

МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ВНИИСПТ НЕФТЬ



РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РЕКОМЕНДАЦИЯ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА
ИЗМЕРЕНИЙ. МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИСТЫХ
СОЛЕЙ В НЕФТИ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМИ АНАЛИЗАТОРАМИ

РД 39-0147103-356-89

г. Уфа

Министерство нефтяной и газовой промышленности
ВНИИСПНефть

УТВЕРЖДЕН
и.о. директора ВНИИСПНефти
В.М.Муровым
16 мая 1989 г.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РЕКОМЕНДАЦИЯ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА
ИЗМЕРЕНИЙ. МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИСТЫХ
СОЛЕЙ В НЕФТИ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМИ АНАЛИЗАТОРАМИ
РД 39-0147103-356-89

В рекомендации "Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая концентрация хлористых солей в нефти. Методика выполнения измерений кондуктометрическими анализаторами" изложена методика выполнения измерений массовой концентрации хлористых солей в диапазоне от 0 до 2000 мг/л кондуктометрическими анализаторами.

Документ разработан Всесоюзным научно-исследовательским институтом по сбору, подготовке и транспорту нефти и нефтепродуктов (ВНИИСПТнефть) и Казанским научно-производственным объединением.

Разработчики: Гумеров А.Г., Володин В.Г., Черкасов Н.М., Беляков В.Л., Сагдеев Р.С., Ахмерова З.Г., Нигматуллин Р.М., Стромский В.А., Ахметова С.Х., Петрова О.Ф.

Настоящий документ согласован начальником Главтранснефти Миннефтепрома СССР В.Д.Черняевым, начальником Главнефтеавтоматики Миннефтепрома СССР Л.Г.Аристанкесяном, зам.директора ВНИИР М.С.Немировым.

РЕКОМЕНДАЦИЯ

ГСИ. Массовая концентрация хлористых солей в нефти. Методика выполнения измерений кондуктометрическими анализаторами

РД 39-0147103-356-89

Срок введения 1 января 1990 года

Настоящая рекомендация распространяется на нефть и устанавливает методику выполнения измерений³ массовой концентрации хлористых солей в диапазоне от 0 до 2000 мг/л кондуктометрическими анализаторами, применяемыми при контроле качества технологических процессов подготовки нефти.

Предел допускаемого значения основной приведенной погрешности анализаторов должен быть $\pm 4\%$, при этом приведенная погрешность измерения с учетом действия влияющих факторов при доверительной вероятности 0,95 не превышает $\pm 10\%$.

1. НОРМЫ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

1.1. Допускаемые значения абсолютной погрешности измерения концентрации хлористых солей в нефти с учетом воздействия влияющих факторов при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать величин, указанных в таблице:

Концентрация хлористых солей, мг/л	Предел допускаемого значения абсолютной погрешности, мг/л
До 100	± 10
Свыше 100 до 500	± 50
Свыше 500 до 2000	± 200

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

2.1. Измерение концентрации хлористых солей в нефти следует выполнять кондуктометрическим методом, основанным на зависимости электропроводности (электрического сопротивления) пробы нефти, разбавленной смесью полярных и неполярных растворителей, от концентрации солей в пробе.

2.2. Измерение концентрации хлористых солей в нефти кондуктометрическими анализаторами (далее - анализаторами) заключается в приготовлении гомогенного раствора пробы нефти в смеси растворителей, измерении электрического сопротивления раствора с помощью контактного чувствительного элемента, преобразовании этой величины в электрический сигнал, пропорциональный концентрации солей в пробе нефти, и индикации результатов измерений.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. При выполнении измерений должны быть применены средства измерений, реактивы и материалы, указанные ниже.

3.1.1. Лабораторный анализатор концентрации солей в нефти АУМ-101 или другие кондуктометрические анализаторы, прошедшие государственные испытания в соответствии с ГОСТ 8.001-80, со следующими метрологическими характеристиками:

предел допускаемого значения основной приведенной погрешности должен быть $\pm 4\%$;

наибольшие допускаемые изменения показаний от изменения условий эксплуатации не должны превышать:

0,5 предела допускаемого значения основной приведенной погрешности при изменении температуры окружающего воздуха на 10°C от рабочего значения температуры;

предела допустимого значения основной приведенной погрешности при изменении температуры анализируемой среды на ± 15 °С от расчетного значения температуры;

0,8 предела допустимого значения основной приведенной погрешности при изменении напряжения питания от плюс 10 до минус 15 % от номинального значения.

