

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРГИРОВАННОГО НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМА И ЕГО ТАМПОНИРУЮЩИХ СВОЙСТВ

© 2022 г. Cheng Wang^{1,*}, Ligu Zhong², Wei Zhang¹, Xiaodong Han¹, Qiuxia Wang¹, Hongyu Wang¹

¹ CNOOC China Ltd, Tianjin Branch, Tianjin, 300459 China

² China University of Petroleum-Beijing, Beijing, 102249 China

*E-mail: sygc156@163.com

Поступила в редакцию 28 января 2022 г.

После доработки 20 февраля 2022 г.

Принята к публикации 11 ноября 2022 г.

В данной работе предлагается система диспергирования нефтешлама, улучшающая его стабильность и закачиваемость за счет добавления соответствующих диспергаторов. Диспергаторы – своего рода межфазные активные добавки с сильной липофильностью и гидрофильностью – могут значительно уменьшить размер твердых частиц и существенно улучшить стабильность нефтешлама за счет разрушения (деэмульгирования) эмульсии вода/нефть и диспергирования твердых частиц. Экспериментально установлено, что лучшим диспергирующим агентом для нефтесодержащих шламов, образующихся на нефтяном месторождении Ляохэ (Liaohé, Китай), является сополимер акриловой кислоты и 2-акрил-амидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (AA/AMPS); его оптимальная концентрация составляет 1 мас. %. Эксперименты показывают, что исходный и диспергированный нефтешлам обладают сильной тампонирующей способностью; при этом степень тампонирувания превышает 90% для песчаной пробки с проницаемостью 10000 мД. Диспергирование не только значительно улучшает закачиваемость нефтешлама, снижает количество аварий в процессе закачки и реализует глубокий контроль профиля, что позволяет считать его потенциальной технологией обработки и применения нефтешлама на месте.

Ключевые слова: нефтешлам, диспергатор, тампонирувание, эксперимент

DOI: 10.31857/S0028242122060090, **EDN:** NPZIRR

Нефтешламы являются одними из наиболее значительных отходов, образующихся в нефтяной промышленности. Это сложная эмульсия или суспензия различных нефтяных углеводородов, воды, тяжелых металлов и твердых частиц [1]. Как при добыче, так и при переработке нефти может образовываться большое количество нефтесодержащего шлама. Согласно исследованию Silva L.J. с сотр. [2], ежегодно в мире может образовываться более 60 млн т нефтешлама (в Китае – около 4.2 млн т); во всем мире его накоплено уже более 1 млрд т. В Китае ежегодное производство нефтешламов в нефтехимической промышленности оценивается в 3 млн т [3]; так, только на месторождении Ляохэ

ежегодно образуется около 300 тыс. т нефтешлама [4].

Нефтесодержащие шламы во многих странах считаются опасными отходами, и их неправильная утилизация или недостаточная обработка могут представлять серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья человека [1, 5, 6]. Из-за их опасного характера, а также увеличения объемов производства во всем мире, эффективная обработка нефтешлама стала глобальной проблемой.

В последние годы были разработаны различные методы обработки нефтешламов, которые можно разделить на два типа: извлечение нефти и утили-

зация шлама. К технологиям *извлечения нефти* из нефтешлама относятся: экстракция растворителем [7], центрифугирование [8], замораживание/оттаивание [9], пиролиз шлама [10], микроволновое облучение [11], электрокинетическая обработка [12], ультразвуковое облучение [13], пенная флотация [14] и т. д. В целом, предпочтительными для переработки являются нефтешламы с высоким содержанием нефти ($> 50\%$) и низким содержанием твердой фазы ($< 30\%$) [15]. Некоторые исследования показали, что нефтешлам, имеющий относительно низкое содержание нефти ($< 10\%$), все еще можно обработать для ее извлечения [16]. К технологиям *утилизации шлама*, главным образом, относятся: сжигание [17, 18], стабилизация/отверждение [19], окислительная (биохимическая) очистка [20], биологическая очистка [21] и т. д. Для очистки в полевых условиях применяются как технологии извлечения нефти, так и технологии утилизации шлама. Однако из-за неподатливого характера нефтешлама немногие технологии могут достичь компромиссного баланса между соблюдением строгих экологических норм и снижением затрат на очистку [1], особенно в отношении нефтешлама с очень низким содержанием нефти ($< 10\%$).

