

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
имени И. М. ГУБКИНА

---

А. П. Лосев

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ  
ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ  
В ПРОМЫСЛОВЫХ УСЛОВИЯХ**

**Часть 2**

**ХИМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Москва 2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
имени И. М. ГУБКИНА

---

*Кафедра физики*

**А. П. Лосев**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ  
ПРОМЫВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ  
В ПРОМЫСЛОВЫХ УСЛОВИЯХ**

**Часть 2**

**ХИМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ**

*Учебное пособие*

Москва 2020

УДК 622.24.06  
ББК 33.131.03  
Л79

Рецензент:

*И. Г. Берова* – к.т.н., доцент  
кафедры бурения нефтяных и газовых скважин  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

**Лосев А. П.**

**Л79** **Определение параметров промывочных жидкостей в промысловых условиях. Часть 2. Химические характеристики:** Учебное пособие. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2020. – 51 с.

ISBN 978-5-91961-342-8

Часть 2 ISBN 978-5-91961-344-2

В пособии рассматриваются основные методы определения химических параметров промывочных жидкостей в промысловых условиях по стандарту ИСО 10414, уделено внимание постановке эксперимента, правильности оформления результата и корректности использования терминологии. Во второй части пособия обсуждаются т.н. химические характеристики промывочных жидкостей: эквивалент бентонита, показатель рН, щелочность, содержание извести, содержание хлорид-иона, общая жесткость, содержание кальцита и доломита.

Учебное пособие предназначено для бакалавров и магистрантов по направлениям подготовки 21.03.01, 21.04.01 «Нефтегазовое дело», для студентов специалитета по направлениям 21.05.05 «Физические процессы горного или нефтегазового производства» и 21.05.06 «Нефтегазовая техника и технологии», осваивающих дисциплины «Подбор составов и свойства технологических жидкостей для бурения, заканчивания и освоения скважин», «Промывка скважин», «Технологические жидкости для вскрытия продуктивных пластов, освоения и глушения скважин», для слушателей Центра инновационных компетенций.

*Данное издание является собственностью РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина и его репродуцирование (воспроизведение) любыми способами без согласия университета запрещается*

**ISBN 978-5-91961-342-8**

**Часть 2**

**ISBN 978-5-91961-344-2**

© Лосев А. П., 2020

© РГУ нефти и газа (НИУ)  
имени И. М. Губкина, 2020

## Содержание

	с.
Предисловие.....	4
I Эквивалент бентонита .....	5
II Показатель рН .....	11
III Щелочность и содержание извести .....	17
IV Содержание хлорид-иона .....	24
V Общая жесткость в пересчете на кальций.....	27
VI Стандартный химический анализ бурового раствора на углеводородной основе.....	33
VII Содержание кальцита и доломита .....	42

## Предисловие

Пособие разработано в рамках курса автора «Подбор составов и свойства технологических жидкостей для бурения, заканчивания и освоения скважин» для помощи студентам в освоении объемных стандартов и руководящих документов, нормирующих процедуры контроля параметров промывочных жидкостей в промысловых условиях. Основное внимание уделено положениям стандарта ИСО 10414-1 (API 13 В-1) «Нефтяная и газовая промышленность — Контроль буровых растворов в промысловых условиях — Часть 1: Растворы на водной основе» (Petroleum and natural gas industries — Field testing of drilling fluids — Part 1: Water-based fluids), наиболее широко применяемого в практике отечественных сервисных организаций. Во второй части пособия обсуждаются т.н. химические характеристики промывочных жидкостей: эквивалент бентонита, показатель рН, щелочность, содержание извести, содержание хлорид-иона, общая жесткость, содержание кальцита и доломита. Некоторые разделы дополнены указаниями из нормативных документов для промывочных жидкостей на углеводородной основе.

Приводятся примеры записи результатов измерений, даны сведения о приборной погрешности определяемых характеристик. Неопределенность измерений осознанно опущена в настоящем пособии по причине невозможности оценки в общем случае случайных и систематических составляющих погрешности в произвольной лаборатории. Некоторые положения стандартов снабжены комментариями, позволяющими лучше понять принцип измерения параметров, поясняющими некоторые несостыковки терминологии.

## I. Эквивалент бентонита

Эквивалент бентонита в буровом растворе  $BE$  ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) – это оценка (по адсорбции метиленового синего) массового содержания в растворе частиц глинистых минералов преимущественно с натриевым ионообменным комплексом (горная порода бентонит образована преимущественно минералами из группы смектитов, или монтмориллонитов). Измерение проводится по методу адсорбции индикатора метиленового синего.

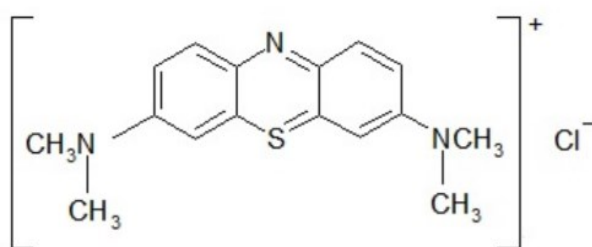


Рис. I-1 – Структура молекулы красителя метиленового синего.

МС представляет собой катионный краситель (хлорид 3,7-бис-диметиламино-фенотиоцианит) с брутто формулой  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl}$ , молярной массой  $319,85$  г/моль и максимумом оптического поглощения при  $664$  нм<sup>1</sup>. Структура молекулы МС показана на рис. I-1. Несимметричный положительный заряд органического катиона играет главную роль в удержании МС на поверхности глинистых частиц<sup>2</sup>, при этом МС практически необратимо замещает катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Именно поэтому МС оказывается наиболее чувствительным к бентонитам (смектитам), имеющим преимущественно натриевый ионообменный комплекс<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Hazar. Mater* 177 (2010) 70–80.

<sup>2</sup> C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Colloid & Interf. Sci* 332 (2009) 46–53.

<sup>3</sup> Topal, T., 1996, The use of methylene blue adsorption test to assess the clay content of the Cappadocian tuff, 8th. Int. Cong. on the Deterioration and Conservation of Stone, Berlin, Vol. 2, 791-799.

Следует отличать близкие по смыслу, но разные по сути и способу определения и расчетам параметры:

- емкость катионного обмена **ЕКО**, мг·экв/100 г — максимальное количество всех (любых) катионов, которое может быть удержано почвой в обменном состоянии при заданных условиях<sup>4</sup>;
- емкость адсорбции метиленового синего  **$q_e$** , мг/г — масса красителя, адсорбированная на единице массы адсорбента<sup>5</sup>;
- обменная емкость бурового раствора по метиленовому синему **МВТ**, безразм. — количество миллилитров стандартного раствора МС (3,20 г/л безводного реактива), необходимое для титрования до насыщения, приходящееся на 1 мл бурового раствора;
- эквивалент бентонита **ВЕ**, кг/м<sup>3</sup> — эквивалентное содержание в буровом растворе бентонита с ЕКО 70 мг·экв/100г.

Минералы с высокой ЕКО не обязательно обладают склонностью к адсорбции метиленового синего, как показано в таблице ниже:

Группа минералов	ЕКО, мг·экв/100 г	$q_e$ , мг/г	Чувствительность к метиленовому синему
Смектит	80-150	47-230	Очень высокая
Смешанно-слоистые иллит/смектит	10-150	н.д.	Высокая
Иллит	10-40	25	Низкая
Каолинит	3-15	14-24	Низкая
Хлорит	10-40	6	Низкая
Цеолит	200-400	25	Низкая
Вермикулит	100-150	н.д.	Низкая

<sup>4</sup> ГОСТ 27593-88 Почвы. Термины и определения. ГОСТ 17.4.4.01-84 Охрана природы (ССОП). Почвы. Методы определения емкости катионного обмена.

<sup>5</sup> Adsorption of Methylene Blue on raw and activated Clay: case study of Bengurir clay, K. Allam, K. Gourai, A. EL Bouari, B. Belhorma, L. Bih, J. Mater. Environ. Sci. 9 (6) (2018) 1750-1761.

Поэтому, когда говорят «ионообменная емкость», чаще всего подразумевают общее понятие из минералогии и почвоведения — емкость катионного обмена ЕКО. В отношении буровых растворов корректнее уточнять — по метиленовой сини, а лучше пользоваться терминами обменная емкость бурового раствора *МВТ* или эквивалент бентонита *ВЕ*.

Буровые растворы, как правило, содержат химические реагенты, адсорбирующие метиленовый синий так же, как и бентонитовые глины. К таким реагентам относятся лигносульфонаты, лигниты, эфиры целлюлозы, полиакрилаты и другие вещества. Для того чтобы избавиться от влияния таких веществ на результат анализа, буровой раствор предварительно обрабатывают перекисью водорода и кислотой при нагревании. Сам метод определения эквивалента бентонита заключается в титровании пробы бурового раствора метиленовым синим до насыщения, которое отмечают по появлению голубого ореола («гало») вокруг капли суспензии, нанесенной на фильтровальную бумагу.

#### ■ Приборы и материалы

1. Шприц объемом 2,5 , 3,0 или 5,0 мл.
2. Коническая колба из боросиликатного стекла 250 мл.
3. Бюретка 10 мл, микропипетка 0,5 мл или градуированная пипетка 1 мл.
4. Мерный цилиндр 50 мл.
5. Стеклянная или фторопластовая палочка.
6. Нагревательная плитка.
7. Фильтровальная бумага марок «Whatman No.1» или «синяя лента».
8. Раствор индикатора метиленового синего 3,20 г/л по ГОСТ 27025-86. Для трехводного реактива концентрация составляет 3,74 г/л.
9. Раствор перекиси водорода 3% по ГОСТ 4517-87.
10. Раствор серной кислоты 5N по ГОСТ 4517-87.
11. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.



## ► Выполнение анализа

а) залить в коническую колбу 10,0 мл дистиллированной воды;

б) с помощью шприца отобрать и внести в коническую колбу 2,0 мл бурового раствора (или другой объем бурового раствора, необходимый чтобы на титрование пошло от 2 до 10 мл метиленового синего);

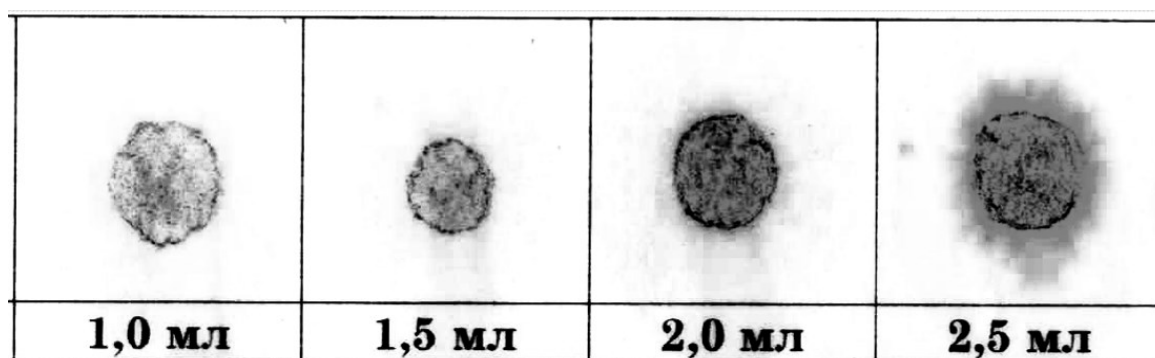
в) в коническую колбу внести 15,0 мл 3% раствора перекиси водорода и 0,5 мл 5N раствора серной кислоты;

г) установить колбу на нагревательную плитку, прокипятить содержимое в течение 10 мин, избегая полного испарения воды;

д) довести содержимое конической колбы до объема 50 мл дистиллированной водой;

е) титровать суспензию в конической колбе метиленовым синим по 0,5 мл. Если приблизительный объем метиленового синего, необходимый для достижения насыщения, известен из предыдущих опытов, в начале титрования возможно увеличить порции метиленового синего до 1-2 мл. После внесения каждой порции метиленового синего содержание конической колбы необходимо перемешивать легким вращением колбы в течение 30 с. Пока взвесь не успела осесть, с помощью стеклянной или фторопластовой палочки отобрать каплю жидкости из колбы и поместить на фильтровальную бумагу, как показано на рис. 1-2. Началом достижения концентрации насыщения (окончанием титрования) считается появление вокруг нанесенной на бумагу капли голубого ореола;

ж) при обнаружении голубого ореола вокруг нанесенной на бумагу капли суспензии содержимое конической колбы необходимо перемешать еще в течение 2 мин. и повторно нанести каплю суспензии на фильтровальную бумагу. Если наличие голубого ореола подтверждается повторно, это означает, что концентрация насыщения достигнута, и титрование можно окончить. Если голубой ореол не проявляется, необходимо продолжить титрование по п. е) до тех пор, пока не будет получен воспроизводимый ореол после 2-минутного перемешивания суспензии.



