МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ВНИИСПТ НЕФТЬ



РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РУКОВОДСТВО ПО ПРИМЕНЕНИЮ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМРЕАГЕНТОВ

РД 39 - 0147103 - 302 - 88

г.Уфа

gost.e-ecolog.ru

Министерство нефтяной промышленности

Всесоюзный научно-исследовательский институт по сбору, подготовке и транспорту нефти и нефтепродуктов (ВНИИСПТнефть)

УТВЕРЖДЕН
зам. начальника Главного технического управления
В.Д.Москвиным
13 ноября 1987 года

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РУКОВОДСТВО

ПО ПРИМЕНЕНИЮ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМРЕАГЕНТОВ

РД 39-0147103-302-88

1987

Настоящее Руководство разработано институтом ВНИИСПТнефть совместно с БашНИПИнефтью и предназначается для научно-исследовательских и проектных организаций, занимающихся вопросами подготовки нефтепромысловых сточных вод в системе поддержания пластового давления, инженерно-технических работников нефтедобывающих управлений при эксплуатации и обустройстве нефтяных месторождений.

Руководство позволяет интенсифицировать процессы подготовки нефтепромысловых сточных вод с использованием отечественных химических реагентов, повысить качество воды при утилизации в системе ППД.

Работа выполнена под научным руководством зав.лабораторией, к.т.н. Д.М.Бриля.

Разработчики:

от ВНИИСПТнефть - с.н.с., к.т.н. Куркова З.Е.; зав.лаб., к.т.н. Рыков А.А.; н.с. Рашитова Р.А.; м.н.с. Гулина Н.Н.;

от БашНИПИнефть - зав.лаб., к.т.н. Минигазимов Н.С.; с.н.с., к.т.н. Хисаева Д.А., н.с. Гарифуллин Р.Ф.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Руководство по технологии очистки нефтепромысловых сточных вод с использованием химреагентов

РД 39-0147103-302-88

Вводится впервые

Срок введения установлен с 01.07.1988 г.

Настоящий руководящий документ распространяется на процессы очистки нефтепромысловых сточных (пластовых) вод. Технология основана на применении отечественных химреагентов, обладающих ингибирующим и флокулирующим действиями в сточных водах различной минерализации. В руководстве изложены основные мероприятия по оптимизации процесса очистки сточных вод, включающие операции приготовления, дозирования рабочих растворов реагентов, место их подачи в технологической цепи, а также основные технические требования к технологии, вопросы техники безопасности и охраны окружающей среды.

Документ предназначен для предприятий Миннефтепрома при внедрении технологии очистки нефтепромысловых сточных вод с использованием химреагентов.

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. Нефтепромысловые сточные воды являются неустойчивыми дисперсными системами, в которых при сборе и формировании меняется количество и дисперсность примеси (нефть, твердая взвесь).

I.2. Повышенное содержание эмульгированной нефти в сточных водах связано с существующей технологией подготовки нефти, в част-

ности, с введением реагентов-деэмульгаторов как в систему сбора продукции скважин, так и на нефтесборных пунктах при ее обработке. Введение деэмульгаторов снижает межфазное натяжение системы нефть-вода, что приводит к диспергированию нефти в водной фазе, а также отмывке и пептизации различных твердых включений (парафинистых и глинистых частиц, продуктов коррозии и т.д.) со стенки трубопровода.

I.3. Повышение содержания твердых взвешенных частиц в сточной воде в ряде случаев связано с нарушением химического равновесия вод в результате необратимых химических реакций, сопровождающихся выпадением твердых осадков (карбоната и сульфата кальция, сульфида железа и др.).

Коллоидные частицы взвеси адсорбируются на поверхности эмульгированной нефти, образуя агрегаты, загрязняющие как водную, так и нефтяную фазы.

I.4. Для предотвращения образования частиц твердой взвеси применяются ингибиторы отложения солей. Принцип их действия заключается в адсорбции на зародышевых центрах кристаллизации, вследствие чего прекращается их рост. Отечественная промышленность выпускает ингибиторы отложения солей на органической основе - аминофосфонаты, к которым относятся ПАФ-I3А, ПАФ-4I, ДПФ-I, инкредол-I, СНПХ-5301 и др. Указанные реагенты взаимозаменяемы и их применение определяется наличием любого из них.

I.5. Для интенсификации процесса очистки пресных и слабоминерализованных сточных вод отстаиванием применяют флокулянты. Принцип их действия заключается в образовании с грубодисперсными и коллоидными частицами крупных агрегатов (флокул), легко отделяющихся при отстаивании. При введении флокулянтов имеет место уменьшение заряда частиц (дзета-потенциал), снижение агрегативной устойчивости и их объединение под действием сил притяжения. Отечественные

катионоактивные полиэлектролиты ВПК-101, ВПК-402, ПЭИ являются эффективными флокулянтами для очистки сточных вод, в минерализованных водах их эффективность резко падает.

1.6. Для интенсификации процесса очистки минерализованных сточных вод отстаиванием рекомендуются четвертичные аммонийные соединения (АНП-2, ГИПХ-2 и др.), которые адсорбируются на нефтяных и твердых частицах, снижают их электрокинетический потенциал и тем самым уменьшают агрегативную устойчивость. В отличие от высокомолекулярных флокулянтов, четвертичные аммонийные соединения не высаливаются и сохраняют свою эффективность в минерализованных водах. Эти соединения являются высокоэффективными ингибиторами коррозии [1,3].