Повторная закачка нефтешлама и закупоривание – новая технология обработки, разработанная в последние годы, заключающаяся в повторной закачке нефтешлама (или закачке совместно с химическими реагентами) в пласт для закупоривания каналов и улучшения единообразия профиля. Нефтесодержащий шлам хорошо совместим с пластом, поскольку он образуется из самого пласта. Кроме того, нефтесодержащий шлам обладает превосходной термической стабильностью, хорошей стойкостью к сдвигу пласта и устойчивостью к загрязнению по сравнению с использованием обычных химических методов тампонирувания с применением таких материалов, как гель и пена [22, 23]. Таким образом, технология обратной закачки нефтешлама и тампонирувания может не только устранить загрязнение окружающей среды и снизить затраты на очистку, но и повысить нефтеотдачу за счет улучшения единообразия профиля. Эта технология успешно применялась на нефтяных месторождениях Китая, таких как Шэнли, Даган, Хуабэй, Ляохэ и Чжунъюань (Shengli, Dagang, Huabei, Liaohe, Zhongyuan). Например, по состоя-

нию на 2018 г. на нефтяном месторождении Ляохэ было проведено 45 испытаний по повторной закачке шлама и закупорке скважин с интенсификацией добычи нефти закачкой пара в пласт; в общей сложности было повторно закачено 133 200 т нефтесодержащего шлама, а производство рециклового газойля было увеличено более чем на 20%.

Однако при закачке нефтешлама возникает множество проблем, таких как высокое давление закачки или блокировка насоса из-за сложного состава и плохого суспендирования нефтешлама. В связи с этим в данной статье предлагается система диспергирования нефтешлама, улучшающая его стабильность и закачиваемость за счет добавления соответствующих диспергаторов. Были экспериментально проанализированы состав и характеристики нефтешлама, особенно твердой фазы, а затем выяснены механизмы его флокуляции и отложения. Проведена оценка устойчивости диспергированного нефтешлама после добавления различных диспергаторов и проанализирован механизм его стабилизации. Наконец, проведено сравнение характеристики закачки и тампонирующих свойств исходного и диспергированного нефтяных шламов посредством экспериментов с песочной пробкой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

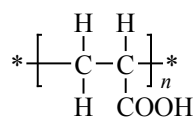
Материалы. Используемый образец нефтесодержащего шлама был получен из бассейна сточных вод на нефтяном месторождении Ляохэ в Китае (рис. 1). Диспергаторы, используемые в этом исследовании, были закуплены у компании Taihe Co., Китай: полиакриловая кислота (PAA), сополимер малеиновой и акриловой кислот (MA/AA), сополимер акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (AA/AMPS), обычно применяемые на установках очистки сточных вод. Химическая структура диспергаторов показана на рис. 2.

Анализ состава нефтесодержащего шлама. Ниже приведены этапы трехфазного разделения и анализа нефтешлама.

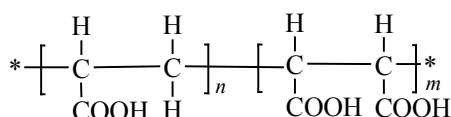
1. Определение содержания воды методом сушки в печи, по которому некоторое количество нефтешлама помещают в печь и сушат при 105°C до постоянной массы.



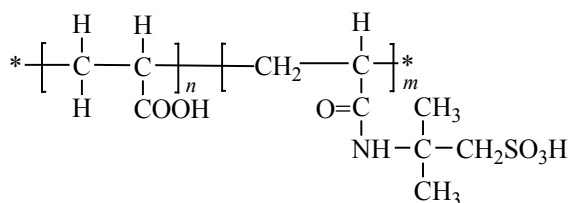
Рис. 1. Образцы нефтесодержащего шлама из бассейнов сточных вод на нефтяном месторождении Ляохэ.



