

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**К ПОЛОЖЕНИЮ КОМПАНИИ «ПРИМЕНЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА ОБЪЕКТАХ ДОБЫЧИ
УГЛЕВОРОДНОГО СЫРЬЯ КОМПАНИИ»**

МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

№ П1-01.05 Р-0339

ВЕРСИЯ 1.00

29. ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СОЛЯХ МАССОВОЙ ДОЛИ НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ВЕЩЕСТВ

Данное требование обеспечивает получение количественной информации по массовой доле нерастворимых в воде веществ в солях, используемых для приготовления растворов глушения и ремонтно-технологических жидкостей.

Оборудование. Реагенты. Материалы:

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
2. Колба коническая К 1(2)-250-2 по ГОСТ 1770.
3. Цилиндр мерный 1-250 по ГОСТ 1770.
4. Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.
5. Тигель фильтрующий ТФ ПОР 10 или ТФ ПОР 16 по ГОСТ 25336.
6. Термостат или водяная баня с терморегулятором, обеспечивающие температуру в рабочем объеме от плюс 20 до плюс 90 °С с допустимой погрешностью ± 2 °С.
7. Шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающий температуру 100 – 200 °С и регулирование температуры с погрешностью не более 5 °С.
8. Термометр по ГОСТ 400.
9. Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

Подготовка измерений

50 г испытуемой соли взвешивают с погрешностью не более 0,01 г (m_1), помещают в стакан вместимостью 250-300 см³ и растворяют при нагревании в 150 см³ дистиллированной воды.

Проведение измерений

Стакан с приготовленным раствором накрывают часовым стеклом и выдерживают в течение 1 часа на водяной бане при температуре не ниже 80 °С. Затем раствор фильтруют через фильтрующий тигель, предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный с погрешностью не более 0,0002 г (m_2). Остаток на фильтре промывают 150 см³ дистиллированной воды и сушат в сушильном шкафу при температуре 105÷110 °С до постоянной массы, определенной с точностью до 0,0002 г (m_3).

Расчет результатов измерений

Массовую долю не растворимых в воде веществ (X) определяют по формуле:

$$X = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

m_1 – масса испытуемой соли, г;

m_2 – масса фильтрующего тигля, г;

m_3 – масса фильтрующего тигля с осадком, г.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных (последовательных) определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать 10 %.

30. ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СОЛЯХ МАССОВОЙ ДОЛИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Данное требование обеспечивает получение количественной информации по массовой доле ионов щелочноземельных металлов (в пересчете на ионы кальция) в солях, используемых для приготовления растворов глушения и ремонтно-технологических жидкостей.

Информация необходима для прогноза возникновения риска отложения солей (кальцит, доломит, барит и др.) и принятия превентивных мер для его минимизации. Полученное значение не должно превышать, указанное в технической документации на реагенты.

Отбор проб производится аналогично разделу 1 настоящего Приложения.

Оборудование. Реагенты. Материалы

1. Цилиндр мерный 1-250 по ГОСТ 1770.
2. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
3. Натрий гидроксид по ГОСТ 4328, 4 %-ный раствор, свежеприготовленный.
4. Мурексид, индикаторная смесь с хлористым натрием.
5. Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.
6. Аммиак водный раствор по ГОСТ 9-92.
7. Натрий хлористый марки «чда» или «хч» по ГОСТ 4233.
8. Динатрий этилендиаминтетраацетат 2-водный по ГОСТ 10652, раствор с концентрацией $c(\text{Na}_2\text{ЭДТА}) = 0,1$ моль/дм³ (0,1 н.), готовят по ГОСТ 10398.
9. Колба коническая вместимостью 250 см³, 500 см³ по ГОСТ 25336.
10. Пипетка вместимостью 20 см³ по ГОСТ 29227.
11. Цилиндр мерный 1-100 по ГОСТ 1770.
12. Воронка диаметром 9-10 см по ГОСТ 25336.
13. Ступка фарфоровая по ГОСТ 9147.
14. Бюретка вместимостью 25 см³ 1 или 2 класса точности по ГОСТ 29251.
15. Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.
16. Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Подготовка измерений

Буферный раствор готовят следующим образом: 70 г хлористого аммония растворяют в 250 см³ воды, прибавляют 250 см³ раствора аммиака и затем доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см³.