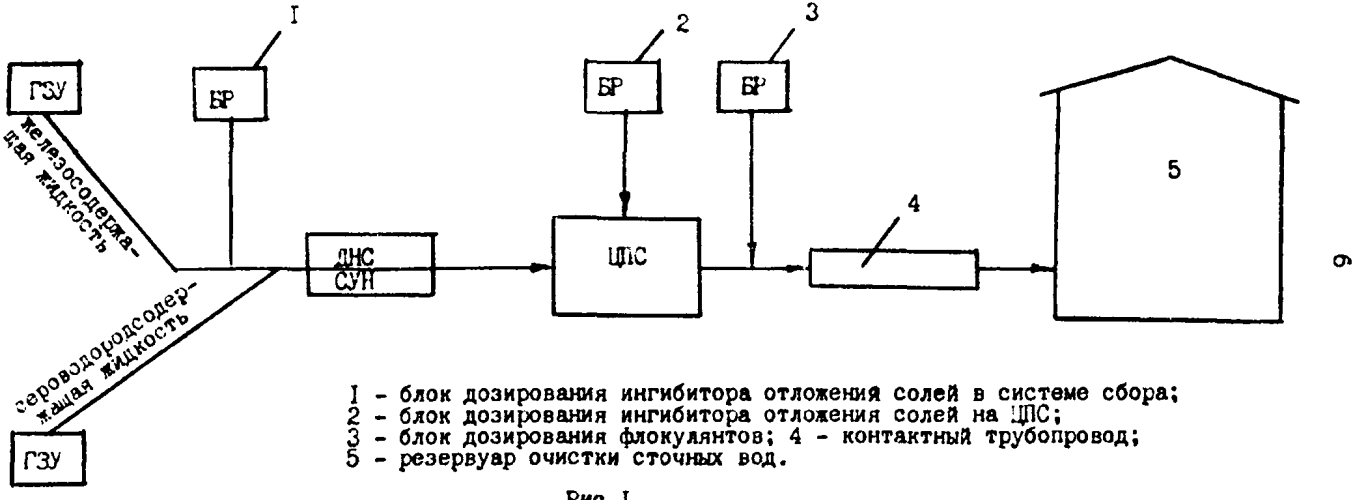
2. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ПРОЦЕССУ

2.1. Технологический процесс основывается на непрерывной дозировке ингибитора отложения солей в системе сбора (для предотвращения образования взвеси сульфида железа) и в центральных пунктах сбора (для предотвращения образования взвеси сульфата и карбоната кальция) и флокулянтов на очистных сооружениях установок подготовки нефти (рис. 1).

2.2. Технологический процесс подготовки и очистки сточных вод отличается технико-технологической мобильностью, легко настраивается на оптимальный режим работы при обработке продукции скважин различной физико-химической характеристики для каждого месторождения либо при смешении продукции скважин, пластовые воды которых обладают различным химическим составом.

2.3. Применение ингибиторов отложения солей назначается на основании наличия растворенного сероводорода в продукции скважин, ионного состава воды и склонности исследуемой воды к выделению

Технологическая схема очистки пластовых и сточных вод
с использованием химреагентов



I - блок дозирования ингибитора отложения солей в системе сбора;
2 - блок дозирования ингибитора отложения солей на ЦПС;
3 - блок дозирования флокулянтов; 4 - контактный трубопровод;
5 - резервуар очистки сточных вод.

Рис.I

твердой взвеси.

2.4. Определение склонности нефтепромысловых вод к выделению твердых взвесей (осадка) сульфата и карбоната кальция проводится согласно приложению I.

2.5. Технология обеспечивает, за счет снижения скорости возникновения коллоидизированной взвеси нерастворимых солей (карбонат и сульфат кальция, сульфид железа и т.д.) и интенсификации процесса отстоя, достижение следующих показателей:

содержание нефти в сточной воде, не более ($мг/дм^3$)	25
содержание твердой взвеси в сточной воде, не более ($мг/дм^3$)	I5

2.6. Удельный расход реагентов находится в пределах:

ПАФ-I3, ПАФ-4I, СНПХ-530I, ДПФ-I	- 30-50 $г/м^3$ воды
Инкредол-I	- 40-I60 $г/м^3$ воды
АНП-2	- 40-I00 $г/м^3$ воды

оптимальная дозировка подбирается экспериментально на каждом месторождении для конкретной системы сбора и подготовки продукции скважин:

для ингибиторов отложения солей на основе аминофосфонатов согласно РД 39-I-04I-8I [4],

для остальных реагентов согласно приложению 2.

2.7. Технологический процесс также способствует снижению коррозионной активности сточной воды не менее чем на 80 % за счет применения реагентов типа АНП-2, являющихся одновременно и ингибиторами коррозии [3]. Ввиду небольшой концентрации нефтяной фазы (менее I000 мг/л или 0,I %) реагент АНП-2 практически полностью остается в водной фазе. При необходимости дополнительную дозу реагента АНП-2 подать согласно РД 39-30-808-82 на прием центробежных насосов откачки очищенной сточной воды в систему ППД.

2.8. На стадии проектирования объекта тип и доза химреагента определяется по данным физико-химического состава пластовых вод.

2.9. Технологический процесс осуществляется на стандартном действующем оборудовании промысловой подготовки нефти и воды в соответствии с РД 39-0I483II-605-86 [5] и СНиП 2.04.02-84 [6].

3. ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА И МАТЕРИАЛЫ

3.I. В технологическом процессе используются следующие реагенты (табл. I). Добавка (I0-30) % керосино-газойлевой фракции и других растворителей в АНП-2 понижает температуру застывания и позволяет дозировать реагент в зимнее время.

3.2. Для дозирования химреагентов используется стандартное дозировочное оборудование типа БР-2,5; БР-I0 (ТУ 26-02-54I-83). При необходимости дозировочные насосы блоков дозирования реагентов могут быть заменены на насосы типа НД (ОСТ 26-02-2003-77), центробежные (ТУ 26-02-445-72) или шестеренчатые (Т2 26-06-9II-75).

3.3. При использовании реагентов в виде водного раствора применяется насосно-смесительное устройство, в состав которого входит центробежный насос НК 65/35-240 (ТУ 26-02-765-77).

3.4. Для приготовления водных растворов ингибиторов отложения солей используется пресная техническая или подтоварная вода с содержанием нефтепродуктов не более I5 мг/л.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

4.I. Технологическая схема подготовки и очистки сточных вод состоит из следующих элементов (см.рис.I):

блок дозирования ингибитора отложения солей в системе сбора продукции скважин;

блок дозирования ингибитора отложения солей на ЦПС;

блок дозирования АНП-2 на УПН;

контактный трубопровод;

Таблица I

Физико-химические свойства химреагентов, используемых в технологическом процессе

Наименование, номер ТУ	Внешний вид	Содержание основного вещества, %	Температура застывания, °С	Вязкость продукта в товарной форме при 20°С, Па.с
ПАФ-I3А ТУ 6-02-08-80	светло-оранжевая жидкость	22	-30	50
ПАФ-4I ТУ 25-47I-23-86	красно-коричневая жидкость)	20	-30	50
СНПХ-530I ТУ 39-576568-7-0I7-83	светло-желтая жидкость	20	-42	49
ДПФ-I ТУ 6-09-49I5-80	желто-коричневая жидкость	20	-50	40
Инкредол-I ТУ 6-09-20-I5-82	темно-коричневая жидкость	I5-20	-40	50
АНП-2 ТУ II3-03-7-36-83	темно-коричневая жидкость	20	-8	-
ГИПХ-3 ТУ 6-02-I34I-86	темно-коричневая жидкость	20	-I8	-

резервуар-отстойник типа РВС.

4.2. Блок дозирования химреагентов устанавливается на ДНС, СУН, ЦПС непосредственно на существующих площадках реагентного хозяйства. При отсутствии площадки для реагентного хозяйства предусматривается специальная огражденная площадка для хранения химреагентов, защищенную от прямых солнечных лучей.

4.3. Блоки дозирования реагентов привязываются в соответствии с ВНТП 3-85 [7].

4.4. Основная точка подачи реагента при ингибировании образования сульфида железа - система сбора продукции скважин, коллектор железосодержащей газоводонефтяной смеси перед смешением с продукцией скважин, содержащей сероводород.

4.5. Основные точки подачи реагента при ингибировании образования карбоната кальция:

прием сырьевого насоса перед блоками нагрева;

линия поступления продукции скважин в аппараты предварительного сброса.

4.6. Основные точки подачи реагента при ингибировании образования сульфата кальция:

система сбора до смешения продукции скважин различных месторождений;

прием сырьевого насоса перед блоком нагрева.

4.7. Подача реагента АНП-2 проводится в коллектор сточной воды на очистные сооружения.

4.8. Контактный трубопровод обеспечивает смешение реагента со сточной водой на начальном участке трубопровода (участок смешения) и флокуляцию частиц примеси в самом трубопроводе (участок флокуляции). Например, для производительности 10000 $м^3$/сут контактный трубопровод состоит из участка смешения диаметром 300 мм и длиной 20 м и участка флокуляции диаметром 700 мм и длиной 256 м.

Кроме того, контактный трубопровод не должен иметь устройств, способствующих задержанию или диспергированию нефтяных частиц.

4.9. Резервуары очистки сточных вод оборудуются внутренними распределителями согласно РД 39-30-127-78 [8].

4.10. Дозирование реагентов осуществляется, как правило, в товарной форме. При отсутствии дозировочных насосов малой производительности товарная форма реагента разбавляется пресной водой в 3-10 раз с соответствующим увеличением расхода разбавленного раствора реагента.

4.11. Во избежание образования вязкой гелеобразной массы ингибиторы отложения солей и применяемые при подготовке нефти неионогенные деэмульгаторы подаются раздельно. Расстояние между точками подачи ингибитора и деэмульгатора должно быть не менее 20 м. Категорически запрещается смешение ингибитора отложения солей с деэмульгатором в их товарных формах непосредственно в одной емкости. Не рекомендуется также смешивать в одной емкости и разбавленные растворы ингибитора и деэмульгатора, так как в этом случае уменьшается стабилизирующая активность.

5. ПОДГОТОВКА ОБОРУДОВАНИЯ И РЕАГЕНТОВ К РАБОТЕ

5.1. Дозировочное оборудование для подачи химреагента должно быть освобождено от ранее содержащегося в нем реагента путем 2-кратной промывки горячей пресной водой со сбросом воды в емкость уловленной нефти.

5.2. При подаче реагентов в товарной форме последние закачиваются в реагентные емкости (мерники), дозирование в соответствующую точку производится открытием соответствующих вентилей и задвижек.