Полиакриловая кислота (PAA)



Сополимер малеиновой и акриловой кислот (МА/АА)



Сополимер акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АА/АМПС)

Рис. 2. Химическая структура используемых диспергаторов.

2. Извлечение нефтяной фракции экстракцией из высушенного нефтесодержащего шлама. На рис. 3 показана схема экстракции в аппарате Сокслета. Высушенный нефтесодержащий шлам экстрагировали петролейным эфиром и бензолом попеременно. После экстракции удаляли растворитель с помощью роторного испарителя и получали нефть. Насыщенные, ароматические, смоляные и асфальтеновые (SARS) фракции разделяли в соответствии с китайским промышленным стандартом NB/SH/T0509-2010 «Метод испытаний для разделения нефти на четыре фракции». Твердое вещество, оставшееся в экстракционной камере, высушивали и взвешивали.

3. Исследование распределения твердого вещества по размерам с применением лазерного

анализатора размера частиц Master sizer 2000. Микроморфологию твердого вещества наблюдают с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200F Environmental. Компонентный анализ твердого вещества проводят с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDS).

Стабильность образцов нефтесодержащего шлама. Стабильность образцов исходного нефтешлама и нефтешлама с различными диспергаторами оценивали на анализаторе стабильности Turbiscan Lab Expert (Formulation Company, Франция), оснащенный импульсным источником света ближнего ИК-диапазона ($\lambda = 880$ нм) и синхронными оптическими детекторами, определяющими интенсивность проходящего света [24–28],

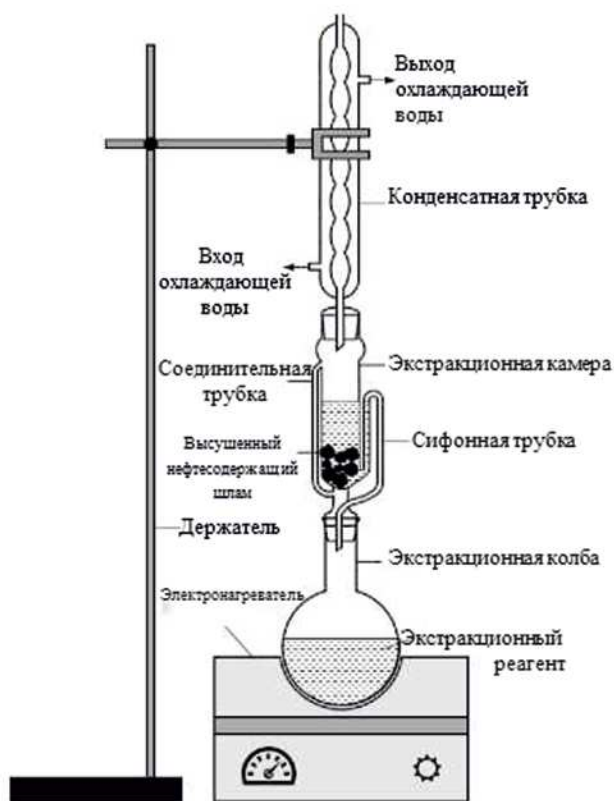


Рис. 3. Схема экстракции высушенного нефтешлам в аппарате Соклета.

Для оценки стабильности диспергированной системы вводится параметр, называемый показателем стабильности Turbiscan® (TSI), который рассчитывается по формуле:

$$TSI = \sum_i \frac{\sum_h |T_i(h) - T_{i-1}(h)|}{H}, \quad (3)$$

где i – время сканирования; h – высота сканирования; $T_i(h)$ – интенсивность проходящего света при времени сканирования i и высоте сканирования h ; H – общая высота образца в пробоотборной колбе. Чем ниже значение TSI, тем стабильнее образец нефтесодержащего шлама.