Индикаторная смесь готовится следующим образом: 2 г мурексида и 98 г хлористого натрия взвешенные с точностью до 0,1 г, смешивают в фарфоровой ступке и растирают до получения однородной массы. Смесь пересыпают в склянку и хранят с плотно закрытой крышкой.

Проведение измерений

Навеску ($2,3 \pm 0,1$) г контрольного образца соли взвешивают на весах с погрешностью не более $\pm 0,0002$ г, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , растворяют в дистиллированной воде. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

В коническую колбу вместимостью $250\text{-}300 \text{ см}^3$ помещают с помощью пипетки 10 см^3 раствора соли, 100 см^3 дистиллированной воды, 5 см^3 буферного раствора, $0,1$ г индикаторной смеси мурексид. Перемешивают и титруют из бюретки $0,1$ н. раствором ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$) = $0,1$ моль/ дм^3 ($0,1$ н.) до перехода оранжевой окраски раствора в сине-фиолетовую.

Расчет результатов измерений

Массовую долю ионов щелочноземельных металлов (в пересчете на ионы кальция) в процентах ($X_1, \%$) вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V \cdot 0,0020039 \cdot 100}{m \cdot 10} \cdot 100$$

где:

V – объем раствора $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ = $0,1$ моль/ дм^3 концентрации точно $0,1$ моль/ дм^3 , израсходованный на титрование контрольного раствора, см^3 ;

m – навеска образца соли, г;

$0,0020039$ – масса иона кальция, соответствующая 1 см^3 раствора ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$) = $0,1$ моль/ дм^3 концентрации точно $0,1$ моль/ дм^3 ($0,1$ н.), г.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных (последовательных) определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать 5% .

31. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСХОДНОЙ НОРМЫ СОЛИ

Данное требование обеспечивает получение количественной информации по массовому расходу солей, для достижения максимальной плотности растворов глушения и ремонтно-технологических жидкостей в промысловых условиях. Насыщение раствора на 90 % от максимальной обеспечивает получение недонасыщенных, но стабильных растворов, что, как правило, реализуется в промысловых условиях получения растворов на солерастворных узлах.

Оборудование. Реагенты. Материалы

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
2. Колба коническая К 1(2)-250-2 по ГОСТ 1770.
3. Цилиндр мерный 1-250 по ГОСТ 1770.
4. Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.
5. Ареометр стеклянный по ГОСТ 18481.
6. Термометр для измерения температуры от 0 до 50 °С с ценой деления 0,1 °С.
7. Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.
8. Мешалка магнитная.

Подготовка измерений

Приготовить три недонасыщенных раствора испытуемой соли

Для этого в пустую, сухую коническую колбу поместить (200 ± 5) г дистиллированной воды, взвешенной на лабораторных весах с точностью до 0,05 г ($m_{в1}$). В эту же колбу поместить (20 ± 2) г соли, взвешенных на лабораторных весах с точностью до 0,05 г ($m_{с1}$).

Приготовить второй раствор по описанной выше процедуре, используя (200 ± 5) г дистиллированной воды, взвешенной на лабораторных весах с точностью до 0,05 г ($m_{в2}$) и (30 ± 5) г соли, взвешенных на лабораторных весах с точностью до 0,05 г ($m_{с2}$).

Приготовить третий раствор по описанной выше процедуре, используя (200 ± 5) г дистиллированной воды, взвешенной на лабораторных весах с точностью до 0,05 г ($m_{в3}$) и (50 ± 15) г соли, взвешенных на лабораторных весах с точностью до 0,05 г ($m_{с3}$).

Полностью растворить соль и довести температуру содержимого колб до $(20 \pm 0,5)$ °С. Если растворы получаются мутные – рекомендуется отстоять или отфильтровать взвесь.

Приготовление насыщенного раствора соли

Поместить в колбу (200 ± 20) г дистиллированной воды и избыточное количество соли. Нагреть содержимое колбы до 30-50 °С и поставить для растворения на магнитную мешалку. В случае полного растворения добавить еще 5-10 г соли. На дне колбы при этом должно находиться 5-10 г не растворившейся соли. После 30 минут перемешивания нагретого раствора с избытком соли охладить раствор до $(20 \pm 0,5)$ °С при постоянном перемешивании. Раствор декантировать.

