

钻井液室内检测数据常见误差分析

朱海军（中石化西南石油工程公司钻井工程研究院，四川 德阳 618000）

摘要：本文研究了固相粒径、固相种类、pH 值、钻井液外加剂等对膨润土含量测定值的影响，分析了滤液碱度测定中可能引起误差的原因，指出了钻井液滤液分析时钙离子测定与行业标准描述的不同，列举了业内对于钻井液滤液分析中碳酸根（ CO_3^{2-} ）与钙离子（ Ca^{2+} ）共存问题的各种解释，希望能对广大钻井液工作同仁的工作有所帮助。

关键词：钻井液；膨润土含量；碱度；钙离子；碳酸根离子；共存

0 前言

在钻井液室内检测中，得到的数据往往出现与理论值或经验值有较大偏差的现象，我们曾进行过一些反复测试、校验药品等基础性工作，但仍然不能解决这一问题。于是我们在通过网络咨询、查阅大量相关资料的基础上进行了一些专项实验研究分析。

1 膨润土含量 / 亚甲基蓝容量

钻井液亚甲基蓝容量是利用亚甲基蓝法测定活性粘土含量的一个指标，多年来的实践也证明其测定结果基本可以指导现场生产作业，但在某些情况特别是当钻井液中存在褐煤类深色物质、多种有机处理剂大量综合作用下时，膨润土含量的测定精度会受到严重影响，其测量值和实际值差别很大，大多数测量值都要明显高于实际值。有资料表明，膨润土质量越差，误差越大。测量过程中，为了消除如木质素磺酸盐、褐煤、纤维素类聚合物、聚丙烯酸盐等除活性膨润土以外的可吸附亚甲基蓝的有机物质，我们要先加入双氧水进行预处理，但也并不能完全消除各类化学剂的影响。针对上述情况，我们室内进行了粗浅的实验验证。

1.1 基浆配制

4% 钻井液用膨润土 +0.3% 纯碱，密闭养护 24h。膨润土含量理论值为 40g/l，实测值为 43g/l，考虑是纯碱加大了膨润土的分散，增强了亚甲基蓝的吸附量，从而导致结果增大。这一现象同样被其他油田钻井实验室证明。实验用水为蒸馏水，土粉为实验用钠土，如用自来水配浆测得膨润土含量不足 35g/l。

1.2 不同粒径泥岩岩屑（钻屑）对膨润土含量的影响

在基浆中加入 3% 不同粒径泥岩岩屑，搅拌后密闭养护 8h，实验结果如下：

表 1 不同粒径泥岩岩屑（钻屑）对膨润土含量测定的影响

粒径，目	基浆	40	60	80	100	120
膨润土含量，g/l	43	45	47	48	50	54

实验结果表明，随着钻屑粒径减小，泥浆亚甲基蓝吸附量增加，膨润土含量增加。

1.3 不同固相材料对膨润土含量测定的影响

我们把现场常用的而且用量比较大的非溶解性固相材料加入到基浆中，加量为 4%，经密闭养护后考察它对基浆膨润土含量影响，结果如下：

表 2 不同固相材料对膨润土含量测定的影响

固相名称	基浆	重晶石	云母粉	核桃壳
膨润土含量，g/l	43	42	100	92

由上表可见，我们常用的堵漏材料对钻井液膨润土含量的测定值影响巨大，但现场实践却证明，此时钻井液流变性却并未发生巨大变化。这也就基本可以解释了室内测定膨润土含量值有时会较高，而现场泥浆流变性却尚可的现象。

1.4 钻井液外加剂对膨润土含量测定的影响

相关文献表明，钻井液增粘剂，抑制剂等外加剂多种药品对膨润土含量值都有或大或小的影响，增粘剂中 HV-CMC 影响相对较小，80A51 影响较大，它们都使膨润土含量增大；抑制剂中硅基材料影响较小，尤其是无机盐水玻璃会使膨润土含量值降低，而腐植酸类影响较大，尤其是 KHm 会大幅提高膨润土含量。

1.5 膨润土含量测定的其他影响因素

相关文献表明，钻井液 pH 值，老化时间，钻井液外加剂加量等因素都对膨润土含量存在着不可忽视的影响，同时不排除人为误差，尤其要注意整个测试过程应保证是同一人完成，尽量避免中途换人引起相对误差。

综上所述，钻井施工过程中我们检测出的膨润土含量在很多情况下并不能真正反映出钻井液中膨润土真实含量，测定结果受到众多因素影响，其只能对钻井液处理起到一个辅助参考作用。

