

СТО ИНТИ S.100.15-2022

RU

ПОЛИАНИОННАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА ДЛЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

Общие технические условия



Предисловие

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Комитетом по высокотехнологичным сервисам при бурении и заканчивании скважин АНО «Институт нефтегазовых технологических инициатив»

2 ВНЕСЕН Комитетом по высокотехнологичным сервисам при бурении и заканчивании скважин АНО «Институт нефтегазовых технологических инициатив»

3 ПРИНЯТ АНО «Институт нефтегазовых технологических инициатив»

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения АНО «Институт нефтегазовых технологических инициатив».

Содержание

Нормативные ссылки	4
1 Общая часть	5
2 Метод определения присутствия крахмала и его производных	6
3 Определение влажности.....	8
4 Процедуры с испытательной жидкостью, содержащей ПАЦ	9
5 Требования безопасности	14
6 Требования к упаковке и хранению.....	14
Библиография.....	15

Нормативные ссылки

ГОСТ 33696-2015 Растворы буровые. Лабораторные испытания

ГОСТ 56946-2016 Нефтяная и газовая промышленность. Материалы буровых растворов. Технические условия и испытания

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 33213-2014 Контроль параметров буровых растворов в промысловых условиях. Растворы на водной основе

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 15846-2002 Продукция, отправляемая в районы крайнего севера и приравненные к ним местности. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов

Примечание - При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

1 Общая часть

1.1 Полианионная целлюлоза низкой и высокой вязкости (далее ПАЦ-Н и ПАЦ-В соответственно) представляет собой водорастворимый полимер, получаемый на основе химической реакции целлюлозы с карбоксиметилловыми (анионными) группами. Полученный продукт дополнительно очищают для значительного увеличения содержания активного полимера. Он не должен содержать никаких других полисахаридов (крахмала, гуара или других встречающихся в природе полимеров или их производных). Продукт представляет собой сыпучий и/или гранулированный порошок. Физические требования см. в таблице 1.

1.2 ПАЦ широко используется в буровых растворах для контроля фильтрации, вязкости и ингибирования глин. Хотя полевое применение может изменяться, данная процедура рассматривает контроль фильтрации и вязкость.

1.3 Цель этой процедуры состоит в том, чтобы представить простой и воспроизводимый метод оценки свойств ПАЦ.

Примечание. Рекомендуется, чтобы чистота ПАЦ превышала 96% NaСМС (натриевая карбоксиметилцеллюлоза) в пересчете на сухую массу. При этом в соответствии с ГОСТ 56946-2016 должна быть не менее 60%.

1.4 ПАЦ не должен содержать посторонних полимеров. Поэтому необходимо провести качественное определение присутствия крахмала. При обнаружении крахмала дальнейшие испытания проводить не следует, а образец необходимо забраковать.

1.5 Буровой раствор на искусственной морской воде используется для определения вязкости и контроля фильтрации ПАЦ.

1.6 ПАЦ должен отвечать всем требованиям, указанным в 1.1 – 1.5, и при испытаниях по пункту 2 иметь вязкость менее 40 сП для ПАЦ-Н, менее 50 сП для ПАЦ-В и потерю жидкости менее 16 мл (ПАЦ-Н), менее 23 мл (ПАЦ-В) (скорректированная) при низких давлении и температуре.

Примечание. Скорректированная потеря жидкости — это объем фильтрата, собранный между 7,5 мин и 30,0 мин, выраженный в миллилитрах, умноженный на 2. Он исключает внезапную потерю жидкости, наблюдаемую во многих испытаниях на водоотдачу.

1.7 Для обеспечения максимальной эффективности в условиях месторождения рекомендуется, чтобы размер частиц порошка ПАЦ составлял $\geq 0,8$ мм (≥ 20 меш).

Таблица 1 – Физические характеристики ПАЦ-Н и ПАЦ-В

Требование	Значение для ПАЦ-Н	Значение для ПАЦ-В
Наличие крахмала или его производных	отсутствуют	отсутствуют
Содержание влаги	До 10 %	До 10 %
Кажущаяся вязкость	До 40 сП	Не менее 40 сП
Объем фильтрации	До 16 мл	До 23 мл

2 Метод определения присутствия крахмала и его производных

Полимеры на основе эфиров целлюлозы растворимые в воде, типа ПАЦ, не должны содержать крахмала или его производных. По этой причине перед проверкой свойств ПАЦ необходимо качественно определить присутствие рассматриваемого продукта. Если крахмал обнаружен, то проведение дальнейших испытаний не требуется, а образец бракуют.

