

Министерство нефтяной промышленности
ГЛАВТЮМЕННЕФТЕГАЗ
Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
нефтяной и газовой промышленности
имени В. И. Муравленко
(ГИПРОТЮМЕННЕФТЕГАЗ)

**МЕТОДИКА
ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО
СОСТАВА СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ**

РД 39—1—233—79

Тюмень 1979

Министерство нефтяной промышленности
ГЛАВТЮМЕННЕФТЕГАЗ
Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
нефтяной и газовой промышленности
имени В. И. Муравленко
(ГИПРОТЮМЕННЕФТЕГАЗ)

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель министра нефтяной
промышленности

М.п.  А.В. Валиханов

1979 г.

МЕТОДИКА
ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО
СОСТАВА СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

РД 39—1—233—79

Тюмень 1979

В Методике даны рекомендации по исследованию органического состава проб солеотложений, по идентификации экстрагированных органических веществ и изучению солеосаждающих свойств активной органики, описаны аналитические приемы определения адсорбированной и кристаллически связанной органики. Показано разделение органики на активную и нейтральную. Приведены разработанные формы таблиц по регистрации анализов и результатов исследований.

Методика разработана в Государственном научно-исследовательском и проектном институте нефтяной и газовой промышленности им. В. И. Муравленко (Гипротюменнефтегазе) зав. лабораторией полимеров, канд. техн. наук И. З. Ахметшиной на основе обобщения материалов, опубликованных в периодической печати, результатов многолетних лабораторных и промышленных исследований солеосаждающих свойств активных органических соединений нефти, экстрагированных из проб солеотложений и нефтеносной породы тех месторождений, где в процессе их эксплуатации наблюдается образование солей.

Директор института, д-р технических наук, проф. Я. М. Каган.

Замечания и пожелания направлять по адресу: 625000, г. Тюмень, ул. Республики, 62, Гипротюменнефтегаз, лаборатория полимеров.

Руководящий документ**МЕТОДИКА
исследования органического состава
солеотложений**

РД 39—1—233—79

Вводится впервые

Приказом Министерства нефтяной промышленности
от 28 августа 1979 г. № 422 срок введения установлен
с 1 декабря 1979 г.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая Методика распространяется на все нефтедобывающие предприятия, где эксплуатация нефтяных месторождений сопровождается образованием солеотложений в нефтяном оборудовании.

Из проб солеотложений и породы экстрагированы активные органические соединения нефти. Установлено, что образование солеотложений связано не только с молекулярно-поверхностными свойствами, но и с высокой химической активностью этих веществ. Из них наиболее активное участие в химических процессах принимают нефтяные ПАВ. Эти процессы неизбежны и в пласте, что непременно отражается на нефтеотдаче. Всестороннее изучение солеосаждающих и поверхностных свойств этих веществ требует экстрагирования их из состава солеотложений, из породы и из самих нефтей.

Ранее состав солей, образующихся в нефтяном оборудовании в процессе добычи нефти, анализировался предварительным прокаливанием проб с целью удаления органических веществ, которые при прокаливании выжигались и включались в таблицу под названием «Потери при прокаливании».

При исследовании состава солеотложений с учетом содержащихся в них активных органических соединений самой нефти необходимо придерживаться определенной последовательности и специальных аналитических методов исследований. Это дает возможность идентифицировать экстрагированные соединения, изучить их химическое строение и условия происхождения,

разработать научно обоснованные рекомендации по прогнозированию и предупреждению солеотложений в целом — в пласте и нефтепромысловой системе.

2. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Подготовка пробы к исследованию

Пробы солеотложений обычно имеют высокую прочность. Поэтому перед исследованием пробу следует размельчить и растереть в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния, взять из нее 50—100 г навески (N), упаковать в фильтровальную бумагу (F_1), определить вес пакета (F_{1-N}), поместить в аппарат Сокслета. Вес чистого фильтра (F_1), количество навески (N) занести в рабочий журнал.