Образец исходного нефтешлама и нефтешлама с различными диспергаторами готовили и тщательно перемешивали в смесительной мельнице. Затем их помещали в специальные стеклянные колбы для анализа. Время анализа 12 ч. До и после анализа дисперсию каждого образца также наблюдали с помощью оптического микроскопа. В данном исследовании в качестве анализируемых образцов использовали: исходный нефтешлам; нефтешлам + 1 мас. % PAA; нефтешлам + 1 мас. % MA/AA; нефтешлам + 1 мас. % AA/AMPS.

Тампонирование нефтесодержащим шламом.

Устройство, используемое в экспериментах по тампонированию нефтешламом, состоит в основном из системы закачки, модели песочной пробки, системы добычи и системы измерения давления, как показано на рис. 4. Песочная пробка длиной 100 см и внутренним диаметром 2.5 см имеет три точки измерения давления/отбора проб. Возможность закачки различных образцов нефтесодержащего шлама оценивается путем анализа изменений давления в процессах закачки различных образцов нефтесодержащего шлама. Глубина закачки и состояние различных образцов нефтесодержащего шлама в пористой среде определяются путем наблюдения за образцами песка в разных точках отбора проб после тампонирования. Проницаемость песочной пробки составляет 10000 мД, температура закачки 52°C (средняя пластовая температура нефтяного месторождения Ляохэ), скорость закачки нефтешлама 1 мл/мин.

рассчитываемоготся по закону Бугера–Ламберта–Бера с помощью следующих уравнений [29]:

$$T(l, r_i) \approx T_0 \exp\left(-\frac{2r_i}{l}\right), \quad (1)$$

$$l(d, \varphi) = \frac{2d}{3\varphi Q_s}, \quad (2)$$

где T_0 – интенсивность проходящего света в пробах нефтесодержащего шлама; r_i – внутренний диаметр флакона с пробой; d – средний размер капель; φ – объемная доля капель; Q_s – оптические параметры, определяемые теорией Ми (Mie). Законы агрегации и осаждения капель в нефтесодержащем шламе могут быть отражены кривыми ΔT в зависимости от высоты образца и времени старения.

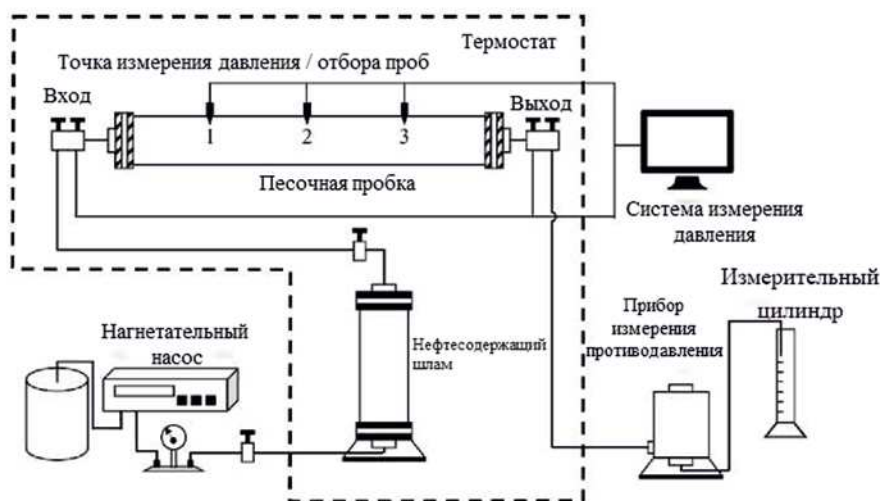


Рис. 4. Схема эксперимента по тампонированию нефтешламом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав нефтесодержащего шлама. Было проведено три анализа отобранных проб, результаты представлены в табл. 1. Видно, что в нефтешламе содержится около 85–89% воды, около 3–8% нефти и около 6–9% твердых веществ. Содержание нефти низкое, поэтому стоимость извлечения компонента нефтяной фазы путем отделения нефтешлама высока, а прибыль невелика.