2.1 Реагенты и аппаратура

Вода дистиллированная.

Йод, х.ч.

Йодид калия, х.ч.

Гидроксид натрия по ГОСТ 4328, разбавленный раствор от 0,1 до 0,5%.

Мешалка.

Контейнер с крышкой вместимостью порядка 700 см³.

Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228.

Мерная колба вместимостью 100 см³ (ГОСТ 1770-74).

Пастерка или капельница пластмассовая.

Секундомер с допустимой погрешностью $\pm 0,1$ мин (минимальный диапазон измерений от 0 до 60 мин).

pH-метр с диапазоном измерения 0 – 14 pH с ценой деления шкалы 0,05 pH.

Пробирки.

2.2 Проведение испытания

Настоящее испытание определяет присутствие крахмала и его производных в полимерах на основе эфиров целлюлозы, растворимых в воде, типа ПАЦ.

Раствор йода/йодида смешивается с раствором анализируемого полимера. В присутствии амилозы (линейная фракция крахмала) образуется окрашенное комплексное соединение.

Готовят раствор йода/йодида, используя мерную колбу вместимостью 100 см³. Добавляют 10 см³ йода, раствор молярной концентрации 0,1 моль/дм. Добавляют 0,60 г йодида калия (KI) и растворяют его, осторожно поворачивая мерную колбу. Доводят объем раствора до 100 см³, разбавив его дистиллированной водой, и тщательно перемешивают. Записывают дату приготовления раствора.

Хранят приготовленный раствор йода/йодида в герметизированном контейнере в темном, прохладном и сухом месте. Раствор может использоваться в течение трех месяцев. По истечении этого срока сливают его и готовят новый раствор.

Готовят 5 %-ный (для ПАЦ-Н) и 1 %-ный (для ПАЦ-В) раствор исследуемого полимера путем добавления в контейнер 400 г дистиллированной воды. Во время перемешивания в мешалке добавляют 20 г (4 г) указанного полимера в течение временного интервала 60 – 120 с при постоянной скорости вращения ротора мешалки. Полимер, растворимый в воде, должен добавляться в этот прибор вдали от шпинделя крыльчатки для минимизации пылеобразования.

После перемешивания в течение 5 мин вынимают контейнер из мешалки и скоблят его стороны лопаточкой для удаления полимера, прилипшего к стенкам контейнера. Необходимо убедиться в том, что весь полимер, прилипший к лопаточке, добавлен в раствор.

Измеряют рН. Если значение рН меньше 10, повышают значение рН путем добавления разбавленного раствора NaOH по капле.

Ставят контейнер в мешалку и продолжают операцию перемешивания. Полное время перемешивания должно составлять 20 мин.

Наливают 2 см³ раствора полимера в пробирку и добавляют порциями по 3 капли за один раз до 30 капель раствора йода/йодида.

Готовят три холостые пробы, используя только дистиллированную воду, вводя 3, 9 и 30 капель раствора йода/йодида, применяемого для сравнения, соответственно.

После добавления каждой 3 капель осторожно вращают пробирку и сравнивают цвет исследуемого раствора с цветом пустых проб. Сравнение цветов должно происходить на белом фоне.

Исследуемый образец приобретает желтый цвет, сравнимый с цветом холостой пробы тогда и только тогда, когда образец не содержит крахмала или его производных.

Если светло-зеленый цвет переходит в темно-синий цвет в растворе либо в осадке, то это указывает на присутствие крахмала (фракция амилозы).

Если светло-розовый цвет переходит в красновато-коричневый цвет, то это указывает на присутствие полизамещенного крахмала, декстрина или крахмалов с высоким содержанием амилопектина.

Появление любого другого цвета является значительным аргументом в пользу присутствия крахмала или его производных.

Мгновенное обесцвечивание указывает на присутствие восстановителя. В этом случае продолжают добавлять капли раствора йода/йодида и сравнивают получаемый цвет.