Органические вещества в составе солеотложений и породы находятся в адсорбированном и кристаллически связанном состоянии. В связи с этим научное значение представляет количественное определение и всестороннее изучение физико-химических свойств адсорбированной и кристаллически связанной органики по отдельности.

Органика в пробе определяется в две ступени: до растворения кристаллов и после. При исследовании всех типов солеотложений на первой ступени выделяется основное количество адсорбированной и кристаллически связанной органики, так как при растирании проб прочных отложений происходит механическое разрушение кристаллов и часть кристаллически связанной органики, которая в работе условно отнесена к адсорбированной, переходит в первый экстракт.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДсорБИРОВАННОЙ ОРГАНИКИ

3.1. Экстракция органики хлороформом

Экстракция общего количества адсорбированной органики (C_d) из проб различных типов солеотложений проводится хлороформом в аппарате Сокслета (на водяной бане) до осветления конденсата.

По окончании экстракции фильтр с экстрагированной навеской просушивается, доводится до постоянного веса при температуре не выше 40°C и записывается в рабочий журнал

под знаком ($F_{1-NЭ}$). По разности весов фильтра с навеской (F_{1-N}) до экстракции и после нее рассчитывается общее количество органики в экстракте хлороформа:

$$C_{A-H} = \frac{(F_{1-NЭ} - F_1) 100}{F_{1-N} - F_1} = \frac{N_э \cdot 100}{N}, \quad (1)$$

где C_{A-H} — общее массовое содержание органики, %;
 F_{1-N} , $F_{1-NЭ}$ — вес фильтра с навеской до и после экстракции, г;
 F_1 — вес чистого фильтра, г;
 $N_э$ — вес пробы после экстракции, г;
 N — навеска, г.

Полученный результат отражает совместное количество активной и нейтральной органики. Далее исследуется экстракт хлороформа, общее количество органики делится на активную (C_{AA}) и нейтральную (C_H).

3.2. Исследование 1-го экстракта хлороформа

Исследование экстракта хлороформа начинается с отгонки растворителя на водяной бане и растворения остатка в 150—200 мл бензола. Затем проводится омыление бензольного раствора 1 н. КОН в этиловом спирте-ректификате на водяной бане с обратным холодильником в течение 40 минут. После охлаждения раствор переливается в делительную воронку (ДВ-1), и активные органические водорастворимые соединения экстрагируются теплой дистиллированной водой, которая наливается в делительную воронку в объеме равном экстракту. После легкого встряхивания в течение 5 минут смесь отстаивается, и нижний водный слой сливается на фильтр (F_2), доведенный до постоянного веса. Фильтрат собирается в колбу (К-1). По окончании экстракции фильтр (F_2) промывается дистиллированной водой и просушивается в термостате.

Из водного фильтрата активная органика извлекается хлороформом, для чего фильтрат переливается в чистую делительную воронку (ДВ-2), в которую добавляется по 100 мл хлороформа. Колба из-под фильтрата тщательно промывается дистиллированной водой, затем — хлороформом, растворы сливаются в ту же делительную воронку (ДВ-2).

Смесь водного раствора и хлороформа в делительной воронке осторожно перемешивается в течение 5 минут, отстаивается

до прозрачного оттенка верхнего и нижнего слоев, после чего нижний слой сливается на тот же фильтр (F_2), который перед фильтрованием раствора смачивается хлороформом. Фильтрат хлороформа собирается в перегонную колбу (КП-1). Операция экстрагирования органики хлороформом повторяется 4—5 раз. По окончании экстрагирования фильтр (F_2) тщательно промывается хлороформом от оставшейся органики и просушивается в термостате.

Из водного раствора органика экстрагируется не полностью, для более глубокого извлечения ее необходимо дополнительное исследование оставшегося в делительной воронке водного раствора, что возможно после кристаллизации его.