*Рисунок I-2 – Формирование ореола индикатора метиленового синего вокруг окрашенных частиц взвеси на фильтровальной бумаге. В данном опыте концентрация насыщения была получена при добавлении 2,5 мл метиленового синего.*



Запись результата, *не* подтвержденного через 2 мин, может служить причиной существенной ошибки! Установлено, что на ряде буровых растворов после появления первого ореола может быть поглощено дополнительно не менее 6 см<sup>3</sup>, и все равно через 2 мин ожидания ореол все еще исчезает. Для этого примера ошибка определения эквивалента бентонита составляет приблизительно 43 кг/м<sup>3</sup>!

и) записать объем метиленового синего  $V_{МС}$  в см<sup>3</sup>, пошедшего на титрование.

● Результат анализа

За результат анализа принимается эквивалентное содержание бентонита, рассчитанное по формуле:

$$BE = \frac{14,25 \cdot V_{MC}}{V_{БР}} \quad \text{кг/м}^3$$

где  $V_{БР}$  – объем отобранного для анализа бурового раствора,  $\text{см}^3$ .

С учетом класса точности пипетки и шприца, погрешность определения эквивалента бентонита в середине диапазона (по методу косвенных измерений) составляет  $\Delta BE \approx 2,3 \text{ кг/м}^3$ .

Пример записи результата измерений при  $V_{БР} = 2 \text{ см}^3$ ,  $V_{МС} = 4,5 \text{ см}^3$ :

$$BE = 32,1 \pm 2,3 \text{ кг/м}^3.$$

## II. Показатель pH

Измерение в полевых условиях значения pH буровых растворов (или фильтратов) и его корректировка имеет фундаментальное значение для контроля параметров буровых растворов. От величины pH зависят адсорбционные взаимодействия глин, растворимость различных реагентов, эффективность добавок, а также процессы кислотной и сульфидной коррозии.

pH – мера активности (в очень разбавленных растворах она эквивалентна концентрации) ионов водорода в растворе, количественно выражающая его кислотность. Вычисляется как отрицательный (взятый с обратным знаком) десятичный логарифм активности водородных ионов, выраженный в молях на один литр:

$$pH = -\lg[H^+].$$

В чистой воде при 25°C концентрации ионов водорода  $[H^+]$  и гидроксид-ионов  $[OH^-]$  одинаковы и составляют  $10^{-7}$  моль/л, что прямо следует из определения ионного произведения воды  $[H^+]\cdot[OH^-]$ , которое составляет  $10^{-14}$  моль/л при 25°C.



Рис. II-1 – pH-метр со стеклянным электродом, термометром и функцией автоматической термокомпенсации (а), индикаторные полоски различных производителей (б).

Когда концентрации обоих видов ионов в растворе одинаковы, говорят, что раствор имеет нейтральную реакцию. При добавлении в воду кислоты концентрация ионов водорода увеличивается, а концентрация гидроксид-ионов, соответственно, уменьшается; при добавлении основания – наоборот, повышается содержание гидроксид-ионов, а концентрация ионов водорода падает. Когда  $[H^+] > [OH^-]$  говорят, что раствор является кислым и  $pH < 7$ ; а при  $[OH^-] > [H^+]$  – щелочным и  $pH > 7$ .

В настоящее время основным методом измерения pH является цифровая потенциометрия с использованием специального прибора – pH-метра (рис. II-1). Метод позволяет измерять pH в широком диапазоне и более точно (до 0,01 единицы pH), чем с помощью индикаторов или индикаторной бумаги. Использование pH-метров отличается удобством и позволяет измерять pH непрозрачных и цветных растворов, а также использовать режим автоматической температурной компенсации.

Универсальные индикаторные полоски могут использоваться в полевых условиях, но этот метод надежен только в очень простых системах на водной основе. Твердые вещества, растворенные соли, сильно окрашенные компоненты и другие реагенты являются причиной серьезных ошибок при измерении pH с помощью индикаторной бумаги. Заподозрив сложности с измерением pH индикаторными полосками на пресных буровых растворах, сотрудниками НИЛ физических методов исследования пластовых флюидов и промысловых дисперсных систем кафедры физики был проведен сравнительный эксперимент по измерению водородного показателя растворов едкого натра в дистиллированной воде двумя различными способами: поверенным pH-метром и индикаторными полосками двух иностранных производителей. Объем воды 100 мл, раствор едкого натра 0,1н вводили каплями, для дополнительного подтверждения изменения pH добавили фенолфталеин. Результаты определения представлены на рис. II-2. Из рисунка видно, что индикаторные полоски менее чувствительны к изменению значений pH. При внесении 11 капель раствора щелочи окраска раствора изменилась и стала слабо-розовой, что

свидетельствует о достижении такого уровня рН, при котором фенолфталеин переходит из бесцветного в розовый, т.е. рН в этом растворе должен быть около 8,2. Из графика видно, что показания рН-метра верны, показания индикаторных полосок занижены. При дальнейшем внесении 0,1н раствора щелочи, когда рН раствора все более смещался в щелочную сторону, индикаторные полоски также показывали неправильные значения. рН-метр, наоборот, реагировал на каждое внесение дозы щелочи.

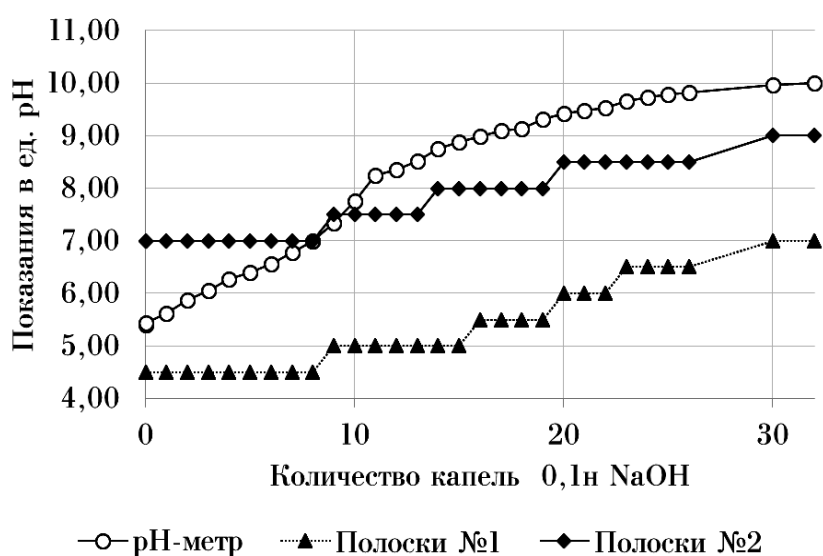


Рис. П-2 – Результаты определения рН водных растворов едкого натра с использованием рН-метра и индикаторных полосок.

Такое различие в показаниях может быть обусловлено тем, что реакция большинства индикаторов (тем более, пропитывающих субстрат на полоске) на изменение рН среды зависит от ионной силы раствора. Ионная сила напрямую зависит от концентрации ионов в растворе и их активности. При внесении малого количества щелочи в дистиллированную воду ионная сила раствора очень мала, поэтому индикаторная бумага не может прореагировать и точно показать значение рН. При внесении электролита (например, хлорида калия) в испытуемый раствор, ионная сила увеличивается, а значения рН, показываемые индикаторной полоской и рН-метром отличаются приблизительно на 0,4-0,7, что соответствует погрешности полосок.

Следовательно, индикаторные полоски следует использовать с большой осторожностью. Их применение должно быть ограничено подтоварной водой<sup>6</sup> и прозрачными минерализованными фильтрами, не содержащими спиртов, ПАВ, углеводородной фазы. Кроме того, следует обращать внимание на заданное производителем минимальное время выдержки индикаторной полоски в измеряемом растворе (для некоторых марок индикаторных полосок минимальное время выдержки составляет 30 с).

#### ■ Приборы и материалы

1. Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.
2. Жидкость для удаления масляной пленки (рекомендуемая производителем электрода).
3. рН-метр с термометром.
4. Набор аттестованных калибровочных растворов рН.
5. Мягкая ткань или фильтровальная бумага.
6. Стакан для хранения электрода.
7. Промывалка пластиковая.
8. Жидкость для хранения электрода (как правило, 3М раствор хлористого калия).

#### ► Выполнение анализа

- а) Получить образец бурового раствора или фильтра, охладить или нагреть его до  $24 \pm 3^\circ\text{C}$ <sup>7</sup>.

---

<sup>6</sup> Основу подтоварной воды составляет пластовая вода, в их составе могут содержаться одинаковые компоненты, но причины появления во внешней среде разные. Пластовые воды извлекаются на поверхность при начальных стадиях нефтегазодобычи и транспортировки добытой нефти в цеха первичной подготовки, а подтоварные воды образуются на этапах подготовки товарной нефти. Подтоварную воду, как нежелательный отход, часто пытаются использовать в технологических целях.

<sup>7</sup> Стандарт ИСО 10414-1 дает указания на приведение температуры измеряемого раствора к комнатным условиям, по-видимому, для того, чтобы повысить точность измерений. Несмотря на наличие автоматической температурной компенсации в современных рН-метрах, наиболее точные измерения могут быть проведены при температурах, близких к температуре калибровки прибора, то есть комнатной.

б) Электрод извлечь из жидкости для хранения, сполоснуть дистиллированной водой, протереть насухо мягкой тканью, ватным диском или фильтровальной бумагой.

в) Убедиться, что калибровка прибора не просрочена. Если есть подозрения на то, что калибровка сбита или устарела, или электрод был загрязнен и подвергался чистке, провести проверочные измерения на аттестованных калибровочных растворах рН – минимум на 2 разных растворах (например, на растворах с рН=7 и рН=10). Результаты проверки должны укладываться в погрешность рН-метра. Если проверочные измерения выходят за границы доверительного интервала, провести калибровку прибора в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

г) Поместить электрод и термометр в буровой раствор (или фильтрат), на приборе запустить процесс измерения. При измерении необходимо обеспечить небольшой поток измеряемой среды вдоль по поверхности электрода, что можно обеспечить использованием магнитной мешалки или вращательными движениями электрода в измеряемой среде. Как правило время измерения не превышает 60-90 с, после чего устанавливаются стабильные показания. Некоторые рН-метры имеют функцию сигнализации о достижении стабильных показаний.

д) Записать измеренные температуру образца и значение рН с точностью до 0,1 ед. рН.

е) Аккуратно промыть электрод дистиллированной водой, протереть насухо мягкой тканью, ватным диском или фильтровальной бумагой. Если поверхность электрода или мембраны осталась покрытой углеводородами или глинистыми частичками, необходимо провести чистку в соответствии с рекомендациями производителя электрода (для хлор-серебряных комбинированных электродов чистка, как правило, сводится к протиранию мягкой щеткой в



растворе неагрессивного ПАВ и последовательному вымачиванию в растворах 0,1М HCl и 0,1М NaOH, после чего проверяется или заново проводится калибровка).

- **Результат анализа**

Результат анализа – измеренное значение pH с точностью до 0,1 ед. pH (для полосок – с точность до 1 ед. pH).

Пример записи результата измерений:

$$\text{pH}=9,3\pm 0,1 \text{ при } t_{\text{р-ра}}=24,7^{\circ}\text{C}.$$

### III. Щелочность и содержание извести

Щелочность — это показатель, характеризующий способность раствора нейтрализовать определенное количество кислоты. При испытаниях буровых растворов измерения щелочности могут быть проведены как для самого бурового раствора (в этом случае используют индекс «*m*», от *англ.* mud — грязь, слякоть, глинистый раствор), так и фильтрата (используют индекс «*f*», от *англ.* filtrate — фильтрат).