Присутствие крахмала или его производных противоречит определению продукта и поэтому дальнейшее проведение испытаний бессмысленно.

3 Определение влажности

3.1 Оборудование

Сушильный шкаф с регулируемой температурой до (105 ± 3) °C (до (25 ± 1) °C – для ПАЦ-Н).

Весы с точностью взвешивания $\pm 0,01$ г.

Чашка выпарная.

Шпатель.

Эксикатор, наполненный безводным хлористым кальцием.

3.2 Процедура

Взвешивают $(10,00\pm 0,01)$ г пробы ПАЦ в тарированной выпарной чашке или бюксе.

Высушивают пробу в сушильном шкафу в течение 4 ч. Охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе, наполненном безводным хлористым кальцием.

Повторно взвешивают выпарную чашку, содержащую высушенную пробу. Записывают массу высушенной пробы m_d .

3.3 Расчет влажности ПАЦ

Вычисляют массовую долю влаги ω_h , %, по следующей формуле:

$$\omega_h = 100 \frac{m_0 - m_d}{m_0} \quad (1)$$

где m_0 – масса первичной пробы, г; m_d – масса высушенной пробы, г.

4 Процедуры с испытательной жидкостью, содержащей ПАЦ

4.1 Реактивы и оборудование

Основной раствор соли N 1: 555,6 г гексагидрата хлорида магния (х.ч.), 57,9 г безводного хлорида кальция (х.ч.) и 2,1 г гексагидрата хлорида стронция (х.ч.), разбавленных дистиллированной или деионизированной водой до 1000 см³.

Основной раствор соли N 2: 69,5 г хлорида калия, 20,1 г бикарбоната натрия, 10,0 г бромида калия, 2,7 г борной кислоты и 0,3 г фторида натрия, разбавленных дистиллированной или деионизированной водой до 1000 см³.

Хлорид натрия, х.ч.

Сульфат натрия безводный, х.ч.

Исходный глинистый раствор.

Хлорид калия, х.ч.

Бикарбонат натрия, х.ч.

Деионизированная или дистиллированная вода.

ПАЦ для испытания с известной влажностью.

Термометр диапазоном измерения от 0 до 60 °С с точностью ± 1 °С (± 3 °С для ПАЦ-Н).

Весы с точностью взвешивания $\pm 0,01$ г.

Мешалка со скоростью вращения (11500 ± 300) об/мин с одинарным ребристым рабочим колесом диаметром 25,4 мм (1 дюйм).

Рабочее колесо должно заменяться, когда потеря массы составит 10%. Первоначальная масса лопасти составляет приблизительно 5,5 г. Каждый шпиндель с посаженным на него одинарным синусоидным рабочим колесом должен быть установлен на стороне осаждения.

Емкость для смешивания глубиной 180 мм (7 и 1/8 дюйма), $d=97$ мм (3 и 3/4 дюйма) верхней части, 70 мм (2 и 3/4 дюйма) основания.

Шпатель.

Емкость стеклянная или пластмассовая с пробкой или крышкой для солевого раствора.

Вискозиметр прямой индикации с приводом от двигателя по ГОСТ 33213.

Счетчики времени, два - механический или электрический, с точностью $\pm 0,1$ мин в течение времени испытания (минимальный диапазон измерения 0-60 мин).

Фильтр-пресс в соответствии с ГОСТ 33213.

Цилиндры градуированные: один - ($10 \pm 0,1$) см³ и другой - (500 ± 5) см³.

4.2 Измерение объема фильтрата испытательной жидкости

Готовят искусственную морскую воду, добавив 24,53 г хлорида натрия и 4,09 г безводного сульфата натрия в колбу объемом 1 дм³. Разводят дистиллированной или деионизированной водой до 800 см³. Переливают 20,0 см³ основного раствора №1 и 10,0 см³ основного раствора №2 в колбу и разводят водой до 1000 см³. Регулируют pH до 8,2 с помощью раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/л.

Добавляют ($35,0 \pm 0,01$) г хлорида калия (KCl) в 358 г искусственной морской воды.

После перемешивания в течение ($3 \pm 0,1$) мин добавляют ($1,0 \pm 0,01$) г бикарбоната натрия.

После перемешивания в течение ($3 \pm 0,1$) мин добавляют ($28,0 \pm 0,01$) г исходного глинистого раствора.

