

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 5353—91

钻井液用改性淀粉

1991-07-19发布

1991-12-01实施

中华人民共和国能源部 发布

钻井液用改性淀粉

1 主题内容与适用范围

本标准规定了钻井液用改性淀粉的技术要求、试验方法和包装标志。

本标准适用于钻井液用改性淀粉，包括预胶化淀粉和羧甲基淀粉（其代号为CMS）。

2 引用标准

GB 601 化学试剂标准溶液制备方法

GB 603 化学试剂、制剂及制品制备方法

GB 8170 数值修约规则

3 技术要求

按本标准提供的钻井液用改性淀粉为白色或淡黄色粉末，不结块，其质量应符合表1和表2的性能

表1 改性淀粉钻井液性能指标

项 目		指 标					
		预胶化淀粉		羧 甲 基 淀 粉			
		4%盐水	饱和盐水	一 级 品		二 级 品	
				4%盐水	饱和盐水	4%盐水	饱和盐水
基 浆	滤失量, mL	90±10	100±10	90±10	100±10	90±10	100±10
	表观粘度 mPa·s	≤6	≤10	≤6	≤10	≤6	≤10
	pH	8.0±1.0	8.0±1.0	8.0±1.0	8.0±1.0	8.0±1.0	8.0±1.0
滤失量为10mL时改性淀粉的加量, g/L		≤9.0	≤10.0	≤9.0	≤10.0	≤15.0	≤15.0
改性淀粉处理后的表观粘度, mPa·s		≤9.0	≤10.0	≤9.0	≤10.0	≤15.0	≤15.0

表2 改性淀粉理化指标

项 目		指 标		
		预胶化淀粉	羧 甲 基 淀 粉	
			一 级 品	二 级 品
含水量, %		≤10.0	≤12.0	≤15.0
氯化钠, %		≤6.0	≤7.0	≤12.0
取代度 (D.S)		—	≥0.20	≥0.15
pH		—	8.0±0.5	9.0±1.0
细度	φ0.25筛, %	—	≤20	—
(筛余)	φ0.42筛, %	≤10	—	≤20
纯度, %		≥85	—	—

指标。

4 试验方法

4.1 仪器和器皿

a. 高速搅拌器：负载转速为 $11\ 000 \pm 300 \text{ r/min}$ ；搅拌轴装有单个波形叶片，叶片直径为2.5cm，质量为5.5g；带有样品杯，其高为13cm，上端直径为9.7cm，下端直径为7.0cm，用不锈钢或耐腐蚀材料制成，或同类仪器；

b. 钻井液养护罐：500mL广口玻璃瓶；

c. 直读式粘度计：Fann-35型或同类型产品；

d. 天平：感量为0.01g；

e. 滤失仪：容积为300~400mL，过滤面积为 $45.6 \pm 0.6 \text{ cm}^2$ ，带有压力源；

f. 滤纸：whatman50号滤纸或同类型产品；

g. 酸度计：分度值0.1；

h. 烘箱： $200 \pm 2^\circ \text{C}$ ；

i. 分析天平：感量为0.0001g；

j. 干燥器；

k. 称量瓶： $\phi 65 \times 35 \text{ mm}$ ；

l. 砂芯坩锅：3号， $\phi 30 \sim \phi 40 \text{ mm}$ ；

m. 磁力加热搅拌器；

n. 抽滤瓶：1000mL；

o. 刻度烧杯：300mL；

p. 瓷坩锅：30mL；

q. 马福炉或其他高温炉： 750°C ；

r. 酸式、碱式滴定管：50.00mL；

s. 恒温水浴；

t. 电动搅拌器：负荷转速800~1 000r/min；

u. 标准筛： $\phi 0.25 \text{ mm}$ ， $\phi 0.42 \text{ mm}$ 。

4.2 试剂和材料

a. 无水乙醇；

b. 95%乙醇；

c. 硫酸；

d. 硝酸；

e. 氢氧化钠；

f. 过氧化氢；

g. 铬酸钾；

h. 硝酸银；

i. 酚酞；

j. 甲基红；

k. 碳酸氢钠；化学纯；

l. 氯化钠；化学纯；

m. 评价土：符合OCMA标准或同类产品。

4.3 钻井液性能试验步骤

4.3.1 4%盐水(m/v)试验

- a. 在五个盛有350mL 4%盐水的样品杯中, 分别加入1.00g碳酸氢钠和35.00g评价土, 高速搅拌20min, 其间至少应中断两次以刮下粘附在杯壁上的物质;
- b. 在上述四份悬浮液中, 分别加入不同量的改性淀粉(准确至0.01g), 使它们的滤失量在5~15mL之间, 高速搅拌20min, 其间至少中断两次以刮下杯壁上的粘附物质;
- c. 将五份样品放在密闭容器中室温养护24h;
- d. 高速搅拌5min, 测定室温(20~30°C)下的滤失量和表观粘度;
- e. 在直角坐标纸上作悬浮液的滤失量对改性淀粉浓度及表观粘度对改性淀粉浓度的两条圆滑曲线, 确定滤失量为10.0mL时改性淀粉的浓度(准确到0.1g/L)及该浓度下的表观粘度(准确到0.5 mPa·s)。