3.1.2. Поверочные смеси для установления градуировочной характеристики и контроля точности измерения, соответствующие пробам нефти с концентрацией солей 0,20,50,100,500,1000,1600,2000 мг/л с относительной погрешностью приготовления, не превышают $\pm 0,4$ %.

3.1.3. Ареометр для спирта АСП-Т - по ГОСТ 18481-81Е, диапазон измерения объемной концентрации этилового спирта от 60 до 100 %.

3.1.4. Стакан химический низкий Н-1-250 ТС-ГОСТ 2533682.

3.1.5. Цилиндры 2-1000 ГОСТ 1770-74 с погрешностью 5 мл и 2-50 ГОСТ 1770-74 с погрешностью 0,5 мл.

3.1.6. Колбы 2-100-1 ГОСТ 1770-74 с погрешностью $\pm 0,20$ мл, 2-200-1 ГОСТ 1770-74 с погрешностью $\pm 0,30$ мл, 2-500-1 ГОСТ 1770-74 с погрешностью $\pm 0,40$ мл.

3.1.7. Пипетка 2-1-5 ГОСТ 20292-74 с погрешностью $\pm 0,01$ мл.

3.1.8. Бумага фильтровальная лабораторная ФНС по ГОСТ 12026-76.

3.1.9. Секундомер по ГОСТ 5072-79.

3.1.10. Груша резиновая.

3.1.11. Спирт бутиловый нормальный по ГОСТ 6006-78, ч.п.в.

3.1.12. Пара-ксилол - по ТУ 6-09-3780-78, ч.

3.1.13. Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-87:

3.1.14. Воца дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.1.15. Бензин-растворитель для авиационной промышленности по ГОСТ 1012-72 или бензин-растворитель (нефрос) для резиновой промышленности по ГОСТ 443-76.

3.2. Допускается применять другие средства измерения с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. При выполнении измерений концентрации хлористых солей в нефти кондуктометрическими анализаторами должны быть соблюдены следующие требования безопасности.

4.1.1. Анализаторы должны устанавливаться во взрывобезопасных обогреваемых помещениях, снабженных приточно-вытяжной вентиляцией.

4.1.2. При эксплуатации анализаторов должны соблюдаться меры пожарной безопасности.

4.1.3. Все работы, связанные с приготовлением растворителей, а также с подготовкой проб и проведением измерений анализатором, должны проводиться в вытяжном шкафу.

4.1.4. Лица, связанные с измерениями, должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты (резиновыми перчатками).

4.1.5. Содержание паров компонентов растворителя в рабочей зоне помещения не должно превышать предельно допустимые концентрации:

п-ксилол - 50 мг/л³,

н-бутиловый спирт - 10 мг/м³,

этиловый спирт - 1000 мг/м³,

4.2. Инструктаж лаборантов и обслуживающего персонала по технике безопасности проводится согласно единой системе управ-

ления охраны труда в нефтяной промышленности по следующим документам:

4.2.1. Правила устройства электроустановок. ПУЭ.-М.: Энергоатомиздат, 1987.

4.2.2. Правила безопасности в нефтегазодобывающей промышленности, утв. Госгортехнадзором СССР 31.01.74.-М.:Недра, 1974.

4.2.3. Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителем.- М.:Энергия 1967.

4.2.4. Вредные вещества в промышленности. Справочник. Изд. 7-е. - Л.: Химия, 1976, т.1.

4.2.5. Эксплуатационная документация на анализатор.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

5.1. К выполнению операций на анализаторе могут быть допущены лица, достигшие 18-летнего возраста, имеющие практический опыт проведения измерений на анализаторе и прошедшие необходимый инструктаж по технике безопасности в соответствии с п.4.2.

6. УСЛОВИЯ И ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1. При выполнении измерений должны быть соблюдены условия, изложенные в эксплуатационной документации на анализатор.

6.1.1. Характеристики контролируемой среды:

контролируемая среда - нефть,

температура - от +10 до +35 °С;

объемная доля воды - не более 3 %,

массовая доля механических примесей - не более 0,5 %,

массовая доля парафина - не более 4 %,

массовая доля сернистых соединений - не более 3,5 %,

массовая доля хлористых солей – не более 2000 мг/л;

изменение процентного содержания хлористого натрия от содержания, при котором произведена градуировка анализатора, не более 5 % (в противном случае требуется перенастройка прибора на требуемое соотношение хлористых солей);

массовая доля карбоната и бикарбоната натрия – не более 5 %.