Проведение измерений

Определение плотности растворов ареометром

Налить раствор в объеме 150-200 см³ в колбу с крышкой и термостатировать при температуре 20 °С в течение 15 минут. Налить раствор в стеклянный цилиндр. Проверить чистоту поверхности ареометра и при необходимости вытереть бумажной салфеткой. Погрузить ареометр в цилиндр с раствором и резким вращением на 90° удалить пузыри воздуха с его поверхности. Установив стационарное положение ареометра снять показания со шкалы. Плотность раствора определяют по шкале ареометра.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных (последовательных) определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать 20 г/см³.

Расчет результатов измерений

Расчет расхода соли (R_i , кг/м³) для приготовления трех недонасыщенных растворов проводят по формуле:

$$R_i = \frac{m_{ci} \cdot \rho_i}{m_{ci} + m_{Bi}}$$

ρ_i – замеренная плотность i -го раствора, кг/м³;

m_{ci} – масса соли, взятая для приготовления i -го раствора с плотностью ρ_i , г;

m_{Bi} – масса воды, взятая для приготовления i -го раствора с плотностью ρ_i , г.

Расчет уравнения растворимости соли (R_i) проводят методом наименьших квадратов, строя диаграмму в координатах:

- по оси абсцисс – плотность i -го раствора в кг/м³,
- по оси ординат – расход соли (R_i) для приготовления i -го раствора с плотностью ρ_i в кг/м³;

$$R_i = a \cdot \rho_i + b$$

R_i - расход соли, для приготовления i -го раствора;

ρ_i - плотность i -го раствора, кг/м³;

a и b – коэффициенты линейной регрессии.

Определение содержания соли в насыщенном растворе соли ($R_{нас.}$) проводят расчетным методом по уравнению линейной регрессии, подставляя в него плотность насыщенного раствора.

$$R_{нас} = a \cdot \rho_{нас} + b$$

$R_{нас}$ - расход соли, для приготовления насыщенного раствора;

$\rho_{нас}$ - плотность насыщенного раствора, кг/м³;

a и b – коэффициенты линейной регрессии, определенные выше.

Определение содержания соли в растворе насыщенном на 90 % ($R_{0,9}$) соли проводят расчетным методом умножая на коэффициент 0,9 содержание соли в насыщенном растворе соли ($R_{нас.}$):

$$R_{0,9} = 0,9 \cdot R_{нас}$$

$R_{0,9}$ - расход соли, для приготовления раствора с содержанием соли 90% от насыщенного;

$R_{нас}$ - расход соли, для приготовления насыщенного раствора.

Приготовить раствор испытуемой соли с содержанием соли 90% от максимальной

Для этого в пустую, сухую коническую колбу поместить одну десятую от $R_{0,9}$ г соли, взвешенной на лабораторных весах с точностью до 0,05 г. В эту же колбу поместить одну десятую от разницы ($\rho_{0,9} - R_{0,9}$) г дистиллированной воды, взвешенной на лабораторных весах с точностью до 0,05 г. Полностью растворить соль и довести температуру содержимого колбы до $(20 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. Измерить плотность раствора соли, насыщенного на 90 % ($\rho_{0,9}$).

32. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОМУТНЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРА ГЛУШЕНИЯ

Данное требование обеспечивает получение количественной информации по температуре начала кристаллизации соли из раствора и температуре замерзания раствора с содержанием соли 90% от максимальной. Соответствие температуры начала кристаллизации допустимой нижней границе охлаждения раствора при хранении и транспортировке в зимний период времени обеспечивает стабильность растворов по плотности, сохранность оборудования и является необходимым требованием к растворам и солям глушения. Нижняя температурная граница охлаждения раствора при хранении и транспортировке устанавливается потребителем или принимается не выше минус 15 °С. Насыщение раствора на 90 % от максимальной, как правило, реализуется в промышленных условиях получения растворов на солерастворных узлах.

Оборудование. Реагенты. Материалы

1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
2. Колба коническая К 1(2)-250-2 по ГОСТ 1770.
3. Цилиндр мерный 1-250 по ГОСТ 1770.
4. Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.
5. Криостат.
6. Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.
7. Пробирка по ГОСТ 25336.
8. Термометр любого типа для измерения температуры охлажденной смеси с ценой деления шкалы 1 °С.
9. Мешалка магнитная

Подготовка измерений

Необходимо приготовить раствор испытуемой соли с содержанием соли 90% от максимальной. Приготовление раствора провести согласно разделу 38 настоящего Приложения. Поместить раствор соли в стеклянную пробирку. В пробирку опустить термометр так, чтобы он не касался дна. В пробирку опустить проволоку с кольцом, которое позволяет ему (кольцу) перемещаться вверх и вниз между стенкой пробирки и термометром.