3.2.1. Кристаллизация водного раствора и исследование на содержание остаточной органики

Перед кристаллизацией излишек раствора отгоняется и остаток переносится в кристаллизационную чашку с известным весом (P_1). Кристаллизация осуществляется в сушильном шкафу при температуре 40—60°C, после чего чашка с кристаллами доводится до постоянного веса ($P_{1-к}$). По разности весов чашки с кристаллами и пустой определяется количество полученных кристаллов:

$$K_1 = P_{1-к} - P_1, \quad (2)$$

где K_1 — количество кристаллов, г;
 $P_{1-к}$ — вес чашки с кристаллами, г;
 P_1 — вес пустой чашки, г.

После этого кристаллическое вещество растирается в ступке и оставшаяся органика экстрагируется хлороформом. Раствор хлороформа с кристаллами перемешивается стеклянной палочкой и после отстаивания сливается на тот же фильтр (F_2). Фильтрат хлороформа собирается в перегонную колбу (КП-1), т. е. к предыдущему экстракту. Экстракция повторяется 2—3 раза. Фильтр, ступка и пестик тщательно промываются хлороформом от остатков органики, фильтрат собирается в ту же колбу (КП-1).

Остаток кристаллов после промывки хлороформом просушивается и доводится до постоянного веса ($P_{1-кэ}$). По разности весов чашки с веществом и пустой определяется количество остатка:

$$M_{к-1} = P_{1-кэ} - P_1, \quad (3)$$

где $M_{к-1}$ — количество остатка, г;
 $P_{1-кэ}$ — вес чашки с кристаллами, г;
 P_1 — вес пустой чашки, г.

3.2.2. Отгонка хлороформа, определение активной органики

Для определения активной органики (C_{AA}) в колбе КП-1 хлороформ перегоняется на водяной бане. По окончании отгонки остаток из колбы переносится в бюкс с известным весом (B_1). Колба тщательно отмывается хлороформом. Содержимое бюкса просушивается в вакуум-шкафу или в термостате при температуре не выше 40°C. После достижения постоянного веса бюкс взвешивается, и по разности весов бюкса с веществом (B_{1-c}) и пустого устанавливается количество активной органики, извлеченной из состава солеотложений до растворения кристаллов:

$$C_{AA} = \frac{(B_{1-c} - B_1) 100}{N}, \quad (4)$$

где C_{AA} — массовое содержание активной органики, %;
 B_{1-c} — вес бюкса с веществом, г;
 B_1 — вес пустого бюкса, г.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИ СВЯЗАННОЙ ОРГАНИКИ

Полное извлечение кристаллически связанной органики из состава солеотложений обычной экстракцией (десорбцией) растворителями невозможно, поэтому проводится разрушение кристаллической структуры с помощью соответствующих растворителей.

4.1. Растворение кристаллов

Для растворения кристаллов навеска солеотложений (N_3) после экстракции хлороформом из фильтра (F_1) помещается в химический стаканчик. При наличии в пробе карбонатов кристаллы обычно растворяются в 10%-ной соляной кислоте. Кислотный фильтрат через фильтр (F_3), доведенный до постоянного веса, собирается в перегонную колбу (КП-3). Кислота на пробу наливается осторожно, небольшими порциями.

Кислотная обработка проводится до прекращения выделения газовых пузырьков, свидетельствующих о полном растворении карбонатов. После растворения карбонатов фильтр (F_3) с оставшимися на нем нерастворимой фазой и органикой промывается дистиллированной водой, вытяжка собирается в ту же посуду, что и кислотная. Фильтр (F_3) просушивается и доводится до постоянного веса (F_{3-o}) при температуре не выше 40°C .

Общая сумма активной и нейтральной органики и не растворимой в кислоте твердой фазы, оставшейся на фильтре (F_3), определяется по разности весов фильтра с веществом (F_{3-o}) и чистого (F_3):

$$O_{F-3} = \frac{(F_{3-o} - F_3) 100}{N}, \quad (5)$$

где O_{F-3} — остаток на фильтре, %;

F_{3-o} — вес фильтра с остатком, г;

F_3 — вес чистого фильтра, г.

Остаток на фильтре (F_3) после растворения пробы состоит из кристаллически связанной активной (C_{AK}) и нейтральной органики (C_N), уносимой вместе с активной, а также из нерастворимой твердой фазы (T_ϕ).