5.3. При применении реагента АНП-2 в условиях низких темпе-

ратур для его разогрева в бочках используют нагревательные баки, представляющие собой теплоизолированные кирпичные или металлические камеры с плотно закрывающимися дверцами. Нагрев помещенных в камеру бочек с химреагентом происходит от смонтированных в камере паровых или водяных нагревателей (батарей) из стальных труб диаметром от 18 до 50 мм. Объем камеры делается в зависимости от суточной потребности в реагенте. Максимальная температура подогрева АНП-2 - 60 °С.

5.4. В зимнее время при применении реагентов в виде водных растворов емкость для хранения раствора должна быть снабжена подогревателями, а реагентопроводы должны быть теплоизолированными.

5.5. Водные растворы реагентов должны храниться не более 7 суток.

5.6. При получении новой партии реагентов необходимо в лабораторных условиях проверить их эффективность и провести входной контроль качества.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

6.1. Дозирование ингибитора отложения солей проводится в точках согласно п. 4.4-4.6 в зависимости от назначения в количестве согласно п. 2.6.

6.2. Регулирование подачи ингибитора в нефтяную эмульсию осуществляется в зависимости от количества обрабатываемой жидкости, обводненности, удельного расхода и концентрации рабочего раствора стабилизатора в соответствии с формулой

$$П_{ин} = 10^{-5} q \frac{Q \cdot \rho_{эм} \cdot W}{\rho}, \qquad (1)$$

где $П_{ин}$ - расход реагента в товарной форме, дм^3/г;

Q - производительность по жидкости, м^3/ч;

q - удельный расход реагента, г/м^3;

W - содержание воды в эмульсии, %;

$\rho_{эм}$ - плотность нефтяной эмульсии, кг/м^3;

ρ - плотность реагента, кг/м^3.

6.3. Дозирование реагента АНП-2 проводится в точке согласно п. 4.7. в количестве согласно пункту 2.6.

6.4. Регулирование подачи реагента АНП-2 осуществляется в соответствии с формулой

$$П_{фл} = 10^{-5} \cdot q \cdot Q \cdot \frac{\rho_{ст\,в}}{\rho_{фл}}, \qquad (2)$$

где $П_{фл}$ - расход реагента в товарной форме, дм^3/ч;

q - удельный расход реагента, г/м^3;

Q - производительность, м^3/ч;

$\rho_{ст\,в}$, $\rho_{фл}$ - плотность сточной воды и флокулянта соответственно, кг/м^3.

В формулах (I) и (2) концентрация реагентов в товарной форме принимается за I00 %.

6.5. Смешение реагента АНП-2 со сточной водой происходит на начальном участке контактного трубопровода при скорости движения водного потока не менее I м/с в течение I-2 мин.

6.6. Скорость движения потока жидкости в контактном трубопроводе на участке флокуляции должна быть равной 0,I-0,3 м/с при времени контактирования не менее 20 минут.

6.7. При осуществлении технологического процесса систематическому контролю подлежат следующие показатели и параметры:

производительность по жидкости - измерение счетчиком типа НОРД-М (ТУ 39-0I-486-79), кл.точности 0,5; либо датчиком расхода - диафрагмой (трубка Вентури), дифманометром типа ДДЗI, погрешность ±4 %, замер постоянный, контроль - каждые 2 часа.

Давление в технологических аппаратах и трубопроводах - замеряется техническим манометром типа ТМ, кл. точности не ниже 2,5, замер постоянный, контроль - периодический. В системах автоматического

контроля, регулирования и управления технологическими процессами рекомендуется применять измеритель абсолютного давления типа "Сапфир 22 ДА-Ех".

Температура в технологических аппаратах и трубопроводах - максимальная - 333 К (60 °С), минимальная-283 К (I0 °С), измерение температуры проводится ртутным стеклянным термометром типа ТН-6, ГОСТ 2045-7I. Контроль периодический. При автоматическом контроле рекомендуется применять термопреобразователи сопротивления медные типа ТСМ-4042.

Содержание нефти в воде определяется по ОСТ 39-I33-8I, погрешность анализа I %, анализ два раза в смену согласно РД 39-I-II55-84 [9].

Содержание твердых взвешенных веществ в воде по РД 39-30-85-78 [I0], погрешность ±3 %, анализ проводится один раз в сутки.

6.8. Периодически (I раз в месяц) определяется химический состав пластовой (сточной) воды и проводится корректировка удельного расхода ингибитора отложения солей.

6.9. Систематически (не реже 2-х раз в месяц) проводится определение коррозионной активности очищенной сточной воды по РД 39-3-6II-8I [3].

7. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

7.I. Технологический процесс очистки сточных вод с применением химреагентов относится к типовым проектам нефтяной промышленности и на него распространяются:

"Правила безопасности в нефтедобывающей промышленности", утвержденные Госгортехнадзором СССР 3I января I974 г. (М., Недра, 1975) [II].

"Правила безопасности при эксплуатации установок подготовки

нефти на предприятиях нефтедобывающей промышленности", утвержденные Госгортехнадзором СССР I6 июня I976 г. (М., МНП, I976) [I2].

РД 39-22-20I-79 "Типовая инструкция по безопасности работ с применением поверхностно-активных веществ" (Уфа, ВостНИИТБ, I979) [I3].