2 滤液碱度

2.1 钻井液滤液碱度的概念

滤液碱度是指滤液中和酸的能力，引起滤液碱度的离子主要是 OH^- 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 。重要的是要认识到随着 pH 值变化，三者可以相互转化，其基本反应离子式为：



由以上三式可以看出，以上三个反应式是可逆的，同时也可以看出 OH^- 和 HCO_3^- 在滤液中不能共存的原因。还需提请注意的是测量计算出的结果也仅仅是根据化学平衡理论对所测各种离子浓度进行的估算，并不代表确定值。

2.2 对钻井液滤液碱度测试的其他离子影响因素

通常钻井液组分相当复杂，以至于根据估算的离子组分对滤液碱度进行解释可能导致错误结论。任何一个特定的碱度值代表在所测的 pH 范围内能与酸作用的所有离子。在能引起碱度的无机离子中，除上述三种离子外，还有硼酸根，硅酸根，硫离子及磷酸根离子等。它们在滴定滤液时与酸的反应式分别为：



值得注意的是,后面三种酸皆为弱酸,在溶液中都存在多级电离,反应式并不可一概而论。而且,也许在钻井液中更为严重的是阴离子型有机稀释剂、降滤失剂以及它们的降解产物可能对碱度值影响相当大,并干扰滴定终点颜色的变化。也正是由于这些有机物对碱度有特别大的影响,所以测定含有上述物质处理的钻井液滤液时会有很大的误差。也就是说,我们的测定方法只对一些简单的不含有机处理剂的膨润土体系的碱度可作为确定碳酸根和碳酸氢根污染物的存在以及为减少这些污染物所需处理的指南。而对目前我们使用的钻井液滤液分析中,所谓的碱度其实包括了由硼酸根,硅酸根,硫离子、磷酸根离子及阴离子型有机处理剂和它们的降解产物与酸的反应量,亦即按目前方法测量得出的碳酸根和碳酸氢根实际存在量要小得多甚至根本不存在。这属于测试方法的针对泥浆体系的局限性,亟需对行业标准进行精细研究和修改。

2.3 现场检测操作带来的影响

在实际我们的检测过程中,由于钻井液多种有色外加剂的影响,致使滤液颜色较深,如果进行脱色处理,则需要长时间的实验过程,而我们的数据往往需要即时性的,同时在脱色处理过程中,也会对滤液中离子含量带来影响,而且在井场测试时,也不具备相关条件,这就造成化学滴定终点颜色变化判断视觉误差,而且有时这个误差会比较大。我们采用的方法往往是减少滤液的取样量,淡化滤液颜色,由于取样量少了,相对误差也就增大了。

3 滤液钙离子(Ca^{2+})含量

在钙离子含量测定过程中,同样存在 2.3 中的问题,所以要想快速知道钙离子浓度情况,一般现场测试也是未经脱色处理的,这样所用掩蔽剂只能掩蔽掉一些相关离子的影响,但滴定颜色变化却不能如行业标准上描述一般了。在标准中,无色溶液时是酒红色变为蓝色即为滴定终点,但在滤液中由于滤液自身的黄色与蓝色叠加,产生的颜色终点变为了黄黑色,溶液在滴定变作黄黑色后其颜色短时间内是不再继续变化的,所以在酒红色刚刚变为黄黑色即为滴定终点,而在实际操作中黄黑色不好判断,那么就需要我们多进行几个平行样对比试验,尽量减小人为误差。

4 滤液分析中,碳酸根(CO_3^{2-})与钙离子(Ca^{2+})共存问题

在钻井液滤液分析过程中,钙离子的测定采用 EDTA 络合滴定法,测定结果往往出现碳酸根(CO_3^{2-})与钙离子(Ca^{2+})共存现象,在钻井液滤液,尤其是钙处理钻井液滤液数据分析中,我们要明白:滤液中碳酸氢根越高,钙离子会越高;氢氧根越高,钙离子会越高。原因如下:



其中 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 是可溶物, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是微溶物。而碳酸

根(CO_3^{2-})与钙离子(Ca^{2+})共存现象这在无机化学中,是不可能存在的化学现象,因为



但在全中国各油田钻井液监测中都出现共存现象,很多专业工作人员也进行了大量研究,但到目前为止,仍没有一个具有权威结论,大家往往都是各说各话,目前主要有如下几种解释。