Данные, полученные в ходе измерений щелочности, могут быть использованы для расчета концентрации гидроксил-иона ( $\text{OH}^-$ ), карбонат-иона ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и бикарбонат-иона ( $\text{HCO}_3^-$ ) в буровом растворе.

Знание щелочности промывочной жидкости и фильтрата важно для обеспечения должного контроля за условиями работы (растворимостью, активностью) химических реагентов. Некоторые добавки для буровых растворов, особенно разжижители (дефлокулянты) типа лигносульфонатов, эффективно действуют только в щелочной среде. При этом большинство реагентов эффективно работают в щелочной среде, созданной гидроксильными группами  $\text{OH}^-$ , в то время как щелочность за счет высокой концентрации карбонат- и бикарбонат-ионов провоцирует десорбцию или вовсе химические превращения в химических реагентах, нивелируя их полезное действие.

В фильтратах буровых растворов щелочность создают преимущественно гидроксил- ( $\text{OH}^-$ ), карбонат- ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) и бикарбонат- ( $\text{HCO}_3^-$ ) ионы. Важно понимать, что ионы угольной кислоты могут взаимно превращаться из одной формы в другую при изменении pH среды (рис. III-1). В ходе теста пробы бурового раствора или фильтрата титруются серной кислотой в присутствии индикаторов до достижения т.н. точек эквивалентности. Первая точка эквивалентности при  $\text{pH} \approx 8,3$

отмечается по переходу окраски индикатора фенолфталеина от розовой к бесцветной – считается, что произошла нейтрализация всех гидроксил-ионов. Вторая точка эквивалентности при  $\text{pH} \approx 4,3$  отмечается по переходу окраски индикатора метилоранжа от оранжево-желтого к красному<sup>8</sup> – считается, что все анионы угольной кислоты нейтрализованы.

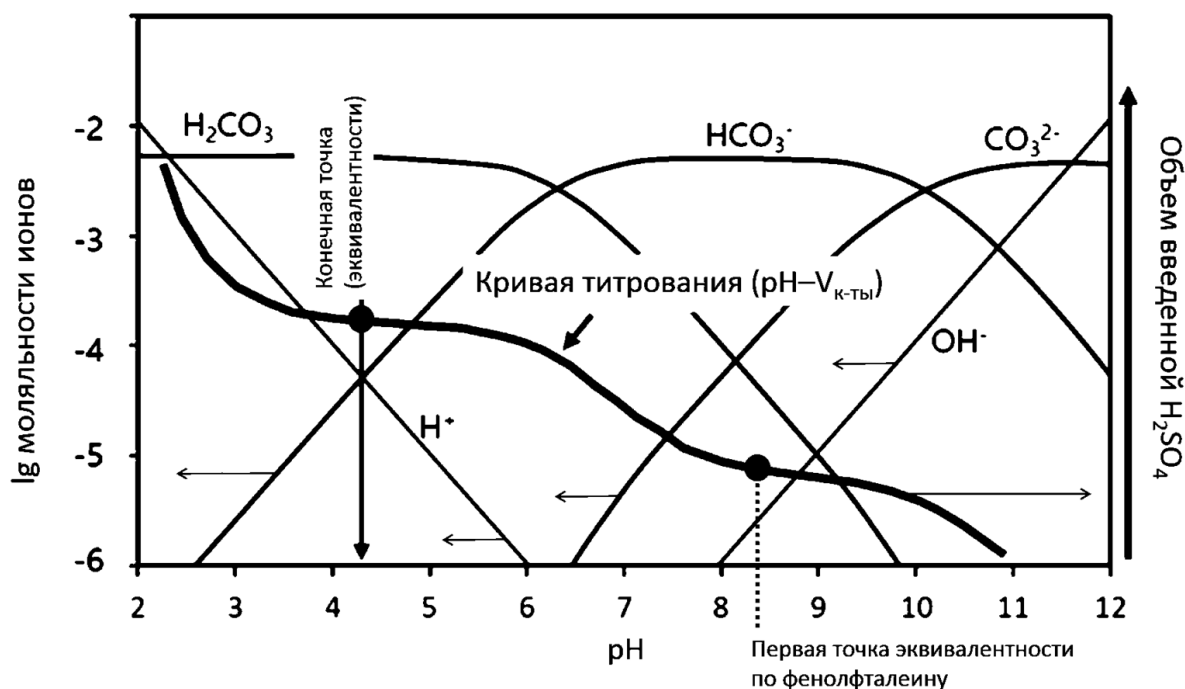


Рис. III-1 – Диаграмма Бьеррума (совмещенные графики зависимости концентрации ионов от pH) и наложенная на диаграмму кривая титрования, иллюстрирующие процедуру определения щелочности.<sup>9</sup>

Следует учитывать, что изменение цвета индикатора происходит не спонтанно при определенном значении pH, а в некотором диапазоне значений водородного показателя:

<sup>8</sup> Допустимо использование индикатора, дающего более яркую окраску, - бромкрезолового зеленого. В конечной точке эквивалентности его растворы меняют цвет с синего на желтый. Такое цветовое сочетание лучше различить, особенно в окрашенных фильтрах буровых растворов.

<sup>9</sup> Адаптировано из работы: K. Kim, S.-Y. Hamm, R.-H. Kim, H. Kim. A Review on Alkalinity Analysis Methods Suitable for Korean Groundwater // Econ. Environ. Geol., 51(6), 509-520, 2018. (На корейском.)

фенолфталеин при рН 8,2..10,0; метилоранж при рН 3,1..4,4; бромкрезоловый зеленый при рН 3,8..5,4. Поэтому цветовое восприятие перехода окраски лаборантом в этом анализе дает систематическую погрешность. Для повышения точности определения объемов кислоты, соответствующих точкам эквивалентности, рекомендуется пользоваться рН-метрами.

Состав фильтратов буровых растворов зачастую настолько сложный, что обсуждение результатов определения щелочности по рассчитанным концентрациям ионов может только вводить в заблуждение. Любое полученное значение щелочности (в мл 0,02N серной кислоты) учитывает все ионы, нейтрализованные кислотой при данном рН. К неорганическим ионам, оказывающим влияние на значение щелочности, можно отнести бораты, силикаты, сульфиды и фосфаты. Очевидно большее влияние на результаты анализа буровых растворов и их фильтратов оказывают анионные органические разжижители, понизители фильтрации и продукты их деструкции – которые могут поглотить существенную порцию кислоты и в то же время маскировать переход окраски индикатора в точке эквивалентности. Такие органические реагенты действительно сильно искажают значения щелочности по метилоранжу  $M_f$ , делая методику неприменимой к содержащим их растворам. Тем не менее, для простых промывочных жидкостей на глинистой основе, не содержащих органических разжижителей, значения щелочности по фенолфталеину  $P_f$  и метилоранжу  $M_f$  могут служить основой как для выявления карбонатных и/или бикарбонатных загрязнений, так и для принятия решений о проведении химических обработок бурового раствора.

#### ■ Приборы и материалы

1. Чаша для титрования 100-150 мл, пластиковая или керамическая, предпочтительно белого цвета.
2. Градуированные пипетки 1 мл и 10 мл.
3. Мерная пипетка 1 мл.
4. Шприц 1 мл.
5. Стеклянная или фторопластовая палочка.
6. Цифровой измеритель рН.

7. Раствор серной кислоты 0,02N по ГОСТ 4517-87.
8. Фенолфталеин (раствор) по ГОСТ 4919.1-77.
9. Метилоранжевый (раствор) по ГОСТ 4919.1-77 или бромкрезоловый зеленый (раствор) по ГОСТ 4919.1-77.
10. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

### III.1. Щелочность фильтрата $P_f$ , $M_f$

$P_f$ , щелочность фильтрата по фенолфталеину - количество миллилитров 0,02N раствора серной кислоты, необходимых для нейтрализации 1 мл фильтрата (до  $pH=8,3$ ). Параметр является индикатором щелочности преимущественно за счет гидроксил-ионов.

$M_f$ , щелочность фильтрата по метилоранжу – суммарное количество миллилитров 0,02N раствора серной кислоты, пошедшее на титрование 1 мл фильтрата по фенолфталеину и метилоранжевому (до  $pH=4,3$ ). Параметр является индикатором щелочности преимущественно за счет карбонат-ионов.

#### ► Выполнение анализа

- а) поместить 1 мл фильтрата бурового раствора в чашу для титрования. Добавить 2 или более капель фенолфталеина. Если произойдет окрашивание индикатора в розовый цвет, приступить к титрованию 0,02N раствором серной кислоты по каплям из градуированной пипетки до полного исчезновения окраски. При титровании раствор в чаше необходимо перемешивать. Если фильтрат окрашен настолько сильно, что невозможно оценить изменение окраски индикатора, следует использовать измеритель  $pH$  для определения точки конца титрования при  $pH=8,3$ ;
- б) записать щелочность фильтрата по фенолфталеину  $P_f$  как количество миллилитров 0,02N раствора серной кислоты, необходимых для нейтрализации 1 мл фильтрата;

в) в раствор, нейтрализованный до точки эквивалентности по фенолфталеину, добавить 2-3 капли метилового оранжевого. Приступить к титрованию 0,02N раствором серной кислоты по каплям из градуированной пипетки до изменения окраски от желто-оранжевого к красному. При использовании альтернативного индикатора – бромкрезолового зеленого – изменение окраски происходит более ярко, от синего к желтому. Если фильтрат окрашен настолько сильно, что невозможно оценить изменение окраски индикатора, следует использовать измеритель рН для определения точки конца титрования при рН=4,3;

г) записать щелочность фильтрата по метиловому оранжевому  $M_f$  как суммарное количество миллилитров 0,02N раствора серной кислоты, пошедшее на титрование 1 мл фильтрата по фенолфталеину и метиловому оранжевому.

### III.2. Щелочность бурового раствора $P_m$

$P_m$ , щелочность бурового раствора по фенолфталеину – количество миллилитров 0,02N раствора серной кислоты, пошедших на нейтрализацию 1 мл бурового раствора (до рН=8,3). Параметр, совместно с щелочностью фильтрата, является индикатором наличия избытка извести в буровом растворе.

#### ► Выполнение анализа

а) поместить 1 мл бурового раствора в чашу для титрования, используя шприц или мерную пипетку. Разбавить образец дистиллированной водой объемом от 25 до 50 мл. Добавить в образец 4-5 капель фенолфталеина и при перемешивании приступить к титрованию 0,02N раствором серной кислоты до полного исчезновения розовой окраски. Если образец окрашен настолько сильно, что невозможно оценить изменение окраски индикатора, следует использовать измеритель рН для определения точки конца титрования при рН=8,3.



Если существуют подозрения, что образец бурового раствора загрязнен цементом, титрование следует проводить максимально быстро, и фиксировать окончание титрования по первому исчезновению окраски.

б) записать щелочность бурового раствора по фенолфталеину  $P_m$  как количество миллилитров 0,02N раствора серной кислоты, пошедших на нейтрализацию 1 мл бурового раствора.

### III.3. Расчет концентраций ионов

Массовые концентрации гидроксил-, карбонат- и бикарбонат-ионов могут быть рассчитаны по следующим формулам:

Таблица III-1  
Формулы для расчета концентраций ионов

	Концентрация иона, мг/л		
	$\text{OH}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$
$P_f = 0$	0	0	$1220 \cdot M_f$
$2 \cdot P_f < M_f$	0	$1200 \cdot P_f$	$1220 \cdot (M_f - 2 \cdot P_f)$
$2 \cdot P_f = M_f$	0	$1200 \cdot P_f$	0
$2 \cdot P_f > M_f$	$340 \cdot (2P_f - M_f)$	$1200 \cdot (M_f - P_f)$	0
$P_f = M_f$	$340 \cdot M_f$	0	0

### III.4. Расчет содержания извести

Для расчета содержания извести необходимо определить щелочность фильтрата  $P_f$  и бурового раствора  $P_m$  по фенолфталеину, по пп. III.1 и III.2. Также для расчета необходимо определить объемную долю воды  $F_w$  (в долях единицы) в буровом растворе, используя данные об объемном содержании воды, полученные в ходе ретортного анализа (см. часть I, раздел V). Объемную долю воды можно выразить по формуле:  $F_w = W / 100$ , где  $W$  – объемное содержание воды по реторте, % об.