Определение температуры начала кристаллизации (помутнения) раствора

Пробирку с раствором соли и термометром поместить в криостат. Следить за прозрачностью раствора, периодически перемещая проволоку с кольцом вверх и вниз по раствору. При появлении признаков помутнения раствора зафиксировать температуру начала кристаллизации (помутнения) раствора по термометру.

Определение температуры замерзания раствора

Пробирку с раствором соли и термометром поместить в криостат. Охлаждать раствор, периодически перемещая проволоку с кольцом вверх и вниз по раствору. При невозможности двигать проволоку с кольцом вверх и вниз по раствору зафиксировать

температуру замерзания раствора по термометру. При невозможности достичь температуры замерзания раствора зафиксировать минимальную температуру, при которой раствор оставался жидким. В результатах анализа указать температуру замерзания – ниже минимально замеренной.

Расчет результатов измерений

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных (последовательных) определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать 2°C .

33. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕЖИВАЕМОСТИ СОЛИ

Данное требование обеспечивает получение качественной информации о склонности товарной формы соли к слеживанию, образованию кусков и глыб в тарной упаковке при хранении. Слеживаемость соли можно уменьшить за счет производства в гранулированном виде с минимальным содержанием влаги, повышенной прочности гранул, защиты от поглощения влаги из воздуха при хранении и транспортировке.

Оборудование. Реагенты. Материалы

1. Цилиндр мерный 1-250 по ГОСТ 1770.
2. Шкаф сушильный с терморегулятором, регулирование температуры с погрешностью не более 5 °С.
3. Криостат или холодильная камера с температурой минус 10 °С.
4. Термометр любого типа для измерения температуры с ценой деления шкалы 1 °С, например, марки ТЛ.
5. Ступка фарфоровая по ГОСТ 9147.
6. Поднос пластиковый или стальной.
7. Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

Подготовка измерений

Необходимо отобрать однородный образец соли, дезинтегрировать образец (разрушить комки), раздавливая комки в фарфоровой ступке, но не растирая. Добиться однородного измельченного состояния соли. В мерный цилиндр объемом 250 см³ насыпать соль до отметки 200 см³, утрамбовать, постукивая цилиндр о стол в вертикальном положении. При утрамбовывании соли следует досыпать соль в цилиндр и повторить.

Проведение измерений

Цилиндр с утрамбованной солью закрыть пробкой, поместить в сушильный шкаф с температурой 35 °С на 2 часа. Дать остыть цилиндру до комнатной температуры, после чего поместить цилиндр с солью в криостат или холодильную камеру с температурой минус 10 °С на 2 часа. Довести цилиндр с солью до комнатной температуры в течение 2 часов. Открыть цилиндр и высыпать содержимое в полиэтиленовый мешок, сбросить мешок на твердую ровную горизонтальную поверхность с высоты 1 метр. Высыпать содержимое мешка на поднос и зафиксировать наличие комков и агломератов.

Результаты измерений

При наличии комков размером свыше 1 см в диаметре – указать в качестве результата теста «склонен к слеживанию».

При наличии комков размером менее 1 см в диаметре или их полном отсутствии – указать в качестве результата теста «не склонен к слеживанию».

34. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ РАСТВОРА СОЛИ С СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ, С ГЛИНОКИСЛОТОЙ, С СОЛЯМИ ПОПУТНО-ДОБЫВАЕМЫХ ВОД

Данное требование обеспечивает получение качественной информации по совместимости растворов солей с соляной кислотой, с глинокислотой, с солями попутно-добываемых вод и прогноза рисков, возникающих при использовании растворов солей при добыче и в технологиях подземного ремонта скважин.

