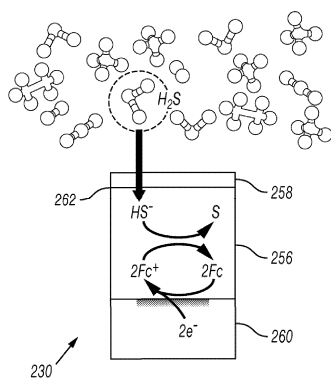
Фиг. 1.1



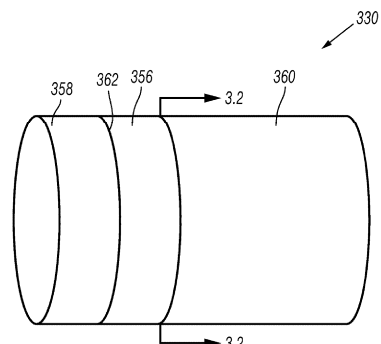
Фиг. 1.2



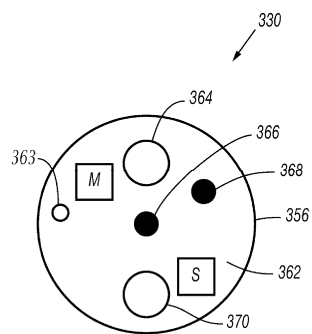
Фиг. 2.1



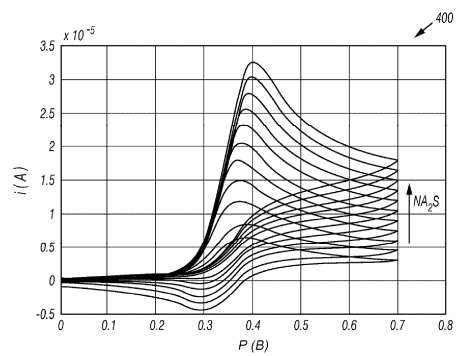
Фиг. 2.2



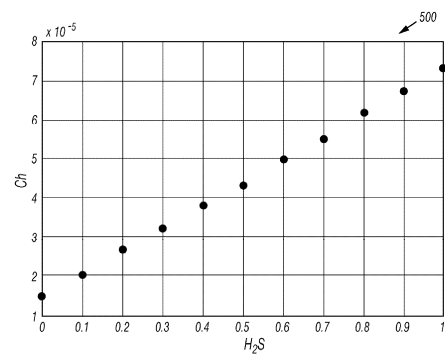
Фиг. 3.1



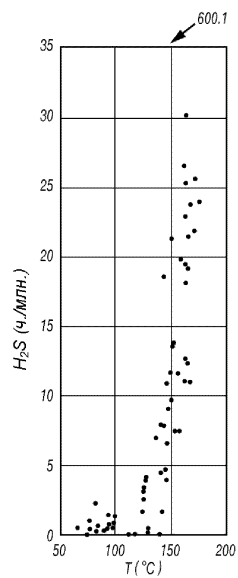
Фиг. 3.2



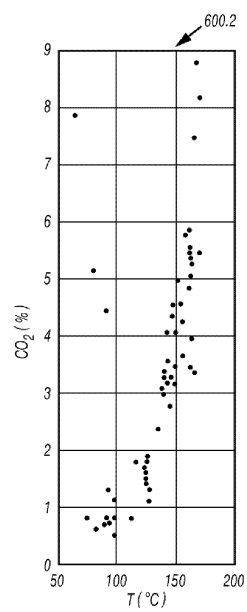
Фиг. 4



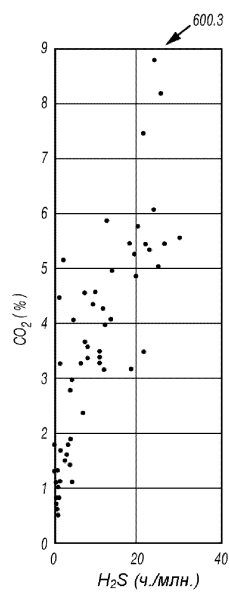
Фиг. 5



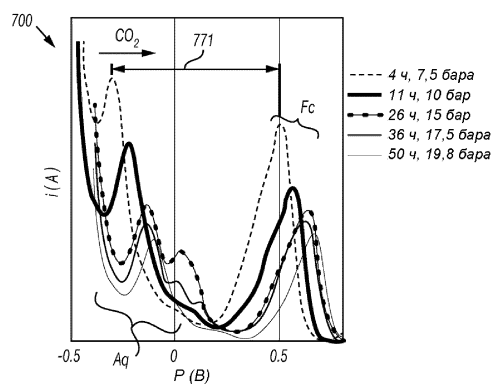
Фиг. 6.1