Рассчитать содержание извести можно по формуле:

$$[CaO] = 0,742 \cdot (P_m - F_w \cdot P_f), \quad \text{кг/м}^3.$$

● Результат анализа

Таким образом, по результатам определения щелочности и по дополнительным данным с разгонки бурового раствора на реторте (см. часть I, раздел V), получают следующие результаты анализа:

<i>Наименование показателя</i>	<i>Обозначение</i>	<i>Единица измерения</i>
Щелочность фильтрата по фенолфталеину	$P_f$	мл
Щелочность фильтрата по метиловому оранжевому	$M_f$	мл
Щелочность бурового раствора по фенолфталеину	$P_m$	мл
Массовая концентрация гидроксил-иона	$[OH^-]$	мг/л
Массовая концентрация карбонат-иона	$[CO_3^{2-}]$	мг/л
Массовая концентрация бикарбонат-иона	$[HCO_3^-]$	мг/л
Расчетное содержание извести	$[CaO]$	кг/м <sup>3</sup>

Приборная погрешность определения щелочности при использовании пипеток вместимостью 1 мл, 2 класса точности – 0,01 мл, при использовании пипеток вместимостью 10 мл, 2 класса точности – 0,1 мл.



#### IV. Содержание хлорид-иона

Содержание хлорид-иона  $[Cl^-]$  в мг/л определяют в фильтрате бурового раствора аргенометрическим методом. Образец титруют стандартным раствором нитрата серебра с использованием хромата калия как индикатора. Нитрат серебра осаждает хлор-ион, при этом в точке эквивалентности образуется хромат серебра, цвет раствора меняется с желтого на оранжево-красный. Содержание хлорид-иона в фильтрате позволяет оценить минерализацию бурового раствора по растворимым хлорсодержащим солям ( $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ).

##### ■ Приборы и материалы

1. Чаша для титрования 100-150 мл, пластиковая или керамическая, предпочтительно белого цвета.
2. Градуированные пипетки 1 мл и 10 мл.
3. Стеклянная или фторопластовая палочка.
4. Раствор нитрата серебра 0,0282N (4,791 г/л) по ГОСТ 25794.3-83.
5. Раствор нитрата серебра 0,282N (47,91 г/л) по ГОСТ 25794.3-83.
6. Раствор хромата калия 5% по ГОСТ 4517-87.
7. 0,02N раствор серной или азотной кислоты по ГОСТ 4517-87.
8. Фенолфталеин (раствор) по ГОСТ 4919.1-77.
9. Карбонат кальция «х.ч.», химически осаждённый.
10. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

##### ► Выполнение анализа

- а) Отмерить и поместить  $V_f = 1$  мл фильтрата бурового раствора в чашу для титрования. Добавить в образец 2-3 капли фенолфталеина. Если индикатор окрасится в розовый цвет, при перемешивании добавлять по каплям раствор кислоты из пипетки до полного исчезновения окраски. Если

фильтрат бурового раствора окрашен настолько сильно, что невозможно оценить изменение окраски индикатора, следует внести в образец 2 мл 0,02N раствора серной или азотной кислоты и перемешать. Затем внести 1 г химически осажденного карбоната кальция и перемешать.

б) Разбавить образец дистиллированной водой объемом от 25 до 50 мл, добавить 5-10 капель раствора хромата калия. Образец необходимо постоянно перемешивать и по каплям из пипетки добавлять стандартный 0,0282N раствор нитрата серебра до тех пор, пока не произойдет изменение окраски от желтого к оранжево-красному. Изменение окраски должно сохраняться в течение 30 с.

в) Записать объем  $V_{sn}$ , мл стандартного раствора нитрата серебра, пошедшего на титрование. Если на титрование ушло более 10 мл стандартного раствора нитрата серебра, испытание необходимо повторить с меньшим количеством фильтрата  $V_f$ .



Если концентрация хлорид-иона в фильтрате превышает значение 10 000 мг/л, для титрования можно использовать более концентрированный стандартный 0,282N раствор нитрата серебра.

● Результат анализа

Содержание в фильтрате хлорид-иона рассчитывают по формулам:

При использовании 0,0282N раствора $\text{AgNO}_3$	$[Cl^-] = 1000 \cdot \frac{V_{sn}}{V_f}$	мг/л
При использовании 0,282N раствора $\text{AgNO}_3$	$[Cl^-] = 10000 \cdot \frac{V_{sn}}{V_f}$	мг/л

В том случае, когда при приготовлении бурового раствора или жидкости глушения использовалась только *одна* соль, содержание хлорид-иона можно использовать для расчета концентрации этой соли:

Содержание хлорида натрия	$[\text{NaCl}] = 1,65 \cdot [\text{Cl}^-]$	мг/л
Содержание хлорида калия	$[\text{KCl}] = 2,10 \cdot [\text{Cl}^-]$	мг/л
Содержание хлорида кальция	$[\text{CaCl}_2] = 1,56 \cdot [\text{Cl}^-]$	мг/л

По содержанию соли можно определить плотность водной фазы бурового раствора, пользуясь справочными таблицами плотностей стандартных растворов солей.

## V. Общая жесткость в пересчете на кальций

Жесткость воды является одним из основных показателей, характеризующим применение воды в различных отраслях.

Жесткостью воды называется совокупность свойств, обусловленных содержанием в ней щелочноземельных элементов, преимущественно ионов кальция и магния<sup>10</sup>.

В зависимости от рН и щелочности воды жесткость выше 10°Ж может вызывать образование шлаков в распределительной системе водоснабжения и накипи при нагревании. Вода жесткостью менее 5°Ж может оказывать коррозионное воздействие на водопроводные трубы. Жесткость воды может влиять и на применяемость для потребления человеком с точки зрения ее вкусовых свойств.

В различных странах мира применяются свои национальные обозначения и единицы измерения жесткости, которые соотносятся между собой так, как показано в таблице ниже:

Страна	Обозначение ед.изм.	Россия	Германия	Велико-британия	Франция	США
Россия <sup>11</sup>	°Ж	1	2,80	3,51	5,00	50,04
Германия	°DH (deutsche Härte)	0,357	1	1,25	1,78	17,84
Велико-британия	°Clark	0,285	0,80	1	1,43	14,3
Франция	°F (degré français)	0,20	0,56	0,70	1	10
США	ppm (parts per million)	0,02	0,056	0,070	0,10	1

Вместе с тем, при расчетах учитывают, что:

°Ж	соответствует	20,04 мг Ca <sup>2+</sup> или 12,15 Mg <sup>2+</sup> в 1 дм <sup>3</sup> воды;
°DH	соответствует	10 мг CaO в 1 дм <sup>3</sup> воды;
°Clark	соответствует	10 мг CaCO <sub>3</sub> в 0,7 дм <sup>3</sup> воды;
°F	соответствует	10 мг CaCO <sub>3</sub> в 1 дм <sup>3</sup> воды;
ppm	соответствует	1 мг CaCO <sub>3</sub> в 1 дм <sup>3</sup> воды.

В буровой практике по стандарту ИСО 10414-1 в качестве единицы жесткости принято количество миллиграмм ионов Ca<sup>2+</sup> в 1 литре раствора — мг/л.

<sup>10</sup> ГОСТ 31954-2012 Вода питьевая. Методы определения жесткости.

<sup>11</sup> ГОСТ 31865-2012 Вода. Единица жесткости.

По отношению к буровым растворам, жесткость технической воды и фильтратов определяют для оценки эффективности действия химических реагентов, прежде всего полимеров. От содержания ионов кальция и магния существенно зависят растворимость и конформация<sup>12</sup> в растворе таких широко применяемых полимеров, как эфиры целлюлозы, сополимеры акриламида и акриловой кислоты и др. На рис. V-1 показано, что даже незначительная жесткость воды провоцирует резкое падение вязкости растворов гидролизованного полиакриламида. В условиях буровой такое событие означало бы необратимое ухудшение свойств промывочной жидкости с последующими осложнениями. Кроме того, потребовались бы существенные усилия и средства на полную замену промывочной жидкости в скважине и наземных емкостях циркуляционной системы.

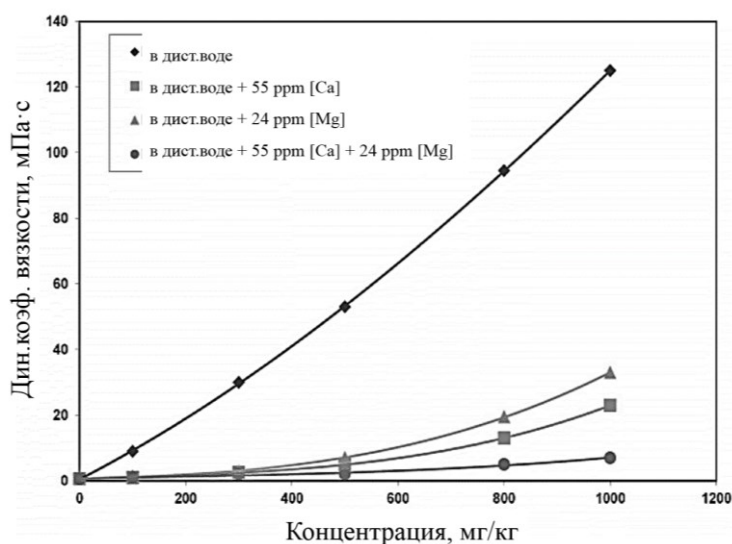


Рис. V-1 – Изменения вязкости частично гидролизованного полиакриламида в присутствии дивалентных катионов кальция и магния. Температура 50°C, скорость сдвига 10 с<sup>-1</sup>, вискозиметр Brookfield<sup>13</sup>.

<sup>12</sup> Конформации молекулы (от *лат.* *conformatio* – форма, расположение) – различные состояния молекулы с неодинаковым расположением атомов в пространстве, возникающие при изменениях внутренних геометрических параметров молекулы (в частности, углов вращения вокруг химических связей и валентных углов). Конформационные изменения не сопровождаются разрывом или образованием химических связей.

<sup>13</sup> De Melo, M. A., da Silva, I. P. G., de Godoy, G. M. R., & Sanmartim, A. N. (2002, Jan.1). Polymer Injection Projects in Brazil: Dimensioning, Field Application and Evaluation. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/75194-MS.

Определение жесткости фильтратов буровых растворов проводят комплексонометрическим методом. Комплексометрия (хелатометрия) – это титриметрический метод анализа, основанный на образовании прочных внутрикомплексных соединений (хелатов) между катионами металлов и комплексонами. При определении жесткости применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (в практике используют краткие равнозначные названия комплексон III, ЭДТА или Трилон Б). Широкое использование комплексона III обусловлено тем, что его реакции с катионами металлов протекают полно и в соответствии со стехиометрией, их растворы устойчивы при хранении. Конечную точку титрования устанавливают визуально по изменению окраски комплексонометрических индикаторов (металлоиндикаторов). Комплексоны – неизбирательные реагенты. Селективность комплексонов повышают различными приемами: изменением pH среды, выделением (осаждением, экстракцией) определяемого иона, маскированием, изменением степени окисления катиона.

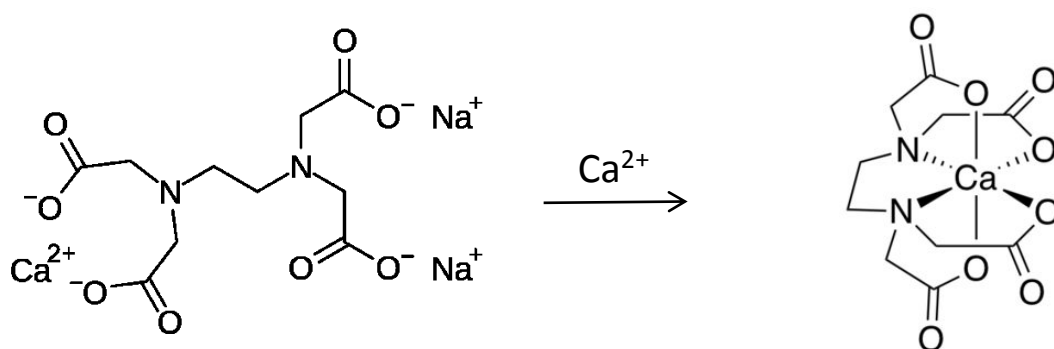


Рис. V-2 – Образование Ca-комплекса ЭДТА: комплексон имеет в структуре карбоксильные группы и 2 атома азота с неподвижной парой атомов. Ионы металлов образуют соли, замещая вакансии карбоксильных групп и одновременно связываясь координационно с атомами азота.

