

Q/CNPC

中国石油天然气集团公司企业标准

Q/CNPC 86—2003

钻井液用石灰石粉

2003-04-21 发布

2003-07-01 实施

中国石油天然气集团公司 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 技术要求	1
4 试验方法	1
5 检验规则	5
6 包装、标志及质量检验单	5
附录 A (规范性附录) 钻井液用石灰石粉试验报告单格式	7
附录 B (规范性附录) 钻井液用石灰石粉质量检验单格式	8
附录 C (规范性附录) 不同温度下水的粘度	9
附录 D (规范性附录) 密度计的有效深度	10

前 言

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 是规范性附录。

本标准由中国石油天然气集团公司质量安全环保部提出。

本标准由石油钻井工程专业标准化委员会归口。

本标准负责起草单位：中国石油勘探开发研究院钻井所、勘探与生产监督中心。

本标准主要起草人：朴昌浩、刘盈、关岳、刘雨晴、张永冰。

钻井液用石灰石粉

1 范围

本标准规定了钻井液用石灰石粉的质量指标、试验方法、检测规范及包装、标志等。
本标准适用于钻井、完井、修井液用石灰石粉。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备

GB/T 5005—2001 钻井液材料规范

GB/T 16783—1997 水基钻井液现场测试程序

3 技术要求

石灰石粉应符合表 1 中所规定的技术指标。

表 1 石灰石粉的各项技术指标

项 目	指 标
密度, g/cm ³	≥2.7
碳酸钙含量, %	≥90.0
酸不溶物含量, %	≤10.0
75μm 筛余, %	≤3.0
小于 6μm 的颗粒含量, %	≤39.0