6.1.2. Характеристики окружающей среды:

температура окружающего воздуха – от плюс 10 до плюс 35 °С;

относительная влажность – от 30 до 80 %,

атмосферное давление – от 84,0 до 106,7 кПа.

6.2. При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы.

6.2.1. Подготовка и проверка режимов работы анализаторов к выполнению измерений и приведение их в рабочее состояние в соответствии с технической документацией на анализатор (инструкцией по настройке Фа 2.840.013 И1 и техническим описанием Фа 2.840.013 Т0).

6.2.2. Приготовление растворителей, необходимых для анализа, состоящее в следующем:

Готовят 75-%ный раствор этилового спирта в воде. В цилиндр с притертой пробкой вместимостью 1000 мл наливают стаканом 800 мл 96%-ного этилового спирта, опускают в цилиндр ареометр для спирта АСН-Т со встроенным термометром и приливают постепенно около 200 мл дистиллированной воды, помешивая смесь и контролируя объемную концентрацию спирта ареометром. Температура раствора должна быть плюс 20, 5 °С. В случае разогревания раствор охлаждают, помещая цилиндр под струю холодной воды.

Отмеряют цилиндром 50 мл н-бутилового спирта, заливают его в емкость чувствительного элемента анализатора. Показание ана-

лизатора должно соответствовать показанию при изменении концентрации солей в нефти - не более 1-2 мг/л.

В цилиндре с притертой пробкой 2-1000 ГОСТ 1770-74 смешивают отмеренные с помощью колб 2-100-1, 2-200-1, 2-500-1 ГОСТ 1770-74 этиловый и бутиловый спирты, п-ксилол в соотношении 1:5:3 соответственно.

Проверяют электропроводность 50 мл готового растворителя. При этом показание прибора должно соответствовать показанию при измерении содержания солей в нефти - не более 1-2 мг/л.

Не допускается доводить электропроводность готового растворителя до указанной выше изменением соотношения составляющих компонентов.

Общий объем приготовленного растворителя должен быть в количестве, необходимом для двухдневной работы. Готовый растворитель хранят в стеклянной посуде с притертой стеклянной пробкой.

Срок хранения растворителя - 15 суток со дня приготовления.

Неиспользованный спирто-водный раствор хранят в цилиндре с закрытой пробкой.

6.2.3. Способ подготовки проб для градуировки и контроля точности измерений анализатором описан в справочном приложении.

7. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. При выполнении измерений концентрации солей в нефти анализатором должны быть выполнены следующие операции.

7.1.1. Пробу нефти, отобранную в соответствии с ГОСТ 2517-85, тщательно перемешивают встряхиванием в течение 1 мин. После этого пипеткой 2-1-5 20292-74 с помощью груши отбирают 5 мл нефти и переводят в измерительный цилиндр 2-50 ГОСТ 1770-74. До метки 50 мл

доливают растворитель, частью его промывая пипетку. Содержимое цилиндра перемешивают встряхиванием в течение 5 мин и оставляют в покое на 0,5-1 мин.

7.1.2. По истечении 1 мин содержимое измерительного цилиндра переливают в емкость чувствительного элемента анализатора.

7.1.3. В соответствии с руководством по эксплуатации производят измерения и снятие показаний анализатора.

7.1.4. По окончании измерения емкость чувствительного элемента промывают бензином и ополаскивают растворителем.

8. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. За результат измерений принимают показание четырехразрядного цифрового индикатора отсчетного устройства. Цена единицы младшего разряда соответствует 0,1 мг/л на пределах ниже 500 мг/л и 1 мг/л на пределах 500 мг/л и выше.

8.2. Результаты измерений оформляют в соответствии с принятыми на данном предприятии (организации) формами.

9. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Контроль точности измерений проводится при проверке анализатора по аттестованным поверочным смесям путем проверки соответствия величины основной приведенной погрешности анализатора требованиям п.3.1.1.

9.2. Методика определения основной приведенной погрешности измерения, перечень необходимого оборудования, приборов, материалов и реактивов и методика приготовления и аттестации поверочных смесей регламентируются инструкцией по методике поверки анализатора.

Предел относительной погрешности приготовления поверочных смесей должен быть $\pm 1,3 \%$.

9.3. Описание процедуры приготовления проб для контроля точности измерения на анализаторах АУМ-101, значение содержания компонентов в смеси исходных веществ и характеристики их погрешности приведены в справочном приложении.