Оборудование. Реагенты. Материалы

1. Бутылки пластиковые или стеклянные объемом 300-500 см³ с пробкой – 20 шт.
2. Мерный цилиндр объемом 250 см³ по ГОСТ 1770 – 4 шт.
3. Термостат или водяная баня с терморегулятором, обеспечивающие температуру в рабочем объеме от плюс 20 до плюс 90 °С с допустимой погрешностью ± 2 °С.
4. Термометр со шкалой до 150 °С.
5. Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 - 2 шт.
6. Колба коническая К 1(2)-250-2 по ГОСТ 1770.
7. Сита 100 меш (0,149 мм).
8. Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.
9. Кислота соляная ингибированная, 12%-ная.
10. Глинокислота - смесь кислот: плавиковой кислоты (с массовым содержанием фтористого водорода 3%) и соляной кислоты, с массовым содержанием хлористого водорода 12%.
11. Натрий углекислый, по ГОСТ 83-79.
12. Кальций хлористый по ГОСТ 450.

Подготовка измерений

Приготовление 5%-го раствора натрия углекислого

В сухую коническую колбу поместить 5 г натрия углекислого, взвешенного на лабораторных весах с точностью до 0,05 г и 90 см³ воды дистиллированной, отмеренной мерным цилиндром. Соль полностью растворить.

Приготовление раствора хлористого кальция

В сухую коническую колбу поместить 5 г хлористого кальция, взвешенного на лабораторных весах с точностью до 0,05 г и 90 см³ воды дистиллированной, отмеренной мерным цилиндром. Соль полностью растворить.

Приготовление раствора испытуемой соли

Смешать 250 см³ раствора испытуемой соли, приготовленного согласно разделу 36 настоящего Приложения и 250 см³ дистиллированной воды, отмеренных мерным цилиндром.

Проведение измерений

Определение совместимости раствора соли с соляной кислотой

Смешать в конической колбе 50 см³ раствора испытуемой соли и 50 см³ соляной кислоты, отмеренных мерным цилиндром. Колбу неплотно закрыть крышкой и выдержать в течение 2 часов на водяной бане при 80 °С. После чего раствор довести до комнатной температуры и выдержать 2 часа.

Определение совместимости раствора соли с глинокислотой

Смешать в конической пластиковой колбе 50 см³ раствора испытуемой соли и 50 см³ глинокислоты, отмеренных мерным цилиндром. Колбу неплотно закрыть крышкой и выдержать в течение 2 часов на водяной бане при 80 °С. После чего раствор довести до комнатной температуры и выдержать 2 часа.

Определение совместимости раствора соли с карбонат-ионами попутно-добываемых вод

Смешать в конической колбе 50 см³ раствора испытуемой соли и 50 см³ раствора натрия углекислого, отмеренных мерным цилиндром. Колбу неплотно закрыть крышкой и выдержать в течение 2 часов на водяной бане при 80 °С. После чего раствор довести до комнатной температуры и выдержать 2 часа.

Определение совместимости раствора соли с ионами кальция попутно-добываемых вод

Смешать в конической колбе 50 см³ раствора испытуемой соли и 50 см³ раствора кальция хлористого, отмеренных мерным цилиндром. Колбу неплотно закрыть крышкой и выдержать в течение 2 часов на водяной бане при 80 °С. После чего раствор довести до комнатной температуры и выдержать 2 часа.

Обработка результатов измерений

Испытуемая соль считается совместимой, если после процедуры теста не наблюдалось ни одного из явлений:

- выделения газа,
- выделения осадка или помутнения раствора,
- изменения цвета раствора.

35. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ВЛАГИ В СОЛЯХ

Данное требование обеспечивает получение количественной информации по массовой доле влаги (влажности) солей и оценку рисков слеживаемости и комкования солей при их хранении.

Оборудование. Реагенты. Материалы

1. Тигель фарфоровый по ГОСТ 9147.
2. Эксикатор по ГОСТ 25336.
3. Щипцы тигельные.
4. Шкаф сушильный с термометром любой марки.
5. Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Проведение измерений

Навеску около $(5 \pm 0,0002)$ г испытуемой соли взвешивают в фарфоровом тигле, предварительно высушенном и доведенном до постоянного веса. После чего тигель с навеской помещают в сушильный шкаф, сушат при температуре 105°C . Затем охлаждают в эксикаторе над хлористым кальцием и взвешивают до постоянной массы с точностью до $\pm 0,0002$ г.

Обработка результатов измерений

Массовую долю влаги в процентах (X_2) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m};$$

где:

m_2 – масса тигля с навеской соли до высушивания, г;

m_1 – масса тигля с навеской соли после высушивания, г;

m – масса навески соли, г.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных (последовательных) определений, допустимое расхождение между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать 1,0%.