4 试验方法

4.1 仪器与设备

4.1.1 搅拌器：转速为 200r/min~400r/min。

4.1.2 恒温水浴：控温范围在 ±0.1℃（配有加热和循环设备的 40dm³ 的透明水槽或功能等效物）。

4.1.3 恒温干燥箱：可控制在 105℃ ± 3℃。

4.1.4 直读式粘度计：Fann 35 型或同类产品。

4.1.5 高速搅拌机：GJ-1 型或同类产品。

4.1.6 电炉：1000W。

4.1.7 李氏密度瓶：夹紧或压住，以防在水浴中浮起。

4.1.8 密度计：具有读取悬浮液密度的刻度。

4.1.9 天平：精度为 0.01g。

- 4.1.10 分析天平：精度为 0.1mg。
- 4.1.11 湿筛器：湿筛器（直径 76mm、高 69mm）具有孔径为 75 μ m 的筛网与压力表（包括调压器）。
- 4.1.12 玻璃坩埚：2 号，40cm³。
- 4.1.13 干燥器：内径 18cm，内有干燥剂。
- 4.1.14 温度计：0℃～100℃，分度值为 0.2℃。
- 4.1.15 秒表：精度 0.1s。
- 4.1.16 沉降玻璃量筒：高约 457mm，直径 63mm，刻度体积为 1000cm³。
- 4.1.17 蒸发皿：直径 10cm。
- 4.1.18 酸式滴定管：25cm³，分度值为 0.1cm³。
- 4.1.19 砂芯漏斗：3[#]。
- 4.1.20 锥形瓶：250cm³。
- 4.1.21 橡胶塞：13 号。
- 4.1.22 移液管：25cm³ 2 支，10cm³、5cm³ 各 1 支。
- 4.2 试剂与材料
- 4.2.1 无水煤油：市售煤油 5kg，加入化学纯无水氯化钙 200g \pm 0.01g，摇动 5min \pm 10s 后放置 24h \pm 10min，取用上层清液（如浑浊应过滤）。
- 4.2.2 碳酸钙：优级纯。
- 4.2.3 氢氧化钠：化学纯。
- 4.2.4 盐酸：化学纯。
- 4.2.5 三乙醇胺：化学纯。
- 4.2.6 六偏磷酸钠：化学纯。
- 4.2.7 钙指示剂：1:50（钙试剂:氯化钾）。
- 4.2.8 EDTA 标准溶液：0.0250mol/dm³，按 GB/T 601—1988 4.15 配制。
- 4.2.9 钙标准溶液：0.0250mol/dm³。
- 4.2.10 分散溶液：40g \pm 0.01g 六偏磷酸钠和 3.6g \pm 0.01g 碳酸钠配成 1000cm³ 溶液（当溶液 pH 值小于 8 时应重新配制）。
- 4.3 试验程序
- 4.3.1 密度测定程序
- 4.3.1.1 用长颈漏斗向干燥、洁净的李氏密度瓶中加入无水煤油至零刻度线下约 2cm³ 刻度处，然后用滤纸擦去瓶颈部溅落之煤油，盖上瓶盖。放入恒温水浴中，水面应高出瓶颈的 24cm³ 刻度处，但应低于瓶塞位置。用夹子或重物确保李氏密度瓶稳定。
- 4.3.1.2 调节恒温水浴的温度，使其高于室温 10℃ 左右，并控制水浴温度变化在 \pm 0.1℃ 范围内，恒温至少 1h，用放大镜仔细观察弯月面的位置，读出初始体积，读准至 0.05cm³，但不许将李氏密度瓶取出恒温水浴读出。
- 4.3.1.3 称取在 105℃ \pm 3℃ 干燥 2h \pm 5min 的试样 55g \pm 0.01g，通过干燥洁净的短颈漏斗小心加入到密度瓶中，盖上瓶塞。注意避免煤油溅出或石灰石粉堵塞瓶颈圆球部分。必要时轻拍瓶颈部或同时仔细摇动，以赶下粘在瓶壁上的石灰石粉。
- 4.3.1.4 沿着斜度不超过 45° 的光滑平面缓慢滚动密度瓶，或将直立的密度瓶放在两手掌间快速转动，以除去石灰石粉中夹带的空气。重复此步骤直至看不见石灰石粉中气泡出现。
- 4.3.1.5 将密度瓶放入恒温水浴中，恒温至少 30min。
- 4.3.1.6 取出密度瓶，重复 4.3.1.4 所述操作，以除去石灰石粉中的残留空气。
- 4.3.1.7 再次将密度瓶放入恒温水浴中，恒温至少 1h。

4.3.1.8 按照 4.3.1.2 所述方法, 读出最终体积。

4.3.1.9 按式 (1) 计算石灰石粉的密度:

$$\rho = \frac{m}{V_1 - V_0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——石灰石粉密度, g/cm^3 ;

m ——试样质量, g ;

V_0 ——密度瓶中的初始煤油体积, cm^3 ;

V_1 ——密度瓶中的最终煤油体积, cm^3 。

4.3.2 75 μm 筛余测定程序

4.3.2.1 称取在 $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 干燥 2h \pm 5min 的石灰石粉 $50\text{g} \pm 0.01\text{g}$, 加入到盛有 $350\text{cm}^3 \pm 5\text{cm}^3$ 蒸馏水的烧杯中, 用玻璃棒搅拌 5min \pm 10s, 然后将该悬乳液转入筛网孔径为 75 μm 湿筛器中, 并用蒸馏水冲洗烧杯壁上的残余物至湿筛器中。

4.3.2.2 用喷嘴喷出压力为 69kPa \pm 7kPa 的水流冲洗筛网上的试样 2min \pm 5s。冲洗时将喷嘴放在筛子顶部近似平面上, 并在筛面上方来回移动水流冲洗。

4.3.2.3 将筛余物用蒸馏水冲洗 2 次后, 移入已知质量的蒸发皿中, 并缓慢倒出清水, 然后放入干燥箱中, 在 $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 干燥 2h \pm 5min, 取出后置于干燥器中冷却至室温后称蒸发皿及筛余质量。