4.3.2 饱和盐水试验

将4%盐水改为饱和盐水, 按4.3.1的同样步骤进行。

4.4 理化性能试验方法

4.4.1 标准溶液的制备

测定中所需标准溶液, 配制方法按GB 601, GB 603之规定制备。

4.4.2 含水量的测定

4.4.2.1 含水量为试样在 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干后减少的质量与试样质量之比, 用百分数表示。

4.4.2.2 称取5g试样(称准至0.0001g), 置于恒重的称量瓶中, 于 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干2h, 置于干燥器内冷却至室温, 称量(称准至0.0001g)。

4.4.2.3 计算

$$\text{含水量} = \frac{m - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: m ——试样质量, g;

m_1 ——烘干试样质量, g。

4.4.3 取代度的测量(灰化法)

4.4.3.1 取代度指在淀粉分子中, 平均每个葡萄糖单元中羟基上的氢原子被羧甲基取代的数目。

4.4.3.2 称取醇洗后经 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干的试样1g(称准至0.0001g), 置于30mL瓷坩埚中, 经灰化后放入马福炉, 逐渐升温至 700°C 后关闭电源, 待温度降至 300°C 小心取出坩埚, 冷却后用少量水湿润残渣, 全部洗移至300mL锥形瓶中(总量不超过150mL), 滴入两滴甲基红指示液, 用0.1mol/L硫酸标准溶液滴定至红色, 继续滴加10mL, 记下硫酸溶液总用量。在电炉上加热至微沸10min, 用0.1mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至黄色。

4.4.3.3 计算

$$\text{取代度(D. S)} = \frac{0.162B}{1 - 0.080B} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$B = \frac{2C_1V_1 - C_2V_2}{m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: C_1 ——硫酸标准溶液浓度, mol/l;

V_1 ——硫酸标准溶液用量, mL;

C_2 ——氢氧化钠标准溶液浓度, mol/l;

V_2 ——氢氧化钠标准溶液用量, mL;

m ——试样质量, g;

B ——每克试样所含羧甲基钠的平均毫摩尔数, mmol;

0.162——淀粉中每毫摩尔葡萄糖单元的质量, g;

4.4.4 pH值的测定

称取已在 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干2h的试样1g（称准至0.01g）放入盛有100mL蒸馏水的烧杯中，用磁力搅拌器搅拌至全溶，用酸度计或精密pH试纸测定其pH值。

4.4.5 氯化钠含量的测定

4.4.5.1 氯化钠含量为样品中的氯化钠质量与试样质量之比，用百分数表示。

4.4.5.2 称取已在 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干2h的试样0.5g（称准至0.000 1g）置于300mL锥形瓶中，用少许乙醇湿润后加入100mL蒸馏水和1mL3%的过氧化氢溶液，加热使其微沸全溶。继续加热赶除多余的过氧化氢，冷却至室温。调节pH呈中性或弱碱性（滴入一滴酚酞，若显红色，则用0.5%硝酸滴至红色消失），加入2mL 5%铬酸钾溶液，用0.1mol/l硝酸银标准液滴定至恰呈砖红色，同时做空白试验。

4.4.5.3 计算

$$\text{氯化钠含量} = \frac{0.05845 \times C(V - V_1)}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中： m ——试样质量，g；

C ——硝酸银标准溶液浓度，mol/l；

V ——硝酸银标准溶液用量，mL；

V_1 ——空白试验中硝酸银标准溶液用量，mL；

0.05845——1mmol氯化钠的质量，g。

4.4.6 细度（筛余）的测定

4.4.6.1 细度是指样品通过孔径为0.25mm或0.42mm的标准筛的剩余物与样品质量之比，用百分数表示。

4.4.6.2 称取样品50g（准确到0.01g），在 $\phi 0.25$ 或 $\phi 0.42$ ，标准筛中充分振筛至不再有样品被筛下为止，称量筛余物质量（准确到0.01g）。