Приложение
Справочное

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ И АТТЕСТАЦИИ ПОВЕРОЧНЫХ
СМЕСЕЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ И ГРАДУИРОВКИ АНАЛИЗАТОРА

I. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОВЕРОЧНЫХ СМЕСЕЙ

I.1. Приготовление поверочных смесей заключается в следующем:

приготовление исходных спиртовых растворов хлористых солей с концентрациями 500 и 2000 мг/л;

приготовление из исходных растворов соли спиртовых растворов хлористых солей заданной концентрации;

приготовление смеси мазута и трансформаторного масла;

объемное дозирование смеси мазута и трансформаторного масла, пара-ксилола, н-бутилового спирта, спиртового раствора смеси хлористых солей,

перемешивание вручную поверочной смеси в течение 5 мин.

I.2. Приготовление исходного раствора хлористых солей ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$) в 75%-ном этиловом спирте с концентрацией 2000 мг/л и с соотношением $NaCl$ - 73 %, $CaCl_2$ - 20 %, $MgCl_2$ - 7 % производится в соответствии с табл. I.

Таблица I

Концентрация хлористых солей исходного раствора, мг/л	Навеска хлористых солей, мг			Объем 75%-го этилового спирта	Относительная погрешность приготовления, %
	$NaCl$	$CaCl_2$	$MgCl_2$		
2000	1460	400	140	до отмерной колбы вместимостью 1000 мл	0,06

Это соотношение солей характерно для большинства сырых нефтей. В случае, если градуировка анализатора производилась на другое соотношение солей в соответствии с записью в его

формуляре, то необходимо произвести перерасчет навесок хлористых солей.

Все соли предварительно прокаливаются при температуре 110 °С в течение 5 часов.

1.3. Исходная концентрация 500 мг/л готовится разбавлением раствора хлористых солей с концентрацией 2000 мг/л 75%-ным этиловым спиртом (см.табл.2).

1.4. Из исходных спиртовых растворов с концентрацией 500 и 2000 мг/л готовится серия спиртовых растворов хлористых солей с заданной концентрацией в соответствии с табл.2.

Таблица 2

Концентрация хлористых солей спиртового раствора, мг/л	Объем раствора с концентрацией хлористых солей 500 мг/л, мл	Объем раствора с концентрацией хлористых солей 2000 мг/л, мл	Объем 75%-ного этилового спирта, мл	Относительная погрешность приготовления, %
20	10		До метки колбы вместимостью 250 мл	0,25
50	25		"	0,28
80	50		"	0,21
100	50		"	0,25
250		25	До метки колбы вместимостью 200 мл	0,26
400	50		До метки колбы вместимостью 250 мл	0,24
500	250		До метки колбы вместимостью 1000 мл	0,14
1000	100		До метки колбы вместимостью 200 мл	0,17
1600	200		До метки колбы вместимостью 250 мл	0,17

1.5. При приготовлении смеси мазута и трансформаторного масла мазут предварительно очищается от примесей экстрагирова-

нием их горячей дистиллированной водой.

Для этого 200 мл мазута переносится в делительную воронку. К мазуту приливается 250 мл горячей дистиллированной воды и содержимое делительной воронки перемешивается в течение 10 мин. встряхиванием. После перемешивания водный слой сливается.

Для более полного извлечения примесей из мазута экстракция проводится не менее трех раз.

Очищенный мазут смешивается с трансформаторным маслом в соотношении 1:3 в мензурке вместимостью 1000 мл.

1.6. Для приготовления поверочной смеси отбирается пипеткой 5 мл смеси мазута и трансформаторного масла (V_c) в цилиндрической мензурке вместимостью 50 мл, добавляется пипеткой 15 мл n -ксилола (V_k); 25 мл n -бутилового спирта (V_b), 5 мл спиртового раствора хлористых солей заданной концентрации (V_p).

2. АТТЕСТАЦИЯ ПОВЕРОЧНЫХ СМЕСЕЙ

2.1. Аттестация поверочных смесей заключается в следующем:
определение номинального значения концентрации поверочных смесей;

определение относительной погрешности приготовления поверочных смесей.

2.2. Определение относительной погрешности приготовления исходного спиртового раствора (2000 мг/л).

Номинальное значение концентрации спиртового раствора хлористых солей определяется по формуле:

$$C_e = \frac{m}{V} \quad (1)$$

где $m = m_{NaCl} + m_{CaCl_2} + m_{MgCl_2}$ — масса навески хлористых солей, мг;

V — объем этилового спирта, л.