4.3.2.4 按式 (2) 计算石灰石粉的 75 μm 筛余:

$$S = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

S ——75 μm 筛余百分数, %;

m ——试样质量, g ;

m_0 ——空蒸发皿质量, g ;

m_1 ——蒸发皿及筛余物质量, g 。

4.3.3 等效球状直径小于 6 μm 颗粒含量测定程序

4.3.3.1 称取在 $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 干燥 2h \pm 5min 的石灰石粉 $65\text{g} \pm 0.01\text{g}$, 置于高搅杯中, 加入 $125\text{cm}^3 \pm 2\text{cm}^3$ 分散溶液, 用蒸馏水稀释至约 400cm^3 , 将粘附在杯壁上的所有颗粒冲稀至悬浮液中。

4.3.3.2 在高速搅拌器上搅拌 5min \pm 10s, 将其转至沉降量筒中, 用蒸馏水冲洗高搅杯, 保证把所有颗粒转移至沉降量筒内。

4.3.3.3 用蒸馏水稀释至 1000 cm^3 刻度处, 握紧塞在量筒上端的 13 号橡胶塞, 不断上下颠倒量筒 1min \pm 5s, 使悬浮液充分混匀。

4.3.3.4 将量筒放在恒温室台上 (或恒温水浴内) 并立即开始计时。同时, 将温度计悬挂在悬浮液中。读取并记录 30min \pm 5s、40min \pm 5s、50min \pm 5s、60min \pm 5s、70min \pm 5s 和 80min \pm 5s 时的密度计读值 (H) 和温度计读值 (T)。

注: 当需读取密度计读数时, 应在约定的读值时间 20s~30s 前缓慢、小心地将密度计插入至约 1.020 刻度线处。当密度计稳定后, 在规定时间内读取弯面顶端刻度。读值以后, 立即缓慢、小心地将密度计取出, 用蒸馏水洗净并擦干, 以消除沉积在密度计上的颗粒造成的错误结果。必须在悬浮液扰动最小的情况下读取密度计读值, 以保证悬浮液的沉降平衡。

4.3.3.5 计算。

4.3.3.5.1 按式 (3) 计算等效球状颗粒直径:

$$D = 100\sqrt{\frac{30\eta L}{980(\rho - 1)T}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- D ——等效球状颗粒直径, μm ;
- η ——试验温度下水的粘度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (见附录 C);
- L ——密度计有效深度, cm [计算见式 (5)];
- T ——从沉降开始到读值时的时间间隔, min ;
- ρ ——试样密度, g/cm^3 。

4.3.3.5.2 按式 (4) 计算等效球状直径为 D 的颗粒百分含量 S_D :

$$S_D = \frac{10000\rho}{m(\rho - 1)}(H_c - 1) \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- S_D ——等效球状直径为 D 的颗粒百分含量, %;
- m ——试样质量, g ;
- ρ ——试样密度, g/cm^3 ;
- H_c ——密度计读值综合校正值 (见注)。

注: 综合校正可用下述试验测定: 在玻璃量筒内放入 $125\text{cm}^3 \pm 2\text{cm}^3$ 分散液, 加蒸馏水稀释至 1000cm^3 ; 将量筒放入恒温槽中, 在不同的温度下测定量筒内溶液的“密度”, 在弯月面顶部读值, 该值减去 1 为综合校正值。密度计的有效深度 (L) 按式 (5) 计算:

$$L = L_1 + \frac{1}{2}(L_2 - C \frac{V}{A}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- L_1 ——密度计玻璃泡顶部到读值的标度的距离, cm ;
- L_2 ——密度计玻璃泡的长度, cm ;
- V ——密度计玻璃泡的体积, cm^3 ;
- A ——玻璃量筒内径的横截面积, cm^2 。