После перемешивания в течение $(5\pm 0,1)$ мин извлекают емкость из мешалки и очищают ее стенки шпателем от материала, прилипшего к стенкам. Убеждаются, что весь материал, прилипший к шпателю, перемещен в суспензию.

Снова помещают емкость в мешалку и продолжают перемешивание в течение дополнительных $(5\pm 0,1)$ мин.

Взвешивают $(1,0\pm 0,01)$ г ПАЦ. Равномерно добавляют ПАЦ в суспензию в течение 60 с при перемешивании в мешалке. ПАЦ следует добавлять в воронку на расстоянии от шпинделя рабочего колеса для уменьшения распыления.

После перемешивания в течение $(5\pm 0,1)$ мин извлекают емкость из мешалки и очищают ее стенки шпателем от ПАЦ, прилипшего к стенкам. Убеждаются, что весь материал, прилипший к шпателю, перемещен в суспензию.

Снова помещают емкость в мешалку и продолжают перемешивание. При необходимости емкость может быть извлечена из мешалки и стенки очищены для удаления ПАЦ, прилипшей к стенкам, через 5 или 10 мин. Общее время перемешивания после добавления ПАЦ - (20 ± 1) мин.

Перемешивают суспензию в мешалке в течение $(5\pm 0,1)$ мин.

Переливают суспензию ПАЦ в ячейку фильтра-пресса. Перед добавлением суспензии убеждаются, что каждая часть фильтрующего элемента является сухой и что ни одна из прокладок не повреждена или изношена. Температура суспензии должна быть (25 ± 1) °С. Наливают суспензию в ячейку до уровня ниже 13 мм (1/2 дюйма) от верха. Собирают сборку фильтра-пресса. Помещают фильтрующий элемент в рамку и закрывают перепускной клапан. Ставят емкость под сливной трубкой.

Устанавливают один счетчик времени на $(7,5\pm 0,1)$ мин, а второй счетчик времени на $(30\pm 0,1)$ мин. Запускают оба счетчика времени и устанавливают давление в ячейке (690 ± 35) кПа [(100 ± 5) фунт/кв. дюйм]. Давление должно подаваться с помощью сжатого воздуха, азота или гелия и должно быть подано в течение 15 с после запуска счетчиков времени.

При показании первого счетчика времени $(7,5\pm 0,1)$ мин удаляют емкость и любую жидкость со сливной трубки. Помещают сухой мерный цилиндр объемом 10 см³ под сливной трубкой и продолжают сбор фильтрата до показания второго счетчика времени с периодом 30 мин. Извлекают мерный цилиндр и записывают объем собранного фильтрата. Объем фильтрата представляет объем, собранный в течение интервала времени от 7,5 до 30 мин.

4.3 Расчет объема фильтрата испытательной жидкости с учетом поправок

Вычисляют объем фильтрата V_f , см³, по следующей формуле:

$$V_f = 2V_c, \quad (2)$$

где V_c – объем фильтрата, собранный в интервале времени между 7,5 и 30 мин., см³.

Записывают вычисленное значение.

4.4 Приготовление искусственной морской воды

4.4.1 Для приготовления 1000 см³ искусственной морской воды отмерить 41,95±0,01 г искусственной морской соли в стакан вместимостью 2000 см³.

4.4.2 Установить стакан на весы среднего класса точности. Тарировать весы.

4.4.3 Внести в стакан 983,0±0,1 г дистиллированной воды. Снять стакан с весов.

4.4.4 Перемешать содержимое стакана верхнеприводной мешалкой в течение 15 мин при минимально возможной частоте вращения вала, предшествующей захвату воздуха водоворотом.

4.4.5 В соответствии с инструкцией к прибору, измерить показатель pH раствора, довести значение показателя pH до 8,2–8,5, добавляя по каплям растворы гидроксида натрия или соляной кислоты.

4.5 Измерение вязкости испытательной жидкости

Добавляют $(42 \pm 0,01)$ г морской соли в (1000 ± 2) см³ дистиллированной воды.

Добавляют $(35,0 \pm 0,01)$ г хлорида калия (KCl) в 358 г раствора морской соли¹.