При комплексонометрическом (титриметрическом) определении жесткости ионы алюминия, кадмия, свинца, железа, кобальта, меди, марганца, олова и цинка влияют на установление эквивалентной точки и мешают определению. Ионы ортофосфата и карбоната могут осаждать кальций в условиях титрования. Определению могут также мешать некоторые органические вещества. Поэтому в стандарте ИСО

10414-1 предложены следующие условия титрования: высокий уровень pH, маскирование (связывание) железа, обесцвечивание фильтрата. Рекомендуются к использованию индикаторы Calmagite, Эриохром черный Т или хромовый темно-синий. Несколько капель индикатора дадут изменение окраски, когда все количество кальция и магния вступит в реакцию комплексообразования с Трилоном Б. Темные органические компоненты, скрывающие конечную точку титрования, могут быть удалены окислением гипохлоритом натрия.

#### ■ Приборы и материалы

1. Стандартный раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б, CAS 6381-92-6), 0,01 моль/л (1 мл = 1000 мг/л CaCO<sub>3</sub>, 1 мл = 400 мг/л Ca<sup>2+</sup>).
2. Буферный раствор, т.н. аммиачно-буферная смесь, состоящая из 67,5 г хлорида аммония (CAS 12125-02-9) и 570 мл 15 N раствора гидроксида аммония (CAS 1336-21-6), разбавленных дистиллированной водой до 1000 мл.
3. Индикатор 1 г/л Calmagite, или Эриохром черный Т, или хромовый темно-синий по ГОСТ 4919.1-2016.
4. Уксусная кислота (CAS 64-19-7), ледяная.
5. Колба для титрования, 150 мл.
6. Градуированные пипетки, 1, 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>.
7. Электроплитка (требуется, если фильтрат окрашен).
8. Маскирующий агент – смесь 1:1:2 триэтаноламина (CAS 102-71-6), тетраэтиленпентамина (CAS 112-57-2), воды.
9. Индикаторная бумага pH.
10. Градуированный цилиндр, 50 см<sup>3</sup>.
11. Раствор гипохлорита натрия (CAS 7861-52-9), 5,25% масс. Многие марки отбеливателей, содержащие гипохлорит кальция или щавелевую кислоту, не могут быть применимы. Следите, чтобы гипохлорит натрия был свежим, так как он разлагается со временем.
12. Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

► Выполнение анализа

- а) С помощью градуированной пипетки перенести  $V_{\text{ф}}=1\text{см}^3$  или более фильтрата в колбу для титрования. Этот объем будет использоваться в дальнейших вычислениях. Если фильтрат бесцветный или окрашен слабо, следует перейти к шагу е).
- б) Добавить  $10\text{ см}^3$  гипохлорита натрия пипеткой и перемешать.
- в) Добавить  $1\text{ см}^3$  ледяной уксусной кислоты пипеткой и перемешать.
- г) Прокипятить полученную смесь в течение 5 мин. При кипячении поддерживать объем смеси добавлением дистиллированной воды. Кипячение необходимо, чтобы удалить избыток хлора. Отсутствие хлора может быть проверено по изменению окраски индикаторной бумаги рН при погружении в образец. При ее обесцвечивании требуется дополнительное кипячение.



Внимание! Испытание должно проводиться под тягой или с должной вентиляцией рабочей зоны!

- д) Охладить смесь до комнатной температуры.
- е) Обмыть внутренние стенки колбы дистиллированной водой и разбавить образец до объема приблизительно 50 мл дистиллированной водой. Добавить приблизительно 2 мл буферного раствора (аммиачно-буферной смеси), перемешать содержимое колбы легким вращением последней.



Внимание: присутствие растворенного железа может влиять на конечную точку титрования. При подозрениях на наличие железа необходимо добавить 1,0 мл маскирующего агента.

- ж) Добавить 2-6 капель индикатора хромового темно-синего и перемешать смесь. При наличии в смеси ионов кальция и/или магния окраска станет винно-красной.



и) При перемешивании, титровать смесь стандартным раствором Трилона Б до достижения соответствующей конечной точки эквивалентности, которой смесь должна приобрести синюю окраску. При внесении дополнительного объема Трилона Б не должно происходить дальнейшей смены окраски. Записать пошедший на титрования объем раствора Трилона Б  $V_{\text{ТрБ}}$  с точностью пипетки, использованной для титрования.

● **Результат анализа**

Общую жесткость фильтрата в пересчете на кальций в мг/л вычисляют по следующим формулам:

$$[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}] = 4000 \cdot \frac{V_{\text{ТрБ}}}{V_{\text{ф}}} \text{ при использовании } 0,1\text{М Трилона Б,}$$

$$[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}] = 400 \cdot \frac{V_{\text{ТрБ}}}{V_{\text{ф}}} \text{ при использовании } 0,01\text{М Трилона Б,}$$

$$[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}] = 40 \cdot \frac{V_{\text{ТрБ}}}{V_{\text{ф}}} \text{ при использовании } 0,001\text{М Трилона Б.}$$

Оценку приборной погрешности в мг/л можно грубо сделать по формуле  $\Delta V_{\text{ТрБ}} \cdot \alpha \sqrt{2}$ , где  $\Delta V_{\text{ТрБ}}$  – абсолютная погрешность пипетки с Трилоном Б, см<sup>3</sup>;  $\alpha$  – переводной эквивалент концентрации Трилона Б (400 для 0,01М и т.п.), мг·л<sup>-1</sup>·см<sup>-3</sup>. Огрубление в данном случае состоит в том, что при выводе формулы для погрешности объем израсходованного Трилона Б принят равным 1 см<sup>3</sup>.

Например, титрование проводили Трилоном Б концентрацией 0,01М пипеткой вместимостью 10 см<sup>3</sup> класса точности 2 (погрешность 0,1 см<sup>3</sup>). Тогда оценка погрешности определения общей жесткости будет равна  $0,1 \cdot 400 \cdot 1,4 = 57 \approx 60$  мг/л.

Для объема Трилона Б концентрацией 0,01М  $V_{\text{ТрБ}} = 1$  см<sup>3</sup> результат анализа следовало бы записать следующим образом:

$$[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}] = 400 \pm 60 \text{ мг/л.}$$

## VI. Стандартный химический анализ бурового раствора на углеводородной основе

Несмотря на то, что основой промывочных жидкостей на углеводородной основе (РУО) являются дизельное топливо, нефть или индустриальное масло, не взаимодействующие с горными породами и солями, возникает необходимость контроля химических параметров таких систем, прежде всего, в целях управления дисперсностью и стабильностью. Практически все РУО являются обратными эмульсиями (типа вода-в-масле). Седиментационную стабильность эмульсий поддерживают загустители дисперсионной среды (масла) – органophilный бентонит и углеводородные загустители (типа изобутилена и пр.). А за диспергирование и противодействие коалесценции дисперсной фазы (капель водного рассола) отвечают специальные поверхностно-активные вещества – эмульгаторы. Эмульгаторы РУО представляют собой, как правило, смеси жирных и нафтеновых кислот. Их в избытке вводят в масляную фазу совместно с известью. В то же время, дисперсную фазу (рассол) насыщают двухвалентными катионами, используя, как правило хлористый кальций. При механическом диспергировании такой смеси эмульгатор контактирует с избытком ионов кальция в щелочной среде, что приводит к омылению, то есть формированию кальциевых мыл (солей) жирных и нафтеновых кислот, которые способствуют диспергированию рассола в масле и стабилизируют водомасляную поверхность. Поэтому именно для контроля стабильности эмульсий и проводят химический анализ РУО, определяя концентрации извести и хлористого кальция.

Ниже дается сжатое описание процедур измерения и расчетов по ИСО 10414-2.

## VI.1. Совокупная<sup>14</sup> щелочность промывочной жидкости и совокупное содержание извести

Процедура определения совокупной щелочности ( $V_K$  в  $\text{см}^3$ ) представляет собой титрование, в ходе которого измеряют объем стандартного раствора кислоты, необходимый для нейтрализации щелочных (основных) веществ, содержащихся в промывочной жидкости. Значение совокупной щелочности используют для расчета непрореагировавшей «избыточной» извести в промывочной жидкости на углеводородной основе. Избыток щелочных веществ, таких как известь, помогает стабилизировать эмульсию и также нейтрализует негативное воздействие кислых загрязнений от углекислого газа и сероводорода. Описанная ниже процедура позволяет также определить и отсутствие избыточной извести, то есть определить наличие кислой среды и рассчитать количество извести, которое необходимо внести в промывочную жидкость для нейтрализации среды.

Используемые в ходе анализа реактивы сами поглощают некоторое количество щелочи. Это количество называют «базисной потребностью в щелочи» (*англ.* base alkalinity demand) и обозначают  $V_B$ , в  $\text{см}^3$ . По отечественной терминологии, этот показатель следовало бы называть фоновой кислотностью или кислотным числом растворителя. Величину базисной потребности в щелочи можно определить, титруя смесь реактивов без бурового раствора 0,1M раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до точки эквивалентности (появления розовой окраски). Полученное значение базисной потребности в щелочи затем может быть добавлено к совокупной щелочности промывочной жидкости для более точного определения щелочности и содержания извести.

Измеренные значения щелочности могут отличаться от расчетных после ввода в промывочную жидкость извести по

---

<sup>14</sup> В стандарте ИСО 10414-2 повсеместно используется фраза «whole-drilling-fluid», что можно перевести как нечто совокупное, общее для всей пробы промывочной жидкости. По-видимому, авторы стандарта такой фразой хотели отделить общие (валовые) характеристики промывочной жидкости от свойств фильтрата или отдельных фаз водо-углеводородной эмульсии.

причине того, что техническая известь никогда не содержит 100% основного действующего вещества. Поэтому в расчетах следует учитывать активность извести (содержание основного вещества), которую можно взять из паспорта на партию или определить по стандарту ASTM C25.

#### VI.1.1. Базисная потребность в щелочи (фоновая кислотность)

*Примечание.* Если при определении  $V_B$  расходуют больше 1 см<sup>3</sup> 0,1М раствора NaOH, как правило, это означает, что растворитель PNP загрязнен или потерял свои свойства. В таком случае следует использовать растворитель из свежей партии.

##### ► Выполнение анализа

- а) налить 100 мл растворителя PNP (пропиленгликоля н-пропиловый эфир, CAS 1569-01-3) в стеклянный стакан вместимостью 400 мл;
- б) добавить 200 мл дистиллированной воды;
- в) добавить 15 капель индикаторного раствора фенолфталеина;
- г) при перемешивании на магнитной мешалке (воронка должна опуститься приблизительно на половину высоты жидкости в стакане) немедленно титровать 0,1М раствором NaOH до появления розовой окраски. Записать объем, пошедший на титрование,  $V_B$  в см<sup>3</sup>;
- д) продолжать перемешивание еще 5 мин. Если розовая окраска сохранилась, значит достигнута точка эквивалентности. Если окраска исчезла, необходимо повторить п. г).

#### VI.1.2. Совокупная щелочность промывочной жидкости

##### ► Выполнение анализа

- а) поместить 100 мл растворителя PNP в колбу, стакан или стеклянную банку вместимостью 400 мл. С помощью шприца на 5 мл отобрать 3 мл РУО, из них 2 мл перенести из шприца в стакан. Записать объем пробы РУО  $V_S$  в см<sup>3</sup>;

б) перемешать смесь до гомогенного состояния. Добавить 200 мл дистиллированной воды<sup>15</sup>.

в) добавить в образец 15 капель индикатора фенолфталеина. Смесь должна приобрести розовую окраску. Если розовая окраска не появилась, перейти к п. ж).