4.3.3.5.3 按式 (6) 计算试样中等效球状直径小于 $6\mu\text{m}$ 的颗粒百分含量:

$$S_6 = \frac{S_a - S_b}{\ln a - \ln b}(\ln 6 - \ln b) + S_b \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- S_6 ——等效球状直径小于 $6\mu\text{m}$ 的颗粒累积百分含量, %;
- a, b ——分别是大于和小于 $6\mu\text{m}$ 而又紧邻它的测点的等效球状直径, μm ;
- S_a, S_b ——分别是大于和小于等效球状直径 a 和 b 的颗粒累积百分含量, %。

4.3.4 酸不溶物含量测定程序

4.3.4.1 称取在 $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 干燥 $2\text{h} \pm 5\text{min}$ 的试样 $1\text{g} \pm 0.01\text{g}$, 放入 200cm^3 烧杯中, 加入 15% 盐酸 $25\text{cm}^3 \pm 2\text{cm}^3$, 待反应停止后, 转入玻璃坩埚中抽滤, 用蒸馏水洗至无氯离子为止 [用 1% (m/V) 硝酸银溶液检查]。

4.3.4.2 将玻璃坩埚置于干燥箱中于 $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 下干燥 $2\text{h} \pm 5\text{min}$, 取出后放在干燥器中, 待冷却至室温后称量。

4.3.4.3 按式 (7) 计算石灰石粉酸不溶物含量:

$$A = \frac{m'_1 - m'_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

- A——酸不溶物含量, %;
- m——试样质量, g;
- m'₀——玻璃坩埚质量, g;
- m'₁——玻璃坩埚及残渣质量, g。

4.3.5 碳酸钙含量测定程序

4.3.5.1 方法提要: 将试样用稀盐酸处理, 待碳酸钙全部溶解后过滤, 用三乙醇胺作掩蔽剂, 用钙试剂作指示剂, 用 EDTA 标准溶液测定钙含量。

4.3.5.2 操作步骤: 称取在 105℃ ± 3℃ 下干燥的试样 1g ± 0.01g, 置于 250cm³ 烧瓶中, 加入少量蒸馏水 (约 2cm³) 及 25cm³ ± 2cm³ 稀盐酸, 待反应停止后, 加热至沸除去 CO₂, 过滤, 弃去残渣, 将滤液全部转入 1000cm³ 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度摇匀, 分别用移液管吸取 25cm³ 溶液、25cm³ 蒸馏水、10cm³ 三乙醇胺和 5cm³ 1mol/dm³ 氢氧化钠溶液, 加入到 250cm³ 锥形瓶中, 再加入 10mg 左右的钙指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变紫色再变为纯蓝色为止。

4.3.5.3 按式 (8) 计算石灰石粉中碳酸钙含量:

$$C = \frac{0.1001 \times MV_1}{m \times 25/1000} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

- C——碳酸钙含量, %;
- M——EDTA 浓度, mol/dm³;
- V₁——EDTA 的用量, cm³;
- m——试样质量, g;
- 0.1001——碳酸钙毫克当量数。

4.3.6 试验报告

试验报告单格式见附录 A。

5 检验规则

5.1 每批袋装产品, 根据堆码高度、形状和数量, 在每一面的上、中、下三个不同部位确定取样点, 每批不得少于 15 个点, 用取样器插入不同深度取样, 每袋取样约 100g, 合并作为该批产品的试样。

5.2 采集的试样充分混匀后, 以四分法缩分, 取其中三份, 每份重约 300g, 分别装入洁净、干燥的密闭容器中, 贴上标签, 注明产品名称、生产厂家、批号、取样日期及取样人等。一份送交检验, 一份留待复检, 一份保存三个月以备仲裁。试验报告单格式见附录 A。