4.4.6.3 计算

$$\text{细度} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中： m ——样品质量，g；

m_1 ——筛余物质量，g。

4.4.7 纯度的测定（醇洗法）

4.4.7.1 纯度为试样经乙醇（80%，95%）冲洗至滤液无氯离子， $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干后的质量与试样质量之比，用百分数表示。

4.4.7.2 称取已于 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘干2h后的试样2g（称准至0.000 1g），置于300mL烧杯中，加入50mL已预热至 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ 80%乙醇，在磁力加热搅拌器上维持 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ ，搅拌10min，将上部溶液用3号玻璃砂芯过滤。同样操作重复3次，将全部不溶物转入玻璃过滤器。用 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ 80%乙醇进一步清洗过滤器中的不溶物，至滤液无氯离子为止（用硝酸银溶液检验，清洗用的乙醇用量约为250mL），缓慢抽滤（避免滤饼干透）。

用95%的乙醇分两次清洗玻璃过滤中的不溶物，最后用50mL无水乙醇排代不溶物中的水分。于 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 烘2h（其间用不锈钢铲疏松一次，以利干燥）。置于干燥器内冷却至室温，称重（称准至0.000 1g）。

4.4.7.3 计算

$$\text{纯度} = \frac{m_1}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中： m_1 ——不溶物质量，g。

m ——试样质量, g。

4.4.8 理化指标的测定精度

各项平行测定值在下列允许误差范围内, 取其算术平均值:

- a. 含水量: 0.2%;
- b. 氯化钠含量: 0.3%;
- c. 取代度: 0.02;
- d. pH值: 0.2;
- e. 细度: 0.5%;
- f. 纯度: 0.4%。

4.4.9 数值修约

按GB 8170规定进行。

5 检测规则

5.1 应用取样器取样, 根据堆码高度、形状和数量, 在每一面上、中、下三个部位布置取样点, 每批不得少于15个, 在每个取样点取约200g样品, 合并作为试样。

5.2 采集的试样经充分混合, 用四分法缩分, 取其中三份, 每份500g, 分别装入洁净, 干燥的密闭容器中, 贴上标签。标签上应填写取样日期、取样人、生产厂名及出厂批号。一瓶送交检测, 一瓶留待复查。

5.3 取样和验收检验工作应在供需双方签定的合同规定期内完成, 当产品有一项指标不符合表1、表2的规定时, 应以两倍量的袋中重新取样复验, 复验结果即使只有一项指标不合标准, 则该产品以不合格论。当供需双方对产品质量发生争议时, 可提请仲裁单位进行仲裁。

5.4 供需双方均可在收到试验报告10天内提出复验的要求。试验报告格式见附录A(补充件)和附录B(补充件)。

6 包装、标志及质量检验单

6.1 包装

6.1.1 改性淀粉的包装应具有足够的强度, 最少应有两层。外层为编织袋, 内层为薄膜袋, 以达到防潮和不破损的要求。

6.1.2 包装袋的内外层封口应分别单独捆扎。

6.1.3 每袋净重25kg, 允许误差为 $\pm 2\%$ 。但在每批产品中任意抽查40袋, 其平均值应不少于25kg。

6.2 标志

6.2.1 包装袋上方印有粗体醒目的标志: 预胶化淀粉或羧甲基淀粉(亦可用CMS)。袋下方印有生产厂家、出厂批号。

6.2.2 生产厂的商标和每袋净重量应分别印在外层的中部或下方。

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C(补充件)。

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。

附录 A

预胶化淀粉试验报告格式

(补充件)

预胶化淀粉试验报告

委托单位:

报告编号:

试样编号:

收样日期: 年 月 日

生产厂家:

试验日期: 年 月 日

取样日期: 年 月 日

取样人:

试 验 内 容			要 求		结 果	
			4%盐水	饱和盐水	4%盐水	饱和盐水
悬 浮 液 性 能	基 浆	滤失量, mL	90±10	100±10		
		表观粘度, mPa·s	≤6	≤10		
		pH	8.0±1.0	8.0±1.0		
	处 理 后	滤失量为10.0mL时改性淀粉加量, g/L	≤9.0	≤10.0		
		表观粘度mPa·s	≤9.0	≤10.0		
理 化 性 能	外观		自由流动的粉末, 不结块			
	细度(筛余), %		0.42mm孔筛(40目标准筛)筛余量小于10%			
	含水量, %		≤10.0			
	纯度, %		≥85			
	氯化钠, %		≤6.0			

评定意见:

审核:

试验人:

年 月 日

年 月 日

附 录 B
CMS试验报告格式
(补 充 件)
CMS试验报告

委托单位:
 试样编号:
 生产厂家:
 取样日期: 年 月 日

报告编号:
 收样日期: 年 月 日
 试验日期: 年 月 日
 取样人:

试 验 内 容			要 求				结 果	
			一 级 品		二 级 品			
			4%盐水	饱和盐水	4%盐水	饱和盐水	4%盐水	饱和盐水
钻 井 液 性 能	基 浆	滤失量, mL	90±10	100±10	90±10	100±10		
		表观粘度, mPa·s	≤5	≤10	≤6	≤10		
		pH	8.0±1.0	8.0±1.0	8.0±1.0	8.0±1.0		
	处 理 后	滤失量为10mL时CMS的加量, g/L	≤9.0	≤10.0	≤15.0	≤15.0		
		CMS处理后的表观粘度, mPa·s	≤9.0	≤10.0	≤15.0	≤15.0		
理 化 性 能		含水量, %	≤12.0		≤15.0			
		氯化钠, %	≤7.0		≤12.0			
		取代度 (D.S)	≥0.2		≥0.15			
		pH	8.0±0.5		9.0±0.5			
		细度 (筛余), %	≤20(φ0.25)		≤20(φ0.42)			

评定意见:

审核:

试验人:

年 月 日

年 月 日

附 录 C

改性淀粉产品质量检验单格式

(补 充 件)

改性淀粉质量检验单

发往单位:

合同号:

数 量: 袋 [t]

运输方式:

出厂批号:

生产厂名:

产品性能:

产品名称与代号:

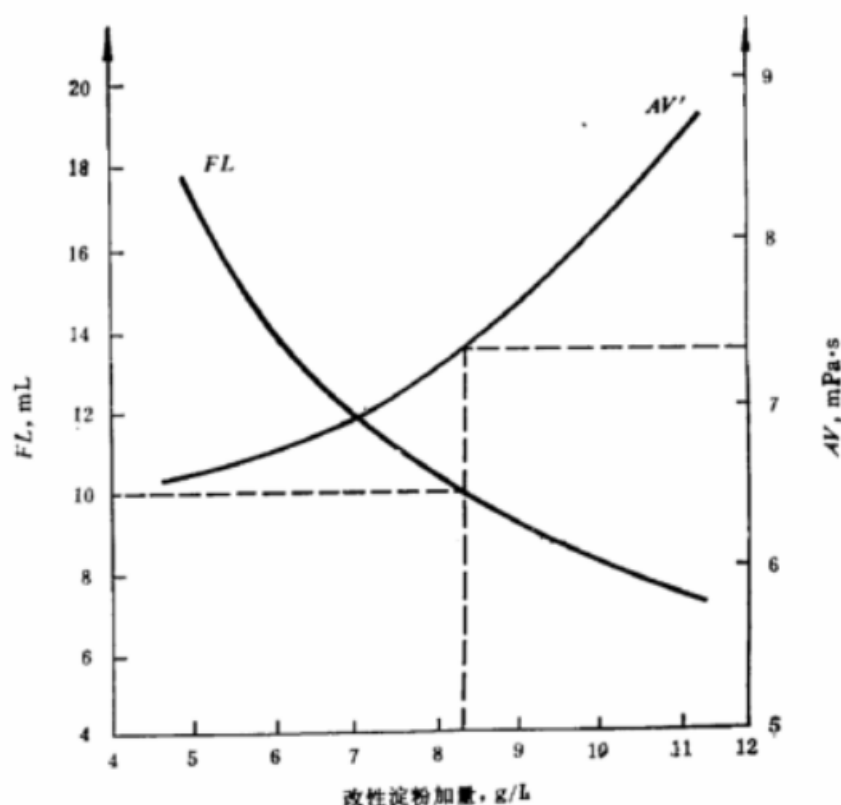
检 验 内 容	结 果	
	4%盐水	饱和盐水
滤失量为10mL时的加量, g/L		
处理后的表现粘度, mPa·s		
纯度, %		
含水量, %		
细度 (筛余), % (筛孔径: mm)		
氯化钠, %		
取代度 (D.S.)		
pH		

产品外观:

检验员:

年 月 日

附 录 D
改性淀粉钻井液性能作图实例
(补 充 件)



FL—滤失量；AV—表观粘度
图D1 改性淀粉钻井液性能图

附加说明：

本标准由石油钻井工程专业标准化委员会提出并归口。

本标准由山东大学油田胶体化学研究室和北京石油勘探开发科学研究院钻井工艺研究所负责起草。

本标准起草人叶传耀、张春光、尹哲生、张小波、姚克俊、王果庭、吴沛一。

本标准于 1999 年复审继续有效，该复审结果已被国家石油和化学工业局批准。