Следовательно, весь остаток на фильтре (O_{F-3}) представляет сумму:

$$O_{F-3} = (C_{AK} + C_N) + T_\phi = C_K + T_\phi, \quad (6)$$

где O_{F-3} — остаток на фильтре, %;

C_K — сумма активной и нейтральной органики, %;

T_ϕ — количество твердой фазы, %.

Из них активная органика определяется отдельно, а нейтральная — совместно с экстрактом, полученным на первой ступени.

Часть активной органики находится в составе остатка на фильтре (F_3), а часть уходит в фильтрат, поэтому необходимо по отдельности исследовать остаток на фильтре и фильтрат на содержание активной органики.

4.2. Исследование остатка на фильтре

Для разделения органики от нерастворимой твердой фазы проводится экстракция остатка на фильтре (F_3) хлороформом в аппарате Сокслета на водяной бане. Экстракция органики из фильтра (F_3) продолжается до осветления конденсата, после чего определяется количество нерастворимой твердой

фазы, исследуется экстракт хлороформа на содержание органики.

4.2.1. Определение нерастворимой твердой фазы

По окончании экстракции органики хлороформом фильтр (F_3) с оставшейся нерастворимой твердой фазой просушивается, доводится до постоянного веса ($F_{3-\tau}$). По разности весов чистого фильтра (F_3) и с веществом ($F_{3-\tau}$) определяется количество твердой фазы:

$$T_{\phi} = \frac{(F_{3-\tau} - F_3) 100}{N}, \quad (7)$$

где T_{ϕ} — массовое содержание нерастворимой твердой фазы, %;

$F_{3-\tau}$ — вес фильтра с веществом, г;

F_3 — вес чистого фильтра, г.

4.2.2. Исследование 2-го экстракта хлороформа

В экстракте хлороформа содержится активная и нейтральная органика. Исследование экстракта хлороформа на содержание активной органики начинается с отгонки растворителя, разбавления остатка бензолом и омыления (как по п. 3.2.). Затем раствор переливается в делительную воронку (ДВ-2). Активная органика экстрагируется теплой дистиллированной водой, для чего смесь разбавляется равным объемом воды и осторожно перемешивается. После отстаивания нижний (водный) слой сливается на фильтр (F_2), доведенный до постоянного веса. Фильтрат собирается в колбу. Фильтр промывается теплой дистиллированной водой и просушивается. В делительной воронке (ДВ-2) остается раствор нейтральной органики в бензоле. Далее проводится экстракция активной органики из водного фильтрата хлороформом.

Водный фильтрат переливается в чистую делительную воронку (ДВ-3), в которую добавляется 100—150 мл хлороформа. Смесь слегка встряхивается в течение 3—5 минут, отстаивается, и нижний слой — раствор хлороформа с активной органикой — сливается на тот же (просушенный) фильтр (F_2), предварительно смоченный хлороформом.

Фильтрат хлороформа собирается в круглодонную перегонную колбу (КП-2). После повторения экстракции активной водорастворимой органики хлороформом 3—4 раза фильтр

(F₂) тщательно промывается хлороформом и помещается на просушивание в термостат.

4.2.3. Исследование кислотного фильтрата и водных растворов

Остаточное количество активной органики, не отмытое из водного раствора хлороформом, извлекается из кристаллов после кристаллизации раствора. Для этого водный слой из делительной воронки (ДВ-3) сливается к кислотному фильтрату (колба КП-3), предварительно нейтрализованному 1 н. спиртовым раствором КОН, часть растворителя отгоняется, а остаток переносится в чашку-кристаллизатор с известным весом (P₂) и ставится в термостат на кристаллизацию при температуре 40°C. По окончании процесса кристаллизации чашка с кристаллами доводится до постоянного веса (P_{2-к}). По разности весов чашки с кристаллами и пустой устанавливается количество полученных кристаллов:

$$K_2 = P_{2-к} - P_2, \quad (8)$$

где K₂ — общее количество кристаллов, г;

P_{2-к} — вес чашки с кристаллами, г;

P₂ — вес пустой чашки, г.