4.1 EDTA 强络合 / 溶解说

上述滴定方法是一个有络合效应 + 酸碱效应 + 沉淀效应的多重平衡问题。有资料表明,当 EDTA 浓度为 0.010mol/L , 碳酸根浓度为 1.0mol/L (6000mg/l), $\text{pH}=10$, 可以计算到条件溶度积常数为 $K'_{\text{sp}}=1.39$ (绝对溶度积常数 $K_{\text{sp}}=0.0000000029$, $\text{p}K_{\text{sp}}=8.54$)。之所以出现如此巨大的差距,是因为 EDTA 对钙离子强烈络合作用。由此可以计算得,当碳酸根总浓度等于 1.0mol/L (6000mg/l) 时,碳酸钙的溶解度(指 Ca^{2+} 与 CaY 浓度之和)为 1.39mol/L (139000mg/l),这就造成了钙离子与 EDTA、碳酸根共存,钙不沉淀!这样也就可以推论出滴定分析时,EDTA 是能够在一定程度上溶解滤液中 CaCO_3 颗粒的,而我们的测定结果被认为是游离钙,这就成为碳酸根(CO_3^{2-})与钙离子(Ca^{2+})共存的现象的原因之一。

4.2 EDTA 络合置换说

由于钻井液中富含各种有机和无机处理剂,它们之间会发生某些结构较强的络合反应而生成络合物,并进而阻止碳酸根(CO_3^{2-})与钙离子(Ca^{2+})的结合,而加入 EDTA 溶液时,由于 EDTA 的强烈络合效应,钙离子被置换出来,这也成为我们检测出的钙离子的来源之一。

4.3 存在假象说

王亮等人认为碳酸根(CO_3^{2-})与钙离子(Ca^{2+})共存是不合理的,他们进行了针对钻井液外加剂中检出较高碳酸根离子的专题研究,过程如下:将外加剂配成 2% 的水溶液,加烧碱使之转化为碳酸盐,然后将样品烘干,准备计量烘干物后,在 800°C 灼烧样品 4h 后,将剩余物进行碱度分析,基本没有再测出碳酸根。因此他们认为,之前分析中测出的碳酸根和碳酸氢根离子的存在只是假象,是由测试方法引起的,事实上碳酸根不存在或存在量很小,并由此推论出在钻井液中检出的高浓度碳酸根和碳酸氢根或远没有那么高。

4.4 浓度低点说

有专家研究认为,测定时滤液中的钙离子存在不表明无碳酸根污染,换句话说就是滤液中含有碳酸根时并不表明不含有钙离子。因为检出的钙离子可能并不与碳酸根反应,通常络合作用会降低钙离子与碳酸根离子的反应速率,化合价的变化也可导致测出的钙离子不与碳酸根反应,至少应保证 $100\text{--}200\text{mg/l}$ 钙离子浓度才能确保有足够量的游离钙与碳酸根反应。

总而言之,在现行测试方法下,钻井液滤液离子分析过程中,碳酸根、碳酸氢根、钙离子的共存是个普遍的现象,为什么出现这种情况,众说纷纭,我(下转第 222 页)

表 5 实测方煤体积原始数据

方煤编号 测量点		1	2	3	4	5
长 (mm)	a	135.44	190.49	156.12	188.75	173.32
	b	135.81	190.47	156.10	188.88	173.31
	c	135.56	190.45	156.08	188.78	173.22
	平均	135.60	190.47	156.10	188.80	173.28
宽 (mm)	a	80.52	80.19	153.54	126.76	168.21
	b	80.78	80.23	153.52	126.74	168.23
	c	80.66	80.29	153.46	126.73	168.25
	平均	80.65	80.24	153.51	126.74	168.23
高 (mm)	a	55.22	64.35	54.74	50.81	90.38
	b	55.29	64.23	54.82	50.83	90.39
	c	55.19	64.20	54.77	50.81	90.35
	平均	55.23	64.26	54.78	50.82	90.37
体积 (cm ³)		604.079	982.065	1312.580	1216.021	2634.514

为了确保用该方法得到精确度高的值,并无限靠近用国标方法测出的值,必须要保证块煤见方(长方体),这样再用精度为 0.02mm 的游标卡尺进行测量,计算出的体积才准确。但是由于煤块在实际加工中是达不到 0.02mm

的精度,因此为了减小测量的实际误差,我们选用 5 块煤加工成方煤(准长方体)后,每块长、宽、高处都采用 3 点测量,取平均值后,最终计算出该方煤的体积。

2.7 结论

在不具备用国标方法测定视相对密度的条件下,在保证实测体积和体重达到要求的情况下,可以用该方法测煤的视密度,测试精确度是无限接近用国标方法的测定值。

参考文献:

- [1] GB/T 6949-2010. 煤的视相对密度测定方法 [S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局, 2010.
- [2] 张双全. 煤化学 [M]. 北京: 中国矿业大学出版社, 2012.
- [3] 杨金和, 陈文敏, 段云龙. 煤炭化验手册 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1998.