Постановление Верховного Совета СССР от 20 сентября I972 г. "О мерах по дальнейшему улучшению охраны и рациональному использованию природных ресурсов" [I4].

"Типовые отраслевые нормы бесплатной выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим предприятий нефтяной и газовой промышленности"(М., Профиздат, вып. 3, I968)[I5].

7.2. Применяемые в данной технологии химреагенты относятся к негорючим и трудногорючим веществам по ГОСТ I2.I.044-84 [I6].

7.3. В соответствии со СНиП 2.09.02-85 [I7] все оборудование, здания и сооружения, предназначенные для приема, хранения и дозирования реагентов, по пожарной опасности относятся к категории "В".

7.4. По степени воздействия на организм человека применяемые реагенты относятся к 3-4 классам опасности (умеренно опасные и малоопасные вещества по ГОСТ I2.I.007-76) [I8].

7.5. При работе с реагентами необходимо пользоваться спецодеждой и индивидуальными средствами защиты (перчатки, фартук, респиратор, защитные очки).

7.6. Следует избегать длительного воздействия реагентов на кожу и органы дыхания. При попадании ингибитора в глаза их следует промыть холодной водой до прекращения раздражения. При попадании на незащищенные участки кожи реагент вначале удаляют ватным тампоном, а затем промывают струей холодной воды.

7.7. Обслуживающий персонал, имеющий непосредственный контакт с реагентами, должен периодически обследоваться. Периодичность и

вид обследования устанавливаются соответствующими органами санитарного надзора.

7.8. При возможных неполадках дозировочного насоса, во избежание контакта персонала с реагентами, насос промывается водой и только после этого допускается его разборка.

7.9. Применяемое в технологии оборудование должно обеспечивать полную герметизацию и отсутствие вредных выбросов химреагентов в окружающую среду.

8. ОРГАНИЗАЦИЯ ВНЕДРЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ

8.I. Организационно-технические мероприятия по внедрению технологического процесса должны способствовать его дальнейшему усовершенствованию и интенсификации процесса очистки сточных вод на объектах Миннефтепрома.

8.2. План основных организационно-технических мероприятий по внедрению технологического процесса приводится в приложении 3.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

I. РД 39-3-943-83 Инструкция по применению ингибитора коррозии АНП-2 для защиты трубопроводов системы сбора обводненной нефти .-Уфа: ВНИИСПТнефть, I983.

2. ГОСТ 3313-8I Методы технологического анализа. Определение стабильности воды.

3. РД 39-30-808-82 Инструкция по применению АНП-2 в качестве ингибитора бактериальной коррозии для защиты оборудования и коммуникаций в системе утилизации сточных вод.-Уфа: ВНИИСПТнефть, I983.

4. РД 39-I-64I-8I Методика подбора ингибиторов отложения солей для технологических процессов подготовки нефти .-Уфа: ВНИИСПТнефть, I982.

5. РД 39-0I483II-605-86 Унифицированные схемы сбора, транспорта и подготовки нефти, газа и воды нефтедобывающих районов .-Куйбышев: Гипровостокнефть, I986.

6. СНиП 2.04.02-84 Строительные нормы и правила. Нормы проектирования. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения.-М.: I984.

7. ВНТП-3-85 Нормы технологического проектирования объектов сбора, транспорта и подготовки нефти, газа и воды нефтяных месторождений.-М.: МНП, I985.

8. РД 39-30-I27-78 Инструкция по применению и эксплуатации резервуаров РВС с двухлучевыми устройствами распределения потоков жидкости для очистки нефтепромысловых сточных вод.-Уфа: ВНИИСПТнефть, I983.

9. РД 39-1-II55-84 Основные положения по качеству поверхностных, пресных и промысловых сточных вод, применяемых для закачки в пласт на месторождениях Западной Сибири .-М.: ВНИИ, I984.

I0. РД 39-30-85-78 Правила эксплуатации очистных сооружений нефтебаз, наливных пунктов и перекачивающих станций магистральных

нефтепроводов .- Куйбышев: ВНИИСПТнефть, 1978.

II. Правила безопасности в нефтегазодобывающей промышленности, утв. Госгортехнадзором СССР 3I января 1974 г.- М.: Недра, 1975.

I2. Правила безопасности при эксплуатации установок подготовки нефти на предприятиях нефтяной промышленности, утв. Госгортехнадзором СССР I6.0I.76 г.- М.: МНП, 1976.

I3. РД 39-22-201-79 Типовая инструкция по безопасности работ с применением поверхностно-активных веществ .- Уфа: ВостНИИТБ, 1979.

I4. О мерах по дальнейшему улучшению охраны и рациональному использованию природных ресурсов . Постановление Верховного Совета СССР от 20.09.72 г.

I5. Типовые отраслевые нормы бесплатной выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим предприятий нефтяной и газовой промышленности.- М.: Профиздат, вып. 3, 1968.

I6. ГОСТ I2.I.044-84-ССБТ (СТ СЭВ 483I-84). Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.

I7. СНиП 2.09.02-85. Строительные нормы и правила. Производственные здания.- М.: Госстрой, 1985.

I8. ГОСТ I2.I.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

I9. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю.Ю.Лурье.- М.: Химия, 1973.