Остаточная органика из кристаллов экстрагируется хлороформом, для чего кристаллы растираются в ступке и переносятся в чашку, в которую небольшими порциями наливается хлороформ. Смесь перемешивается стеклянной палочкой в течение 5—10 минут, отстаивается, и экстракт хлороформа через фильтр (F₂) сливается к предыдущему экстракту в перегонной колбе (КП-2). Экстракция повторяется 2—3 раза. После этого растворитель (хлороформ) отгоняется на водяной бане и остаток переносится в бюкс (B₁), просушивается и доводится до постоянного веса при температуре не выше 40°C или в вакууме.

Количество кристаллически связанной активной органики определяется по разности весов бюкса с веществом (B_{2-с}) и пустого (B₂):

$$C_{ак} = \frac{(B_{2-с} - B_2) 100}{N}, \quad (9)$$

где C_{ак} — массовое содержание кристаллически связанной активной органики, %;

B_{2-с} — вес бюкса с веществом, г;

B₂ — вес пустого бюкса, г.

Остаток от кристаллов после промывки их хлороформом просушивается, доводится до постоянного веса и определяется по разности весов чашки с веществом ($P_{2-кэ}$) и пустого (P_2):

$$M_{к-2} = P_{2-кэ} - P_2, \quad (10)$$

где $M_{к-2}$ — остаток от кристаллов, г;
 $P_{2-кэ}$ — вес чашки с веществом, г;
 P_2 — вес пустой чашки, г.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНОЙ ОРГАНИКИ

Растворы нейтральной органики в бензоле, оставшиеся в делительных воронках (ДВ-1 и ДВ-2), переливаются в перегонную колбу, растворитель отгоняется, и остаток переносится в бюкс (B_3) с известным весом. Перегонная колба тщательно отмывается бензолом, раствор собирается в тот же бюкс (B_3). Далее содержимое бюкса просушивается в вакууме или сушильном шкафу при температуре не выше 40°C и доводится до постоянного веса. По разности весов пустого бюкса и с веществом ($B_{3-с}$) определяется количество нейтральной органики:

$$C_H = \frac{(B_{3-с} - B_3) 100}{N}, \quad (11)$$

где C_H — массовое содержание нейтральной органики, %;
 $B_{3-с}$ — вес бюкса с веществом, г;
 B_3 — вес пустого бюкса, г.

6. СУММАРНОЕ КОЛИЧЕСТВО АКТИВНОЙ ОРГАНИКИ, СОДЕРЖАЩЕЕСЯ В ПРОБЕ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Суммарное количество активной органики, содержащееся в пробе солеотложений, состоит из суммы адсорбированной (C_{AA}) и кристаллически связанной (C_{AK}) органики:

$$C_A = C_{AA} + C_{AK}, \quad (12)$$

где C_A — общее массовое содержание активной органики в солеотложениях, %;
 C_{AA} — массовое содержание адсорбированной активной органики, %;
 C_{AK} — массовое содержание кристаллически связанной активной органики, %.

Все аналитические приемы и результаты при исследовании

органического состава солеотложений фиксируются в табл. 1, 2 (формы ФО-1 и ФО-2).

При исследовании органического состава солеотложений необходимо учитывать потери органики (m_0), которые возможны при фильтровании экстрактов и могут быть учтены в виде остатков на фильтрах F_1 , F_2 , F_3 . При этом из фильтров следует тщательно удалить механический остаток. Общие потери органики представляют сумму потерь на фильтрах:

$$\sum m = \frac{(m_1 + m_2 + m_3) 100}{N} = \frac{[(F_{1-0} - F_1) + (F_{2-0} - F_2) + (F_{3-0} - F_3)] 100}{N}, \quad (13)$$

где $\sum m$ — общие потери органики, %;
 m_1, m_2, m_3 — потери на фильтрах F_1, F_2, F_3 , г;
 $(F_{1-0} - F_1), \dots,$
 $(F_{3-0} - F_3)$ — разность весов фильтра с остатком и чистого, г.