г) при перемешивании на магнитной мешалке (воронка должна опуститься приблизительно на половину высоты жидкости в стакане) приступить к титрованию 0,05 М раствором серной кислоты до полного исчезновения розовой окраски.



Иногда возникает необходимость прекратить перемешивание смеси для ее разделения на две фазы, чтобы лучше видеть окраску **водной фазы**.

д) продолжать перемешивание еще 5 мин. Если розовая окраска не появится снова, записать результат. В случае появления розовой окраски вторично протитровать смесь раствором серной кислоты по п. г). В случае появления розовой окраски протитровать смесь в третий раз раствором серной кислоты. Если после третьего титрования розовая окраска все еще появляется, считать результат третьего титрования конечным. Записать результат как объем 0,05М серной кислоты, пошедший на титрование,  $V_{H_2SO_4}$  в см<sup>3</sup>.

е) рассчитать значение совокупной щелочности промывочной жидкости, в см<sup>3</sup> 0,05 М серной кислоты, пошедшей на титрование 1 см<sup>3</sup> промывочной жидкости, по формуле:

$$V_K = \frac{V_{H_2SO_4} + V_B}{V_S}$$

---

<sup>15</sup> Если промывочная жидкость утяжелена гематитом или содержит иные красящие частицы, после добавления дистиллированной воды рекомендуется профильтровать всю смесь на фильтр-прессе низкого давления в соответствии с ИСО 10414-1. При фильтрации запрещено использовать углекислый газ в качестве источника давления. Весь собранный фильтрат должен быть подвергнут дальнейшему анализу.

- ж) в случае, если при добавлении фенолфталеина по п. в) не произошло изменение окраски смеси на розовую, при перемешивании на магнитной мешалке немедленно приступить к титрованию смеси 0,1М раствором NaOH до момента появления розовой окраски;
- и) продолжить перемешивание еще 5 мин. Если розовая окраска сохранилась, значит достигнута точка эквивалентности. Если окраска исчезла, необходимо повторить п. ж). Записать объем 0,1М раствора NaOH, пошедший на титрование,  $V_{NaOH}$  в см<sup>3</sup>;
- к) рассчитать значение совокупной щелочности промывочной жидкости, в см<sup>3</sup> 0,05 М серной кислоты, пошедшей на титрование 1 см<sup>3</sup> промывочной жидкости, по формуле:

$$V_K = \frac{V_{H_2SO_4} - V_{NaOH} + V_B}{V_S}$$

Если в результате расчета получено **отрицательное** значение  $V_K$ , это означает, что вся известь в РУО была нейтрализована кислотностью растворителя РНР и/или кислыми компонентами самого бурового раствора и/или кислыми газами, поступившими в промывочную жидкость из вскрываемых пластов. Отрицательное значение  $V_K$  в таком случае является мерой **совокупной кислотности** промывочной жидкости. Положительное значение  $V_K$  используют для расчета содержания извести, в то время как отрицательное значение  $V_K$  используют для определения потребности в извести, необходимой для нейтрализации совокупной кислотности промывочной жидкости.

### VI.1.3. Совокупное содержание извести и потребность в извести

Формула для расчета содержания извести и потребности в извести одна и та же, с той только разницей, что положительный результат называют совокупным содержанием, а отрицательный – потребностью:

$$C_{Ca(OH)_2,DF,C} = 3,705 \cdot V_K, \text{ кг/м}^3.$$

Индексы по ИСО 10414-2 означают следующее:  $Ca(OH)_2$  – формула гашеной извести; DF – от *англ.* drilling fluid, промывочная жидкость; C – индекс, указывающий на то, что параметр выражен в  $\text{кг/м}^3$ .

Как было упомянуто в предисловии п. VI.1, используемая на буровой площадке гашеная известь по определению не может быть химически чистой (по ГОСТ 9179-77, даже у самой чистой категории продукта содержание основного вещества не превышает 90%). Поэтому для расчета избытка или потребности реагента «известь гашеная» необходимо уточнить результат анализа с учетом поправки по формуле:

$$C_{Ca(OH)_2,F} = \frac{C_{Ca(OH)_2,DF,C}}{C_{Ca(OH)_2,\%}}, \text{ кг/м}^3,$$

где  $C_{Ca(OH)_2,F}$  – концентрация(+) или потребность(–) в технической гашеной извести,  $\text{кг/м}^3$  (индекс F – от *англ.* field, поле, промысел);  $C_{Ca(OH)_2,DF,C}$  – совокупное содержание(+) или потребность(–) в извести в промывочной жидкости,  $\text{кг/м}^3$ ;  $C_{Ca(OH)_2,\%}$  – содержание основного вещества в техническом реагенте, выраженное в долях единицы.

## VI.2. Совокупное содержание хлорид-иона

Измерение совокупного содержания хлорид-иона в промывочных жидкостях на углеводородной основе проводят титриметрически, определяя объем стандартного раствора нитрата серебра, необходимый для реакции с ионами хлора (и иными присутствующими галогенидами) и осаждения нерастворимого хлорида серебра (и иных галогенидов серебра).

В анализе используется та же проба, что и при определении щелочности. Смесь после определения щелочности немного подкисляют до pH ниже 7,0. Полученное совокупное содержание хлорид-иона характеризует концентрацию солей в водной фазе

эмульсии и по значению ограничено лишь растворимостью хлоридов в воде.

Считается, что концентрация солей в водной фазе эмульсионных промывочных жидкостей связана с эффективностью ингибирования набухания и консолидации неустойчивых глинистых и аргиллитовых пород (по так называемой концепции «активности водной фазы»).

Значение солености водной фазы эмульсии также необходимо для уточнения результатов разгонки эмульсий (ретортного анализа), а именно для корректного расчета объемного содержания твердой фазы в эмульсионной промывочной жидкости.

► Выполнение анализа

а) анализ выполнять на смеси после титрования по п. VI.1.2.



Убедитесь, что рН смеси, которую нужно протитровать для определения хлорид-иона, ниже 7,0 ед.рН, добавив 10-20 капель или более 0,05М раствора серной кислоты.

б) Добавить в смесь 3 см<sup>3</sup> раствора индикатора хромата калия. Образец необходимо постоянно перемешивать и по каплям из пипетки добавлять стандартный 0,282N раствор нитрата серебра до тех пор, пока не произойдет изменение окраски от желтого к оранжево-красному. Изменение окраски должно сохраняться в течение по крайней мере 1 минуты.



Может потребоваться дополнительное количество хромата калия в ходе титрования.



Иногда возникает необходимость прекратить перемешивание смеси для ее разделения на две фазы, чтобы лучше видеть окраску **водной фазы**.



в) Записать объем  $V_{AgNO_3}$  в  $см^3$  стандартного раствора 0,282N нитрата серебра, пошедшего на титрование. Вычислить содержание хлорид-иона, используя формулу:

$$C_{Cl^-,DF} = \frac{10\,000 \cdot V_{AgNO_3}}{V_s}, \text{ мг/л.}$$

### VI.3. Совокупное содержание кальция

Измерение совокупного содержания кальция в промывочных жидкостях на углеводородной основе проводят титриметрически, определяя объем стандартного раствора Трилона Б, необходимый для связывания всех ионов кальция (и других ионов щелочноземельных металлов) в вытяжке из водной фазы промывочной жидкости на углеводородной основе.

Источниками определяемого иона кальция могут быть хлористый кальций ( $CaCl_2$ ) и известь ( $CaO$  или  $Ca(OH)_2$ ), используемые при приготовлении РУО, но некоторое количество ионов кальция может поступить и из разбурываемых горных пород, содержащих гипс или ангидрит ( $CaSO_4$ ). Кроме того, ионы кальция могут поступать в незначительных количествах от карбоната кальция из разбурываемых пород, равно как и из мраморной крошки, специально вводимой в промывочную жидкость в качестве коагулянта.

Результаты определения содержания кальция могут быть использованы совместно с результатами определения хлор-иона и объемной доли воды по реторте для вычисления минерализации водной фазы эмульсионной промывочной жидкости по хлориду кальция и хлориду натрия.

Приведенный ниже анализ на кальций не предусматривает определение ионов магния. Если предполагается присутствие ионов магния в промывочной жидкости, следует применять другую процедуру раздельного титрования на кальций и магний.

#### ► Выполнение анализа

а) налить 100 мл растворителя PNP в стакан или колбу. С помощью шприца на 5 мл отобрать 3 мл РУО, из них 2 мл

перенести из шприца в колбу. Записать объем пробы РУО  $V_S$  в  $\text{см}^3$ ;

б) плотно закрыть колбу и интенсивно встряхнуть в течение 1 минуты. Добавить 200 мл дистиллированной воды;

в) при необходимости профильтровать смесь по прим. 15 из п. VI.1.2.б);

г) добавить 6  $\text{см}^3$  буферного раствора (1М раствора гидроксида натрия);

д) добавить 0,7-1,0 г порошкового индикатора мурексида или Calver II. Если в водяном (нижнем) слое появляется красная окраска, это указывает на присутствие ионов кальция;

е) поместить стакан на магнитную мешалку, опустить в стакан магнитный перемешивающий якорь;

ж) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке медленно титровать 0,1М раствором Трилона Б, добавляя его по каплям из пипетки. Перемешивание должно быть достаточно интенсивным для перемешивания нижнего водного слоя, но исключая повторное смешение верхнего и нижнего слоев. В конечной точке титрования происходит изменение окраски с красной на синюю. Записать объем раствора Трилона Б  $V_{EDTA}$  в  $\text{см}^3$ , пошедший на титрование;

и) вычислить совокупное содержание кальция, выраженное в мг/л, по формуле:

$$C_{Ca^{2+},DF} = \frac{4\,000 \cdot V_{EDTA}}{V_S}, \text{ мг/л.}$$

## **VII. Содержание кальцита и доломита**

Кальцит и доломит в горных породах, почвах или шламе в полевых условиях чаще всего определяют по стандарту ASTM D 4373:2014 Standard Test Method for Rapid Determination of Carbonate Content of Soils. Для определения содержания кальцита и доломита используется кальциметр (карбонатомер). Прибор предназначен для определения содержания кальцита и доломита в образцах керна и шлама (высушенная навеска массой 1,00 г). Принцип определения основан на расчете концентрации карбонатов по давлению углекислого газа, выделившегося в ходе реакции пробы горной породы с соляной кислотой. Несмотря на то, что метод предназначен для анализа горных пород и почв, его повсеместно используют и для определения концентрации карбоната кальция в буровом растворе.

Карбонат кальция вводят в промывочные жидкости в виде порошков мрамора (мраморной крошки) или мела, имеющих известное распределение частиц по размерам. Применяются эти добавки в качестве кольматантов — инертных наполнителей, формирующих плотную упаковку частиц в фильтрационной корке, с целью снижения фильтрации бурового раствора в проницаемые пласты. Порошки карбоната кальция используют именно потому, что на стадии заканчивания скважины их можно легко растворить соляной кислотой, тем самым устранив загрязнение в прискважинной части пласта. Контролировать содержание карбоната кальция в промывочной жидкости особенно важно при вскрытии продуктивных пластов, когда нежелательно иметь в составе раствора глинистую твердую фазу, не растворимую кислотами. Зная минерализацию промывочной жидкости, измерив общую объемную долю твердой фазы по реторте и содержание карбоната кальция по карбонатомеру, можно оценить соотношение растворимых и нерастворимых кольматирующих частиц, после чего принять решение об очистке бурового раствора от глинистых частиц, разбавлении раствора, либо о вводе дополнительного расчетного количества мраморной крошки.

## VII.1. Калибровка кальциметра

### ■ Приборы и материалы

1. Кальциметр по стандарту ASTM D 4373 (рис. VII-1).
2. Весы лабораторные с точностью 0,01 г.
3. Карбонат кальция химически осажденный «х.ч.».
4. Соляная кислота 10% по ГОСТ 4517-87.
5. Плотная неворсистая бумага (калька).
6. Кисть для акварели.