20. РД 39-30-I2I4-84 Методика определения карбонатной совместимости вод нефтяных месторождений Волго-Уральского района (для условий сбора, подготовки и утилизации промысловых вод).- Куйбышев: Гипровостокнефть, 1985.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Методика экспрессной оценки склонности нефтепромысловых вод к выделению твердых взвесей (осадка) сульфата и карбоната кальция

Настоящая методика предназначена для оценки стабильности исследуемых водных сред в широком интервале минерализации (пластовые, поверхностные воды, их смеси) к выделению твердой взвеси (осадка) сульфата и карбоната кальция. Оценка производится расчетным путем на основании данных химического анализа ионного состава вод в соответствии с ОСТ 39-071-78.

I. Склонность исследуемой воды к выделению твердой взвеси (осадка) сульфата кальция $CaSO_4$ рассчитывают по коэффициенту пересыщения S_{CaSO_4}

$$S_{CaSO_4} = \frac{ПА}{ПР} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}}{3{,}05 \cdot 10^{-5}}, \qquad (1)$$

где $ПР$ - произведение растворимости сульфата кальция (принимается равным $3{,}05 \cdot 10^{-5}$);

$ПА$ - произведение активностей ионов;

$[Ca^{2+}], [SO_4^{2-}]$ - концентрации тех же ионов, моль/л;

$f_{Ca^{2+}}, f_{SO_4^{2-}}$ - коэффициенты активностей соответствующих ионов.

I.I. Из условия равенства зарядов ионов кальция и сульфата принимается равенство их коэффициентов активностей и среднего коэффициента активности для $CaSO_4$. Коэффициенты активности находят по модифицированному уравнению Дебая Гюккеля:

$$\lg f_{Ca^{2+}} = \lg f_{SO_4^{2-}} = \lg f_{CaSO_4}^{\pm} = \frac{-2{,}026\sqrt{J}}{1 + 1{,}1\sqrt{J}} + 0{,}0362[Cl^-] + 0{,}0455[Na^+ + K^+] + 0{,}050[Mg^{2+}], \qquad (2)$$

где $[Cl^-], [Mg^{2+}], [Na^+ + K^+]$ - концентрации ионов, моль/л;

J - ионная сила, моль/л.

I.2. Ионная сила растворения солей в воде рассчитывается по формуле

$$J = \frac{1}{2}\left\{\left[Na^{+} + K^{+}\right] + \left[Cl^{-}\right] + \left[HCO_3^{-}\right] + 4\left(\left[Ca^{2+}\right] + \left[Mg^{2+}\right] + \left[SO_4^{2-}\right]\right)\right\} \quad (3)$$

I.3. При степени насыщения $S_{CaSO_4} > 1$ принимается, что такая вода склонна к выделению твердой взвеси сульфата кальция.

I.4. При необходимости количество выпадающего сульфата кальция рассчитывают по уравнению

$$P = 136\ 10^{3}\ \Delta[C], \quad (4)$$

где P – количество выпадающего сульфата кальция, мг/л;

136 – молекулярная масса сульфата кальция, мг;

10^{3} – переводной коэффициент;

$\Delta[C] = [C_{факт}] - [C]_{равн}$ – разность фактической и равновесной концентраций того из ионов, который по данным анализа находится в меньшем количестве.

При $[Ca^{2+}] > [SO_4^{2-}]$ – равновесная концентрация $[SO_4^{2-}]$:

$$C_{равн} = \frac{3.05 \cdot 10^{-5}}{[Ca^{2+}] \cdot f^{2}_{CaSO_4^{\pm}}} \quad (5)$$

При $[Ca^{2+}] < [SO_4^{2-}]$ – равновесная концентрация $[Ca^{2+}]$:

$$C_{равн} = \frac{305\ 10^{-5}}{[SO_4^{2-}] \cdot f^{2}_{CaSO_4^{\pm}}} \quad (6)$$

Коэффициенты активности при этом

$$f_{CaSO_4^{\pm}} = f_{Ca^{2+}} = f_{SO_4^{2-}}$$

2. Склонность исследуемой воды к выделению твердой взвеси (осадка) карбоната кальция $CaCO_3$ рассчитывают по коэффициенту пересыщения S_{CaCO_3}

$$S_{CaCO_3} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^{-}] \cdot K_2\ f_{Ca^{2+}} \cdot f_{HCO_3^{-}}}{K_3 \cdot a'_{H^{+}}}, \quad (7)$$

где K_2 – константа второй ступени диссоциации (находится по табл. I);

K_3 – равновесное произведение растворимости (находится по табл. I);

a'_{H^+} – активность ионов водорода равная, $10^{-pH'} = 10^{-(pH+\Delta pH)}$;

pH' – истинный водородный показатель при данной ионной силе J;

pH – показатель, снятый на приборе pH-метре;

ΔpH – поправка к величине pH (по прибору) в зависимости от ионной силы (в соответствии с РД 39-30-1214-84) [20].

Для вод с ионной силой $J > 0,2$ при массовых расчетах ΔpH принимается, в среднем, равной 0,15.

Таблица I

Константа	Температура, °С					
	0	10	20	25	30	40
$K_2 \cdot 10^{11}$	2,36	3,24	4,20	4,69	5,13	6,03
$K_3 \cdot 10^{9}$	9,55	7,08	5,27	4,57	4,07	3,01

2.1. Коэффициенты активностей находят по модифицированным уравнениям Дебая-Гюккеля

$$\lg f_{HCO_3^-} = \frac{-0.51\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} + 0.06J; \qquad (8)$$

$$\lg f_{Ca^{2+}} = \frac{-2.04\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} + 0.06J. \qquad (9)$$

где J – ионная сила раствора солей в воде, в моль/л (находят по уравнению 3).