После установления всех органических и неорганических компонентов результаты исследования вносятся в сводную табл. 3 (форма ФО—3).

Исследование содержания неорганических компонентов в пробах солеотложений проводится по известным методикам, исследование содержания активной органики в нефтеносной породе — по данной Методике, в нефтях — по методике Сейферта [Seifert W. K., Howells W. G., Analytical Chemistry, 41, 554, 1969].

Для исследования влияния активной органики на различные технологические процессы добычи нефти и разработки эффективных рекомендаций необходима идентификация каждого из видов экстрагированной органики по отдельности.

Идентификация, исследование осаждающих и адсорбционных свойств активной органики проводятся по общепринятым методикам.

Таблица 1 (форма ФО—1)

Дата проведения исследования	Месторождение, дата и место взятия пробы	Исследование содержания активной адсорбированной органики															
		Вес фильтра F_1 , г	Навеска N , г	Экстракция хлороформом			Исследование экстракта хлороформа										
				Вес пакета, г		Кол-во активной и нейтр. органики C_{A+N} , %	Количество, мл		Вес фильтра F_2 , г	Вес чашки, г			Количество кристаллов, г		Вес бюкса, г		Количество активной органики C_{AA} , %
				до экстракции F_{1-N}	после экстракции $F_{1-NЭ}$		КОН на омыление	H_2SO_4 на подкисление		пустой P_1	с кристаллами		до экстракции K_1	после экстракции M_{K-1}	пустого B_1	с органикой B_{1-c}	
					до экстракции P_{1-K}	после экстракции $P_{1-KЭ}$											

Таблица 2 (форма ФО—2)

Дата проведения исследования	Месторождение, дата и место взятия пробы	Исследование содержания кристаллически связанной активной органики														Определение общего количества нейтральной органики			
		Растворение кристаллов		Количество остатка O_{F-3} , %	Вес фильтра F_3 после экстракции, г	Кол-во нерастворимой твердой фазы T_0 , %	Количество, мл			Вес чашки, г			Количество кристаллов, г		Вес бюкса, г	Кол-во активной органики C_{AK} , %	Вес бюкса, г		Количество нейтральной органики C_N , %
		Количество растворителя, мл	Вес фильтра, г				КОН на омыление	H_2SO_4 на подкисление	КОН на нейтрализацию	с кристаллами			до экстракции K_2	после экстракции M_{K-2}			пустого B_2	с органикой B_{2-c}	
			чистого F_3	с остатком F_{3-0}	пустой P_2	до экстракции P_{2-K}				после экстракции $P_{2-KЭ}$									

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения	3
2. Последовательность исследований	4
2.1. Подготовка пробы к исследованию	4
3. Определение адсорбированной органики	4
3.1. Экстракция органики хлороформом	4
3.2. Исследование 1-го экстракта хлороформа	5
3.2.1. Кристаллизация водного раствора и исследование на содержание остаточной органики	6
3.2.2. Отгонка хлороформа, определение активной органики	7
4. Определение кристаллически связанной органики	7
4.1. Растворение кристаллов	7
4.2. Исследование остатка на фильтре	8
4.2.1. Определение нерастворимой твердой фазы	9
4.2.2. Исследование 2-го экстракта хлороформа	9
4.2.3. Исследование кислотного фильтрата и водных растворов	10
5. Определение нейтральной органики	11
6. Суммарное количество активной органики, содержащееся в пробе солеотложений	11

**Методика
исследования органического состава
солеотложений**

РД 39—1—233—79

Отв. за выпуск Т. И. Ковалева
Редактор А. П. Шарова
Технический редактор Н. В. Рыбакова
Корректор Г. Л. Ефремова

Подписано в печать 22.12.79 г. Формат бумаги 60×84/16
Объем 0,63 уч.-изд. л. Тираж 300. Заказ № 22.

Ротапринт Гипротюменнефтегаза
625000, г. Тюмень, ул. Республики, 62.