### ► Выполнение анализа

а) С использованием лабораторных весов подготовить 5 навесок химически чистого карбоната кальция на кальке:

0,20±0,01 г

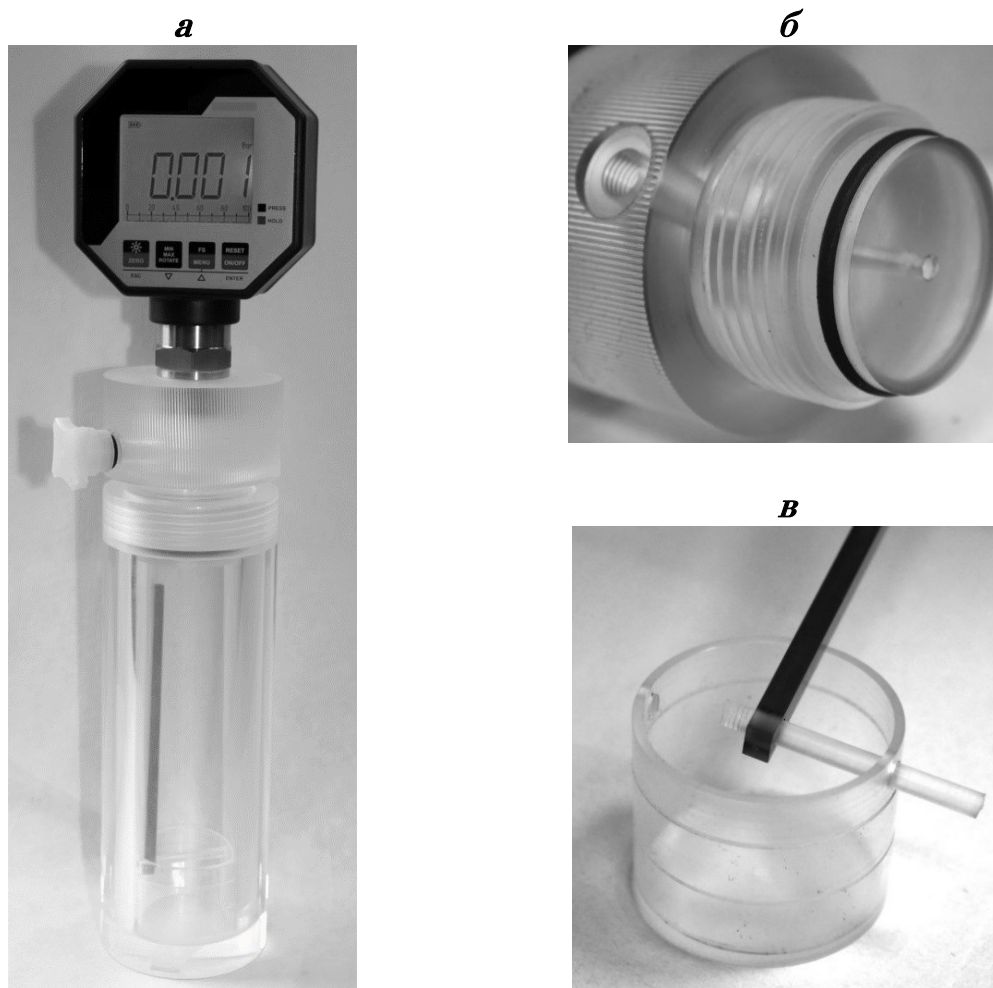
0,40±0,01 г

0,60±0,01 г

0,80±0,01 г

1,00±0,01 г

б) Поместить первую навеску в колбу кальциметра. Для этого необходимо открутить крышку, вынуть из колбы кювету для кислоты. Убедиться, что колба и крышка чистые и сухие. Убедиться, что резиновые уплотнения не имеют дефектов. Для смазки резиновых уплотнителей можно использовать вакуумную смазку. Убедиться, что все резьбовые соединения уплотнены и утечки отсутствуют. Положить колбу на стол в горизонтальном положении. Поместить кальку с навеской карбоната кальция в колбу. Наклонив колбу, переместить кальку с навеской на дно. Установить колбу в вертикальное положение. С использованием кисти, очистить кальку от остатков образца и удалить кальку из колбы.



*Рисунок VII-1* – Карбонатомер КМ-НТ с цифровым манометром точных измерений (НИИЦ «Недра-тест», Москва) в сборе (*а*) и его комплектующие: *б* - крышка с резиновым уплотнением, рабочим каналом (справа) и выпускным отверстием (слева вверху); *в* – кювета под кислоту с насечками 10 и 20 см<sup>3</sup>.

в) Налить в кювету для кислоты 20 мл 10% соляной кислоты. Аккуратно поместить кювету с кислотой в колбу кальциметра. Следите за тем, чтобы не пролить соляную кислоту на дно колбы.

г) Туго накрутить крышку кальциметра на колбу. Следить за тем, чтобы соляная кислота не пролилась на дно колбы и образец.

д) Открыть спускной штуцер, убедиться, что стрелка (показания) манометра находится в нулевом положении. Затем плотно закрыть спускной штуцер.

- е) Наклонить кальциметр для того, чтобы соляная кислота попала на образец. До достижения постоянного значения давления кальциметр необходимо постоянно вращать и слегка встряхивать. Время до достижения постоянного давления может достигать 10 мин. Вращая и встряхивая прибор, старайтесь удерживать продукты реакции внизу колбы, избегая попадания кислоты в манометр и рабочий канал, ведущий к манометру<sup>16</sup>. Запишите максимальное полученное давление с точностью манометра.
- ж) Повторить пп. б)-е) для каждой навески.
- и) Используя полученные данные, построить график в координатах «Давление – Масса навески CaCO<sub>3</sub>». Предполагая линейную зависимость, с использованием метода наименьших квадратов построить линию тренда, исходящую из начала координат<sup>17</sup> по уравнению  $P_C = a \cdot m$ , как показано на рис. VII-2.

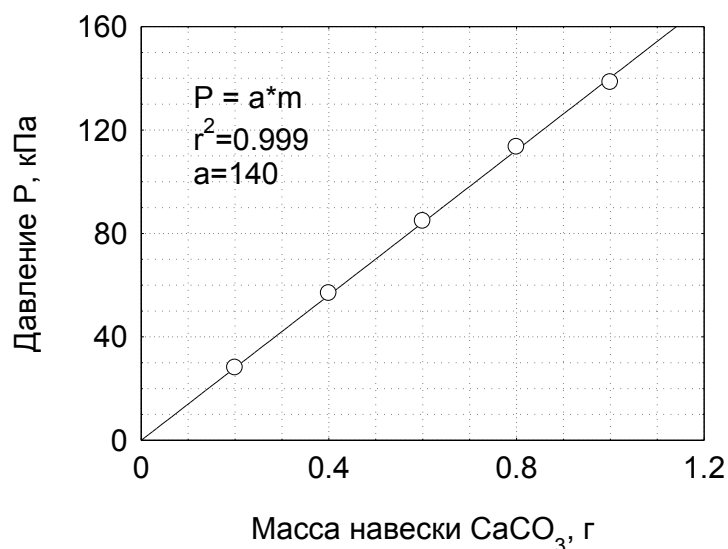


Рисунок VII-2 – Пример построения калибровочной зависимости.

<sup>16</sup> При наличии в лаборатории специального перемешивающего устройства для колб, им целесообразно воспользоваться для перемешивания реагентов в кальциметре. Время перемешивания должно составлять 10 мин.

<sup>17</sup> Для построения линии тренда по методу наименьших квадратов можно воспользоваться распространёнными программными продуктами Microsoft Office Excel, Easy Plot или аналогами. При этом на график необходимо вывести уравнение линии тренда и значение коэффициента множественной регрессии  $r^2$ , оценивающего значимость (достоверность) линии тренда.

- Результат анализа

Полученное в результате калибровки уравнение линии тренда представляет собой зависимость давления от массы карбоната кальция  $P_C = a \cdot m$ , где коэффициент  $a$  представляет собой тангенс угла наклона прямой. По значению  $a$  можно определить процентное содержание кальцита в пробе керна или шлама:

$$[\text{Кальцит, \%}] = \frac{P_C \cdot 100}{m \cdot a},$$

где  $P_C$  — давление на манометре через 30 с после смешивания образца с кислотой, в единицах деления манометра;  $m$  — масса навески измельченного керна или шлама, г.

*Пример.* При проведении стандартного испытания (масса высушенной и перетертой в ступке навески керна или шлама 1,00 г) для нашего примера из п. и) расчетная формула примет вид:

$$[\text{Кальцит, \%}] = \frac{P_C \cdot 100}{m \cdot a} = \frac{P_C \cdot 100}{1,00 \cdot 140} = 0,714 \cdot P_C.$$

Таким образом, в результате калибровки для каждого кальциметра должно быть получено значение коэффициента  $a$ .

Важно помнить, особенно при использовании цифровых манометров, что и калибровка и рутинные измерения должны регистрироваться в одних и тех же единицах давления.

При использовании данного метода для определения содержания карбоната кальция в буровом растворе, расчетная формула имеет вид:

$$[\text{CaCO}_3, \text{кг} / \text{м}^3] = 1000 \frac{P_C}{a \cdot V},$$

где  $a$  — калибровочный коэффициент прибора;  $P_C$  — давление через 30 с после смешивания пробы бурового раствора с кислотой, в единицах манометра;  $V$  — объем пробы бурового раствора, мл.

Содержание карбоната кальция в буровом растворе может варьироваться в широких пределах. Диапазон определения кальциметра не достаточен для того, чтобы зафиксировать какой-то определенный объем используемого для анализа бурового раствора. Поэтому при получении низких значений давления (менее 10% от максимального давления на манометре) или при зашкаливании прибора, объем вводимой пробы бурового раствора следует изменить. Из практических соображений, при проведении рутинных анализов в таких случаях целесообразно пользоваться калибровочными номограммами, которые могут быть получены расчетным способом для каждого объема пробы по известному калибровочному коэффициенту  $a$ . Пример построения такой номограммы показан на рис. VII-3 (в нашем случае  $a = 140$  кПа/г).