作者简介:

孟涛(1973-), 男, 汉族, 湖北人, 本科, 工程师, 研究方向: 煤炭化工、煤炭质量检测技术及管理。

(上接第 220 页)们在工作中如何看待这种状况,也就仁者见仁,智者见智了,要具体情况具体分析。

5 结论

①钻井液膨润土含量测定值受钻井液 pH 值, 钻井液固相含量, 钻屑粒度, 钻井液外加剂种类等多种因素影响; ②钻井液滤液中 OH^- 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 在不同 pH 环境下是可以相互转化的, 在滴定分析测试中由于受到多种因素影响, 结论值只是一个忽略这些影响因素的估算值; ③现场测试钙离子滴定时, 不可过于拘泥于行业标准描述, 要具体情况具体分析; ④在目前的行业标准测试方法下, 滤液中碳酸根 (CO_3^{2-}) 与钙离子 (Ca^{2+}) 共存是个普遍现象,

造成此现象的原因是多方面的。

参考文献:

- [1] 蔡利山, 王文立, 苏长明, 等. 用亚甲基蓝法测定膨润土含量的干扰因素分析 [J]. 钻井液与完井液, 2009(03):44-46.
- [2] 李敏. 浅谈碳酸根、碳酸氢根污染及对策 [J]. 西部探矿工程, 2011, 023(002):87-88.
- [3] 王亮, 何劲, 熊利华. 碳酸根对钻井液性能的影响及控制措施 [C]//2006 复杂气藏开发技术研讨会. 2006.
- [4] 周光正, 王伟忠, 穆剑雷, 等. 钻井液受碳酸根/碳酸氢根污染的探讨 [J]. 钻井液与完井液, 2010(06):47-50+103.

(上接第 218 页)防腐问题, 像大中型的制盐行业实际应用的机械通风冷却塔, 就要以应用钢筋混凝土冷却塔为主。主要就是其具有较强的抗腐蚀性能, 即便使用较长的时间也能处于正常运行状况^[4]。此外, 还要在冷却塔表面涂上高等级的冷却塔专用防腐等多种不同类型的防腐涂料。

2.3 做好冷却塔蒸汽对周边环境的保护工作

冷却塔因蒸发散热使部分冷凝水相变成水蒸气散入空气中, 不但造成谁的流失, 还因为冷凝水带有一定的盐分, 会对周边带来很多的环境问题。基于此, 在冷却塔上应采取蒸发水汽回收系统, 将蒸发水汽进行回收; 在收水器上面增设防白雾换热器, 提高干热空气与饱和湿热空气的混合效率, 取得较好的消雾效果, 达到消除白雾的目的, 既节约了循环水, 又保护了周边环境。因此, 对于真空制盐行业循环水系统防腐工作而言, 能否做好冷却塔蒸汽对周边环境的保护工作非常重要, 既要保证冷却塔能够正常作业, 也要防止对周围环境造成破坏, 否则将难以达到最初目标。此外, 也要全面落实管道防腐保护工作, 考虑到循环水管道都是以碳钢管为主, 那么在开展防腐工作期间, 就要以电化学保护、辅料复合管等方式为主。

3 结束语

总而言之, 真空制盐行业, 能否做好循环水系统防腐工作非常重要。这就要明确其产生腐蚀问题的实际原因, 在经过细致分析之后, 制定有效的防腐方案。通过做好泵阀、冷却塔塔体、管道等多项防腐工作的方式, 为高效落实循环水系统建设工作提供保障, 从而提升防腐设计有效性提供参考依据。此外, 在认识到循环水系统较强腐蚀性问题之后, 就要以运用具有较强抗腐蚀性能的管道材质为主, 同时也要做好管道内部的清洁管理工作, 以此来保证循环水系统安全稳定运行。

参考文献:

- [1] 秦文戈. 循环水系统施工及运行全过程管理措施探讨 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2019, 36(04):16-18.
- [2] 黄飞, 晁忠德. 分析真空制盐行业能效对标管理 [J]. 青海科技, 2018, 25(05):41-43.
- [3] 王琳璐. 真空制盐行业循环水站设计要点及工程实例分析 [J]. 工程建设与设计, 2017(17):134-136.
- [4] 邵和东. 探析工业循环冷却水系统水质防腐及控制方法 [J]. 环境与发展, 2017, 29(05):106+108.