5.3 取样和检验应在供需双方签定的合同规定期限内完成。当发现产品指标不符合本标准规定时, 需方应在合同规定期限内向供方提出报告, 并说明拒收原因。

5.4 供需双方均可在收到试验报告单后的 10d 内提出复检要求, 复检费用由要求复检的一方负责。

5.5 供需双方不能取得一致意见时, 应将保存的那份试样送交仲裁单位检验, 双方均应受仲裁试验结果的约束。仲裁试验费用由败诉一方负担。

6 包装、标志及质量检验单

6.1 包装

6.1.1 包装袋为纸塑三合一复合包装袋, 内衬高强度塑料袋以达到防水和不易破损的要求。

Q/CNPC 86—2003

6.1.2 包装袋的内外层封口应分别缝合或捆扎。

6.1.3 每袋净重 25kg，允许误差为 $\pm 5\%$ ，但每批产品中任意抽检 50 袋，平均值不应少于 25kg。

6.2 标志

6.2.1 包装袋外层上方应印有粗体醒目的“钻井液用石灰石粉”字样。

6.2.2 生产厂的注册商标和每袋净装量应印在外层袋的中部和中下方。

6.2.3 生产厂名称、出厂批号应印在外层袋的下方。

6.3 质量检验单

6.3.1 每批产品应附该产品的质量检验单，其格式见附录 B。

6.3.2 每批产品运往需方时，如无产品质量检验单，需方可拒收和拒付货款，并按合同追究经济责任。

附 录 A
(规范性附录)

钻井液用石灰石粉试验报告单格式

钻井液用石灰石粉试验报告单格式见表 A.1。

表 A.1 钻井液用石灰石粉试验报告单

委托单位:		试验编号:	
生产厂名:		报告编号:	
取样日期:	年 月 日	收样日期:	年 月 日
取 样 人:		试验日期:	年 月 日

试 验 内 容	要 求	测 试 结 果
密度, g/cm ³	≥2.7	
75μm 筛余, %	≤3.0	
小于 6μm 的颗粒含量, %	≤39.0	
碳酸钙含量, %	≥90.0	
酸不溶物含量, %	≤10.0	

审核意见:

审核人: 年 月 日

试验员: 年 月 日

附 录 B
(规范性附录)

钻井液用石灰石粉质量检验单格式

钻井液用石灰石粉质量检验单格式见表 B.1。

表 B.1 钻井液用石灰石粉质量检验单

发往单位:		合 同 号:	
数 量:	(袋)	(t)	运 输 方 式:
出厂批号:			生 产 厂 名:

密度, g/cm ³	75 μ m 筛余, %	小于 6 μ m 的 颗粒含量, %	碳酸钙含量, %	酸不溶物含量, %

检验员:

年 月 日

附 录 C
(规范性附录)
不同温度下水的粘度

不同温度下水的粘度见表 C.1。

表 C.1 不同温度下水的粘度

温度,℃	粘度, mPa·s	温度,℃	粘度, mPa·s
15.6	1.1211	22.2	0.9498
16.1	1.1050	22.8	0.9374
16.7	1.0893	23.3	0.9253
17.2	1.0739	23.9	0.9134
17.8	1.0589	24.4	0.9018
18.3	1.0442	25.0	0.8904
18.9	1.0298	25.6	0.8792
19.4	1.0158	26.1	0.8683
20.0	1.0020	26.7	0.8576
20.6	0.9885	27.2	0.8470
21.1	0.9753	27.8	0.8367
21.7	0.9624	28.3	0.8266

附 录 D
(规范性附录)
密度计的有效深度

密度计的有效深度见表 D.1。

表 D.1 密度计的有效深度

未校正密度计读值, g/cm ³	有效深度 L , cm	未校正密度计读值, g/cm ³	有效深度 L , cm
1.014	13.22	1.023	11.67
1.015	13.05	1.024	11.50
1.016	12.88	1.025	11.33
1.017	12.72	1.026	11.16
1.018	12.53	1.027	10.99
1.019	12.36	1.028	10.81
1.020	12.19	1.029	10.64
1.021	12.02	1.030	10.47
1.022	11.85		

注：密度计的有效深度以公式 $L = 15.63 - 172 (H_c - 1)$ 为基础计算。