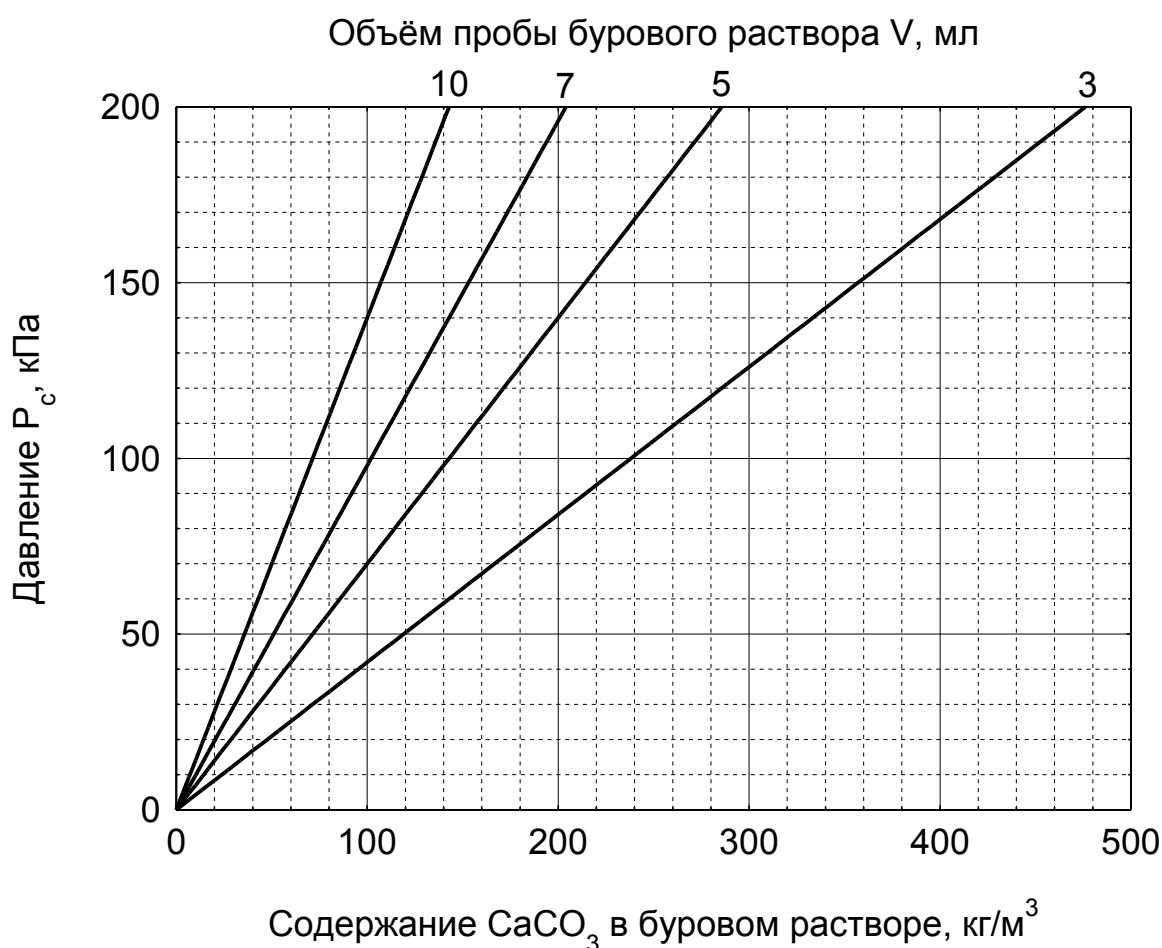
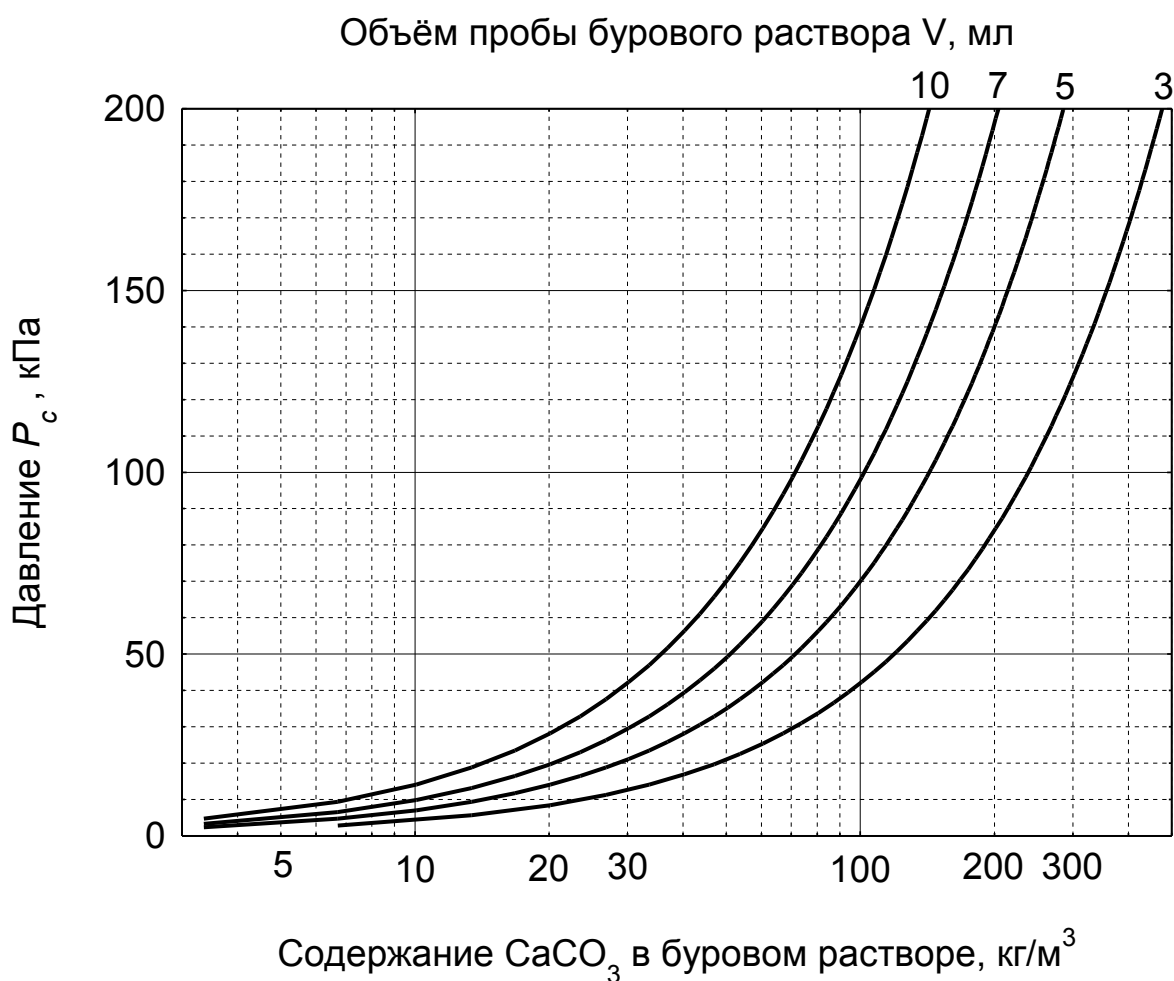


Рисунок VII-3 – Номограмма для определения содержания карбоната кальция в буровом растворе.



Линейные номограммы могут оказаться неудобными при анализе буровых растворов с небольшим содержанием карбоната кальция, поэтому для удобства на номограмме можно оставить одну прямую для некоторого выбранного значения объема бурового раствора (обычно, 5 мл или более). Кроме того, номограмма может быть построена в логарифмических координатах, как показано на рис. VII-4. При возникновении сложностей с использованием номограмм расчеты следует производить по формулам.



*Рисунок VII-4* — Логарифмическая номограмма для удобного определения малых содержаний карбоната кальция.

## VII.2. Определение содержания кальцита и доломита

### ■ Приборы и материалы

1. Кальциметр по стандарту ASTM D 4373-84.
2. Весы лабораторные с точностью 0,01 г.
3. Шприц для инъекций объемом 5 или 10 мл.
4. Соляная кислота 10% по ГОСТ 4517-87.
5. Плотная неворсистая бумага (калька).
6. Кисть для акварели.
7. Секундомер.

### ► Выполнение анализа

Перед началом анализа убедитесь, что оборудование чистое и исправно. Проверьте наличие калибровочного коэффициента и номограмм для вашего конкретного прибора. Если калибровка отсутствует, ее необходимо провести по п. VII.1.

а) С использованием лабораторных весов подготовить навеску предварительно высушенного и перетертого в ступке образца керна или шлама массой  $m = 1,00 \pm 0,01$  г. При анализе бурового раствора с помощью шприца отмерить необходимый объем бурового раствора  $V$ .

б) Поместить навеску или пробу бурового раствора в колбу кальциметра. Для этого необходимо открутить крышку, удалить из колбы кювету для кислоты. Убедиться, что колба и крышка чистые и сухие. Убедиться, что резиновые уплотнения не имеют дефектов. Для смазки резиновых уплотнителей можно использовать вакуумную смазку. Убедиться, что все резьбовые соединения уплотнены и утечки отсутствуют. Положить колбу на стол в горизонтальном положении. Поместить кальку с навеской в колбу. Наклонив колбу, переместить кальку с навеской на дно. Установить колбу в вертикальное положение. С использованием маленькой кисти, очистить кальку от остатков образца и удалить кальку из колбы. При внесении

в колбу образца бурового раствора следует избегать попадания бурового раствора на стенки колбы, весь образец должен находиться на дне.

в) Налить в кювету для кислоты 20 мл 10% соляной кислоты. Аккуратно поместить кювету с кислотой в колбу кальциметра. Следите за тем, чтобы не пролить соляную кислоту на дно колбы.

г) Туго накрутить крышку кальциметра на колбу. Следить за тем, чтобы соляная кислота не пролилась на дно колбы и образец.

д) Открыть спускной штуцер, убедиться, что стрелка (показания) манометра находится в нулевом положении. Затем плотно закрыть спускной штуцер.

е) Наклонить кальциметр для того, чтобы соляная кислота попала на образец. В тот же момент включить отсчет времени на секундомере. В период ожидания кальциметр необходимо слегка вращать и встряхивать.

ж) По истечении 30 с записать давление по манометру  $P_C$  с точностью манометра. Считается, что за 30 с весь присутствующий в образце карбонат кальция (кальцит) прореагировал с кислотой.

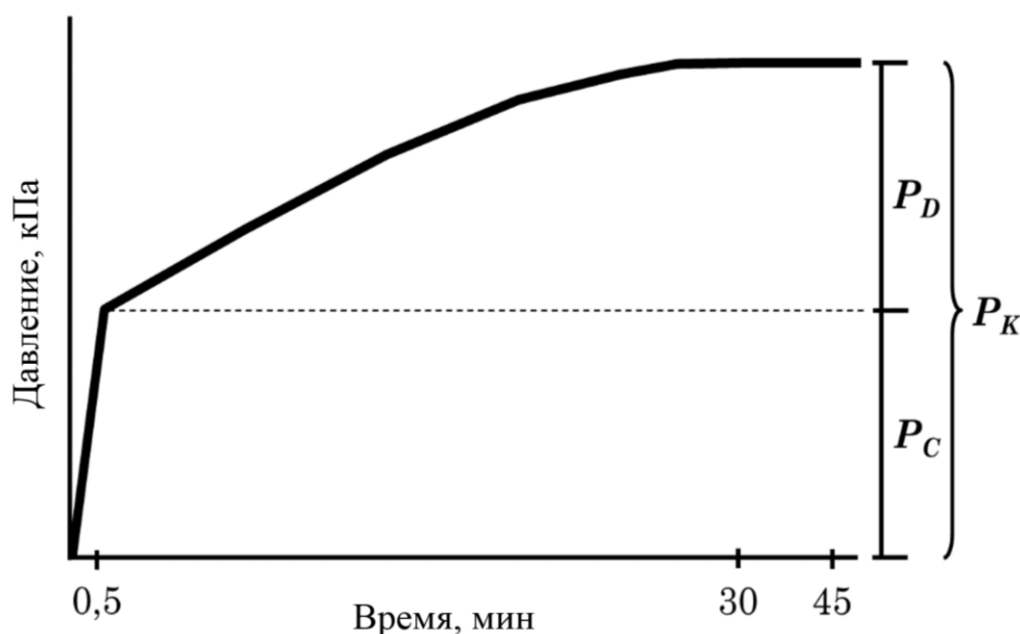


Рисунок VII-5 – Схематический график реакции образца горной породы с соляной кислотой

и) Если в образце присутствует доломит, давление в колбе будет медленно возрастать, как показано на рис. VII-5. Для того чтобы определить конечное давление  $P_K$  после окончания реакции доломита с кислотой, необходимо встряхнуть кальциметр и дождаться стабилизации показаний манометра. Как правило, давление стабилизируется через 30–45 мин. Конечное давление будет результатом реакции с кислотой кальцита —  $\text{CaCO}_3$  и доломита —  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Записать конечное давление  $P_K$  с точностью манометра. Соотношение между давлениями иллюстрирует график реакции на рис. VII-5. Давление, созданное углекислым газом от реакции доломита с кислотой, можно вычислить по следующей формуле:

$$P_D = P_K - P_C .$$

● Результат анализа

Для расчета содержания кальцита и доломита во внесенной пробе необходимо использовать следующие формулы:

Содержание кальцита в керне или шламе	$[ \text{Кальцит} ] = \frac{P_C \cdot 100}{m \cdot a}$	%
Содержание карбоната кальция в буровом растворе	$[ \text{CaCO}_3 ] = 1000 \frac{P_C}{a \cdot V}$	кг/м <sup>3</sup>
Содержание доломита в керне или шламе	$[ \text{Доломит} ] = \frac{(P_K - P_C) \cdot 100}{m \cdot a}$	%

*УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ*

**ЛОСЕВ Александр Павлович**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ  
ПРОМЫВочНЫХ ЖИДКОСТЕЙ  
В ПРОМЫСЛОВЫХ УСЛОВИЯХ  
Часть 2  
ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

*В АВТОРСКОЙ РЕДАКЦИИ*

Компьютерная верстка: *А. П. Лосев*

Подписано в печать 01.12.2020. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура «Bodoni».  
Усл. п. л. 3,25. Тираж 300 экз. Заказ № 269

ISBN 978-5-91961-344-2



Издательский центр  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина  
119991, Москва, Ленинский проспект, дом 65  
тел./факс: (499) 507 82 12