2.2. Для промысловых расчетов удобно сделать следующие преобразования: $a'_{H^+} = 10^{-pH}$, представляем в виде $a'_{H^+} = 10^{-8} \cdot 10^{8-pH}$. Температуру принимаем $t = 22$ °С; $K_2 \cdot K_3$ – по таблице соответственно температуре.

Тогда $$K_2 \frac{1}{K_3 \cdot a'_{H^+}} = \frac{4{,}4 \cdot 10^{-11}}{4{,}9 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{8-pH'}} = 9{,}0 \cdot 10^{5} \frac{1}{10^{8-pH}}$$

С учетом этого уравнение 7 принимает вид:

$$S_{CaCO_3} = \frac{9 \cdot 10^5}{10^{8-pH}} \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{HCO_3^-} \qquad (10)$$

2.4. При степени пересыщения $S_{CaCO_3} > 1$ принимается, что вода склонна к выделению твердой взвеси карбоната кальция.

2.5. При необходимости количество выпадающего карбоната кальция рассчитывают по уравнению:

$$P = M \, 10^3 \cdot \Delta[C], \qquad (11)$$

где P – количество выпавшего осадка карбоната кальция, мг/л;

M – равно 50 при $[Ca^{2+}] > [HCO_3^-]$ и равно 100 при $[Ca^{2+}] < [HCO_3^-]$;

10^3 – переводной коэффициент;

$\Delta[C] = [C]_{факт} - [C]_{равн}$ – разность фактической и равновесной концентрации того из ионов, который по данным анализа находится в меньшем количестве.

При $[Ca^{2+}] > [HCO_3]$ равновесная концентрация $[HCO_3^-]$:

$$C_{равн} = \frac{10^{8-pH'}}{9 \cdot 10^5 \cdot [Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{HCO_3^-}} \qquad (12)$$

При $[Ca^{2+}] < [HCO_3^-]$ равновесная концентрация $[Ca^{2+}]$

$$C_{равн} = \frac{10^{8-pH'}}{9 \cdot 10^5 \cdot [HCO_3^-] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{HCO_3^-}} \qquad (13)$$

3. Пример расчета стабильности воды по гипсу $[CaSO_4]$.

3.1. Состав исследуемой воды, моль/л:

$Cl^- = 4190 \cdot 10^{-3}$; $SO_4^{2-} = 8{,}4 \cdot 10^{-3}$; $HCO_3^- = 2 \cdot 10^{-3}$; $Ca^{2+} = 630 \cdot 10^{-3}$;
$Mg^{2+} = 280 \cdot 10^{-3}$; $Na^+ + K^+ = 2350 \cdot 10^{-3}$.

3.2. Ионная сила:

$$J = \frac{I}{2}\left[4190+2350+2+4(8,4+630+280)\right] \cdot 10^{-3} = 5,1 \text{ моль/л}$$

3.3. Коэффициент активности $CaSO_4$:

$$\lg f_{CaSO_4^0} = \lg f_{Ca^{2+}} = \lg f_{SO_4^{2-}} = \frac{-2,026\sqrt{5,1}}{1+1,1\cdot\sqrt{5,1}} + 0,0362\,4190 \times$$

$$\times 10^{-3} + 0,0455\cdot 2350\cdot 10^{-3} + 0,05\cdot 280\cdot 10^{-3} =$$

$$= 1,3166 + 0,2726 = -1,044 = 2,956;$$

$$f_{CaSO_4^0} = 0,0924$$

3.4. Коэффициент пересыщения:

$$S_{CaSO_4} = \frac{630\cdot 8,4\cdot 10^{-6}\cdot 0,0924^2}{3,05\cdot 10^{-5}} = 1,48, \text{ т.е. вода пересыщена}$$

гипсом.

3.5. Равновесная концентрация сульфат-иона:

$$SO_4^{2-} = \frac{3,05\cdot 10^{-5}}{630\cdot 10^{-3}\cdot 0,0924^2} = 5,6\cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

3.6. Количество возможного осадка $CaSO_4$

$$g = (8,4 - 5,6)\cdot 10^{-3}\cdot 136 = 380,0 \text{ мг/л}$$

4. Пример расчета стабильности воды по карбонату кальция $[CaCO_3]$

4.1. Состав исследуемой воды, (моль/л):

$Cl^- = 3030\cdot 10^{-3}$; $SO_4^{2-} = 9,1\cdot 10^{-3}$; $HCO_3^- = 5,5\cdot 10^{-3}$; $Ca^{2+} = 214\cdot 10^{-3}$; $Mg^{2+} = 120\cdot 10^{-3}$; $Na^+ + K^+ = 2550\cdot 10^{-3}$; $pH = 6,15$; $pH' = 6,15+0,15 = 6,30$; $\alpha_1' = 10^{-6,3} = 10^{-8}\cdot 10^{1,7} = 50,12\cdot 10^{-8}$

4.2. Ионная сила:

$$J = \frac{I}{2}\left[3030+1550+5,5+4(9,1+214+120)\right]\cdot 10^{-3} = 3,612 \text{ (моль/л)}$$

4.3. Коэффициенты активности

$$\lg f_{HCO_3^-} = \frac{-0,51\sqrt{3,612}}{1+\sqrt{3,612}} + 0,06\cdot 3,612 = \frac{-0,51+1,901}{1+1,901} + 0,216 =$$

$$= -0,334+0,216 = -0,118 = \bar{1},882; \quad f_{HCO_3^-} = 0,7621$$

$$\lg f_{Ca^{2+}} = \frac{-2,04\sqrt{3,612}}{1+\sqrt{3,612}} + 0,06.3,612 = \frac{-3,878}{2,901} + 0,216 =$$

$$= -1,336 + 0,216 = -1,120 = \bar{2},88; \qquad f_{Ca^{2+}} = 0,076$$

4.4. Коэффициенты пересыщения

$$S_{CaCO_3} = \frac{9.10^5.0,76.10^{-6}.0,076.214.5,5}{50,12} = 1,22$$

Вода пересыщена карбонатом кальция.