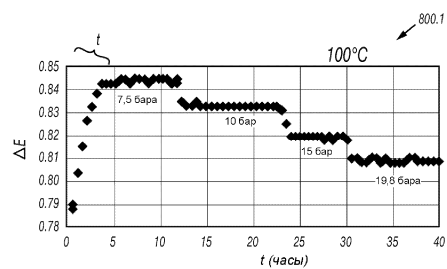
Фиг. 6.2



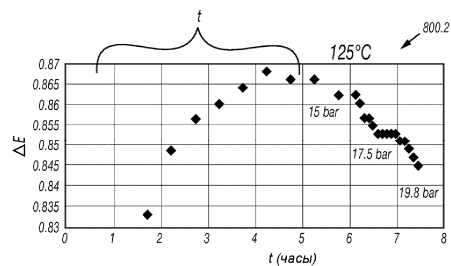
Фиг. 6.3



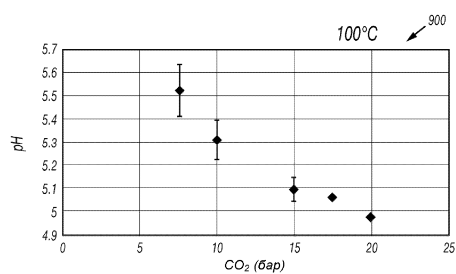
Фиг. 7



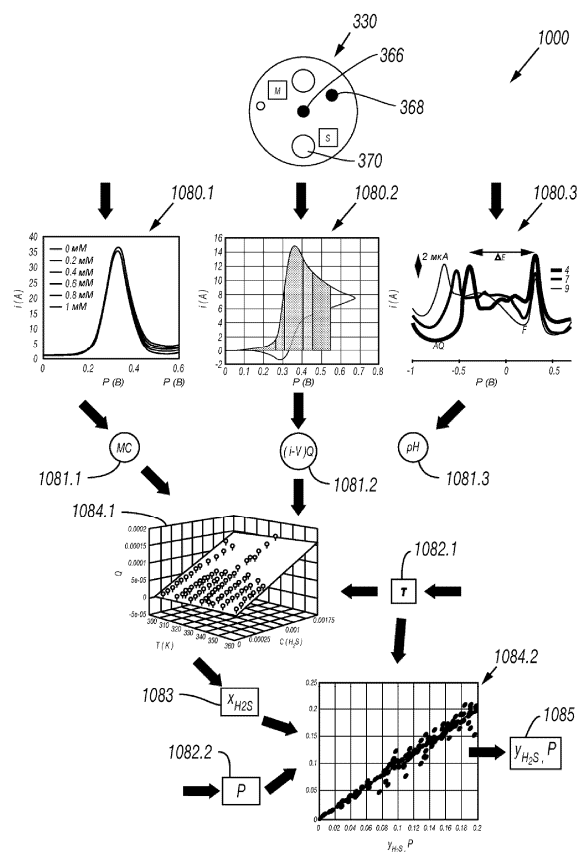
Фиг. 8.1



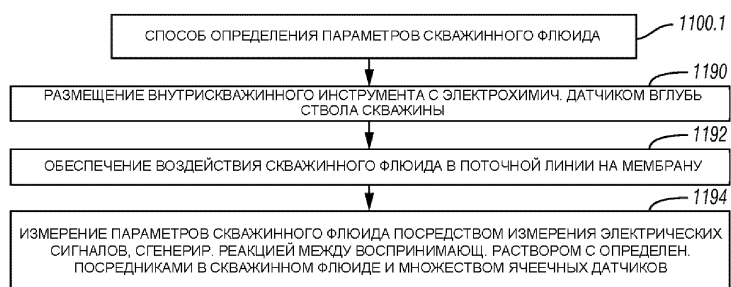
Фиг. 8.2



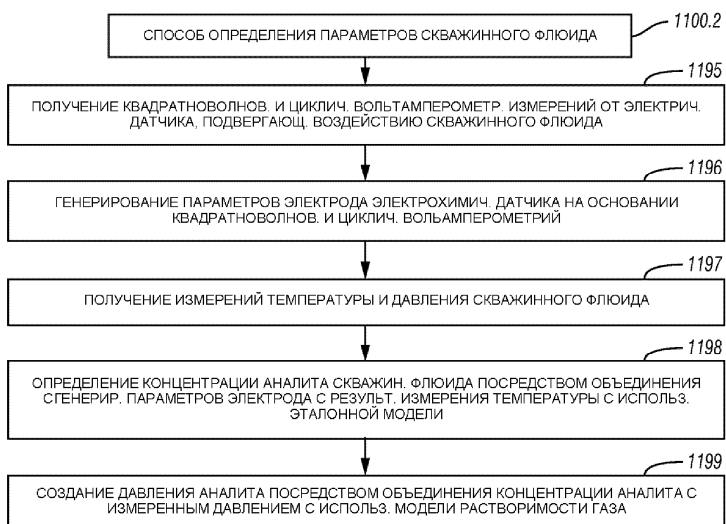
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11.1



Фиг. 11.2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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