Взвешивают $(3,0 \pm 0,01)$ г ПАЦ. Равномерно добавляют ПАЦ в суспензию в течение 60 с во время перемешивания в мешалке. ПАЦ следует добавлять в воронку на расстоянии от шпинделя рабочего колеса для уменьшения распыления.

После перемешивания в течение $(5 \pm 0,1)$ мин извлекают емкость из мешалки и очищают ее стенки шпателем от материала, прилипшего к стенкам. Убеждаются, что весь материал, прилипший к шпателю, перемещен в суспензию.

Снова помещают емкость в мешалку и продолжают перемешивание. При необходимости емкость может быть извлечена из мешалки и стенки очищены от ПАЦ, прилипшей к стенкам, через 5 или 10 мин. Общее время перемешивания после добавления ПАЦ должно равняться (20 ± 1) мин.

После выдержки перемешивают суспензию в мешалке в течение $(5 \pm 0,1)$ мин.

Переливают суспензию в чашку вискозиметра, поставляемую с вискозиметром прямого чтения. Показания по шкале при скорости вращения ротора вискозиметра 600 об/мин должны регистрироваться при испытательной температуре суспензии (25 ± 1) °C $[(77 \pm 2)$ °F]. Записывают показания по шкале при скорости 600 об/мин.

¹ Искусственную морскую соль можно заказать в организациях по указанию ИНТИ или приготовить из исходных химически чистых солей в следующей пропорции по массе:

Таблица 2 – Массовая доля солей для приготовления искусственной морской соли

№ п.п.	Наименование реактива	НТД	Формула	Массовая доля, %
1	Натрий хлористый	ГОСТ 4233	NaCl	58,492
2	Магний хлористый 6-водный	ГОСТ 4209	MgCl·6H ₂ O	26,460
3	Натрий сернокислый	ГОСТ 4166	Na ₂ SO ₄	9,750
4	Кальций хлористый безводный	ТУ 6-09-4711-81 или аналог	CaCl ₂	2,765
5	Калий хлористый	ГОСТ 4234	KCl	1,645
6	Натрий углекислый кислый	ГОСТ 4201	NaHCO ₃	0,477
7	Калий бромистый	ГОСТ 4160	KBr	0,238
8	Борная кислота	ГОСТ 9656	H ₃ BO ₃	0,071
9	Стронций хлористый 6-водный	ГОСТ 4140	SrCl ₂ ·6H ₂ O	0,095
10	Натрий фтористый	ГОСТ 4463	NaF	0,007

Допустимо использовать товарную морскую соль по ASTM D1141 [1].

4.6 Расчет кажущейся вязкости испытательной жидкости

Вычисляют кажущуюся вязкость по следующей формуле:

$$\eta_A = \frac{\eta_{600}}{2}, \quad (3)$$

где η_{600} – показание вязкости при 600 об/мин, мПа·с.

Записывают вычисленное значение.

5 Требования безопасности

5.1 По степени воздействия на организм полимеры на основе эфиров целлюлозы, растворимые в воде, относятся к 3 классу опасности - умеренно-опасное вещество по ГОСТ 12.1.007.

ПАЦ не обладает сенсibiliзирующим, канцерогенным и кожно-резорбтивным действием. Кумулятивное действие слабое.

Пыль технической ПАЦ при попадании на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и органов зрения вызывает их слабое раздражение. Опасно попадание продукта в органы пищеварения.

При попадании пыли ПАЦ в глаза - промыть проточной водой; при ингаляционном отравлении (при вдыхании) - промыть носовую полость и рот водой; при проникновении в желудок - обильное питье воды или молока, свежий воздух, покой, при необходимости обратиться к врачу.

5.2 Подтверждение соответствия полимеров должно быть проведено с учетом требований Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности».

5.3 Все работы с ПАЦ должны проводиться вдали от огня и источников ценообразования с соблюдением требований пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004.

6 Требования к упаковке и хранению

Полимеры должны поставляться в упаковке, исключающей проникновение влаги при транспортировке и хранении по ГОСТ 15846.

Маркировка наносится в соответствии с требованиями ГОСТ 14192.

Гарантированный срок хранения полимеров должен быть не менее 12 мес. Хранение осуществляется в соответствии с требованиями ГОСТ 15846.

Библиография

- [1] ASTM D1141 Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water