Относительная погрешность приготовления исходного спиртового раствора δ_c определяется по формуле:

$$\delta_c = \sqrt{\delta_m^2 + \delta_v^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{NaCl} + \Delta m_{CaCl_2} + \Delta m_{MgCl_2}}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где δ_m - относительная погрешность взвешивания навески хлористых солей;

δ_v - относительная погрешность измерения объема этилового спирта;

$\Delta m_{NaCl} = \Delta m_{CaCl_2} = \Delta m_{MgCl_2} = 0,5$ - наибольшая допустимая погрешность взвешивания навески, мг;

ΔV - абсолютная погрешность измерения объема этилового спирта, мл.

2.3. Определение относительной погрешности приготовления серии спиртовых растворов хлористых солей.

Номинальное значение концентрации серии спиртовых растворов хлористых солей определяется по формуле:

$$C = \frac{C_c \cdot V_{хл}}{V_{(хл+эт)}} \quad (3)$$

где $V_{хл}$ - объем исходного раствора хлористых солей, мл;

$V_{(хл+эт)}$ - суммарный объем раствора хлористых солей и этилового спирта, мл.

Относительная погрешность приготовления серии спиртовых растворов хлористых солей заданной концентрации определяется по формуле:

$$\delta = \sqrt{\delta_c^2 + \delta_{V_{хл}}^2 + \delta_{V_{(хл+эт)}}^2} = \sqrt{\delta_c^2 + \left(\frac{\Delta V_{хл}}{V_{хл}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{(хл+эт)}}{V_{(хл+эт)}}\right)^2} \cdot 100\% \quad (4)$$

где $\delta_{V_{хл}}$ - относительная погрешность измерения объема исход-

ного раствора хлористых солей;

$\delta_{V(xл+эт)}$ - относительная погрешность измерения суммарного объема раствора хлористых солей и этилового спирта;

$\Delta V_{xл}$ - абсолютная погрешность измерения объема исходного раствора, мл;

$\Delta V_{(xл+эт)}$ - абсолютная погрешность измерения суммарного объема раствора хлористых солей и этилового спирта, мл.

2.4. Определение относительной погрешности приготовления поверочной смеси.

Номинальное значение заданной концентрации солей в поверочной смеси, соответствующее концентрации солей в пробе нефти, рассчитывается по формуле:

$$C_{nc} = \frac{C \cdot V_p}{V_c} \quad (5)$$

где V_p - объем спиртового раствора солей заданной концентрации, мл;

V_c - объем смеси мазута и трансформаторного масла, мл.

За счет разбавления растворителем концентрация солей в поверочной смеси уменьшается в 12 раз, и остается пропорциональной концентрации солей в пробе нефти.

Фактическая концентрация солей в поверочной смеси определяется по формуле:

$$\delta_{nc} = \sqrt{\delta^2 + \delta_{V_p}^2 + \delta_{\Sigma V}^2} = \sqrt{\delta^2 + \left(\frac{\Delta V_p}{V_p}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{\Delta V_p^2 + \Delta V_B^2 + \Delta V_K^2 + \Delta V_C^2}}{\Sigma V}\right)^2} \cdot 100\% \quad (6)$$

где δ_{V_p} - относительная погрешность измерения объема спиртового раствора хлористых солей;

$\delta_{\Sigma V}$ - относительная погрешность измерения объемов всех компонентов смеси;

$\Delta V_p, \Delta V_b, \Delta V_k, \Delta V_c$ - абсолютные погрешности измерения объемов спиртового раствора хлористых солей, н-бутилового спирта, п-ксилола, смеси мазута и трансформаторного масла, мл.

2.5. Поверочная смесь, аттестованная по процедуре приготовления предложенными средствами поверки, может быть использована как поверочное средство с относительной погрешностью приготовления, не превышающей 0,37 %.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
РЕКОМЕНДАЦИЯ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА
ИЗМЕРЕНИЙ. МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ХЛОРИСТЫХ
СОЛЕЙ В НЕФТИ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМИ АНАЛИЗАТОРАМИ
РД 39-0147103-356-89

Издание ВНИИСПТнефть
450055, г.Уфа, пр.Октября, 144/3

Подписано к печати 5.09.89г.
Формат 90x60/16. Уч.-изд.л. 0,9. Тираж 100 экз.
Заказ 276

Ротапринт ВНИИСПТнефти