4.5. Равновесная концентрация бикарбонат-иона:

$$[HCO_3] = \frac{50,12}{9.10^5.0,76.0,076.10^{-3}.214} = 4,5.10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

4,6. Количество возможного осадка

$$q = (5,5 - 4,5).10^{-3}.50 = 1.10^{-3}.50 = 500,0 \text{(мг/л)}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Методика определения эффективной дозировки реагентов для подготовки сточных вод

Настоящая методика предназначена для определения оптимальной дозировки ингибитора отложения солей - Инкредол-I и флокулянтов АНП-2.

Инкредол-I

I. Средства измерений, оборудование, материалы, реактивы

I.I. Фотометр, спектрофотометр любых марок

I.2. Аналитические весы любых марок.

I.3. Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ I770-74Е вместимостью I00,200,250 мл.

I.4. Пипетки градуированные по ГОСТ 20292-74Е вместимостью I;2,5; I0; I5; 50 мл, стеклянные палочки.

I.5. Измерительные цилиндры вместимостью 50, I00 мл.

I,6. Стандартный раствор железа с концентрацией 0,I мг/л, приготовленный из перекристаллизованных железо-аммонийных квасцов по ГОСТ 4011-72 или чистого железа.

I.7. 50 %-ный раствор роданистого аммония.

I.8. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

I.9. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77.

I.I0. Аммоний надсернистый (персульфат) по ГОСТ 20478-75.

I.II. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

(Все реактивы квалификации "ч.д.а.").

2. Ход определения

2.I. Необходимо отобрать пробу исследуемой воды (железосодержащей) в чистую посуду вместимостью 2-3 л на определение в ней концентрации ионного железа стандартным методом.

Далее исследуемую воду отфильтровать от нефти и разлить в стаканы вместимостью 200-250 мл и в каждый стакан, помешивая стеклянной палочкой, добавить различное количество реагента, например: 20,50,100,150,200 мг/л. После этого определить концентрацию ионного железа в каждом стакане. Эффективной считается такая дозировка реагента, при которой в воде не обнаруживается ионное железо (т.е. связано в комплекс). Далее проводится уточнение эффективной дозировки в более узком диапазоне расхода. Например, при дозировке реагента 50 мг/л ионное железо обнаруживается, а при дозировке 100 мг/л - отсутствует. Значит необходимо методом подбора определять эффективную дозировку реагентов в диапазоне от 50 до 100 мг/л.

АНП-2

3. Средства измерений, оборудование, материалы, реактивы

3.1. Стаканы вместимостью 800-1000 мл.

3.2. Пропеллерная мешалка с регулируемым числом оборотов (от 20 до 200 об/мин).

3.3. Пипетки градуированные по ГОСТ 20292-74Э вместимостью 1,2,5,10 мл.

3.4. pH-метр любой марки.

3.5. Мутномер любой марки.

3.6. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

3.7. АНП-2 в виде 50 %-ного водного раствора.

4. Ход определения

Свежеотобранные пробы сточной воды разливаются в стаканы емкостью 800-1000 мл и перемешиваются мешалкой при 2500-3000 числе оборотов. Добавляется АНП-2 в количестве от 40 до 100 мг/л, вода интенсивно перемешивается в течение 2-х минут. Затем в течение 10-15 минут перемешивание ведется в режиме флокуляции (число обо-

ротов 20-30 об/мин).

После перемешивания пробы воды отстаиваются в течение 2-х часов. После установления наиболее эффективной дозировки визуальным методом проводится определение концентрации нефти и механических примесей в отстоявшейся воде (в пробе, отобранной из средней части стакана без взмучивания осадка). Определение концентрации нефти и механических примесей проводится стандартными методами. Можно оценивать степень очистки воды по показаниям предварительно проградуированного мутномера.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
I. Общие положения	3
2. Требования, предъявляемые к технологическому процессу	5
3. Технические средства и материалы	8
4. Технологическая схема процесса	8
5. Подготовка оборудования и реагентов к работе	II
6. Технологический процесс	I2
7. Требования безопасности и охраны окружающей среды	I4
8. Организация внедрения технологии	I6
Список использованных источников	I7
Приложение I. Методика экспрессной оценки склонности нефтепромысловых вод к выделению твердых взвесей (осадка) сульфата и карбоната кальция	I9
Приложение 2. Методика определения эффективной дозировки реагентов для подготовки сточных вод	25

Подписано к печати I7.I2.87г. Н07819
Формат 90х60/I6. Уч.-изд.л. I,5. Тираж I50 экз.
Заказ 176

Ротапринт ВНИИСПТнефти

gost.e-ecolog.ru