Результаты анализа содержания воды в нефтешламе представлены в табл. 2. Общая соленость водной составляющей около 4000–5500 мг/л, в основном она определяется ионами Na^+ , HCO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} ; pH водной составляющей нефтешлама 7.37–7.90, что свидетельствует о ее слабощелочной среде.

Насыщенные, ароматические, смоляные и асфальтеновые (SARS) фракции нефтяного компо-

нента в нефтешламах разделены, результаты представлены в табл. 3. Содержание смол и асфальтенов в нефтяном компоненте составляет около 37–39%, что значительно выше, чем в тяжелой нефти, добываемой на месторождении Ляохэ. В смоле и асфальтене имеются сильные полярные функциональные группы – гидроксильные, карбоксильные или аминные, которые могут образовывать водородные связи друг с другом. Это сильное межмолекулярное взаимодействие заставляет молекулы смолы и асфальтенов образовывать сетчатую структуру, создавая сложную систему, высоковязкую и трудно диспергируемую [30–32]. Наличие

Таблица 2. Результаты анализа водной составляющей нефтешлама (мг/л)

Объекты испытаний	Образец 1	Образец 2	Образец 3
K^+	35.91	41.61	34.87
Na^+	1206	1244	1710
Mg^{2+}	10.83	18.53	15.49
Ca^{2+}	53.77	49.59	54.82
Cl^-	765.7	1045	1131
SO_4^{2-}	382.8	53.30	241.3
HCO_3^-	1482	1672	2147
CO_3^{2-}	<2.00	<2.00	<2.00
Общая соленость	3937	4124	5334

Таблица 1. Состав проб нефтесодержащего шлама с месторождения Ляохэ, %

Состав	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Вода	87.25	85.12	88.52
Нефть	3.99	7.67	4.46
Твердое вещество	8.76	7.21	6.02

Таблица 3. Результаты анализа фракций SARS нефтяной составляющей в нефтешламах, %

Объекты испытаний	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Насыщенный углеводород	30.20	31.97	30.62
Ароматический углеводород	31.59	30.02	30.73
Смола	32.15	31.99	32.34
Асфальтены	6.16	6.02	6.31

смолы и асфальтенов является важным фактором, влияющим на эмульгирование, диспергирование и суспендирование нефтешлама.

Твердый компонент оказывает большое влияние на текучесть и стабильность нефтешлама из-за его размера, формы, состава и смачиваемости [33–35]. В этом исследовании распределение твердого вещества по размерам определяется с помощью лазерного анализатора размера частиц Master sizer 2000, наблюдение микроморфологии твердого вещества ведется с применением сканирующего электронного микроскопа Quanta 200F, а анализ компонентов выполняется с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS).

Распределение твердых частиц по размерам в нефтешламах показано на рис. 5. Видно, что твердое вещество имеет широкий диапазон размеров от 0.25 до 55 мкм, при этом 43.81 мас. % твердого ве-

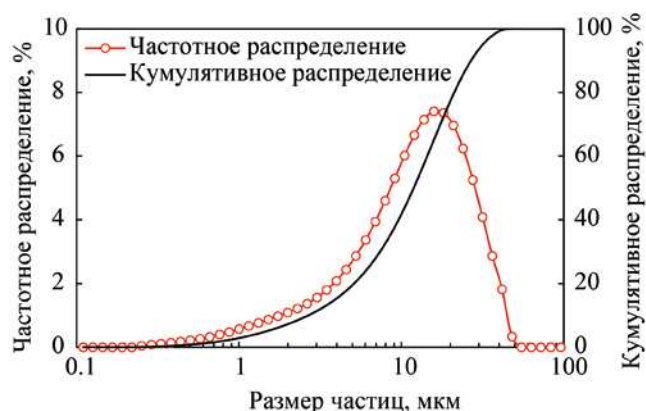


Рис. 5. Распределение твердых частиц по размерам в нефтесодержащем шламе.

щества имеют размер менее 10 мкм, 51.16 мас. % – в диапазоне 10–30 мкм, а 5.03 мас. % – крупнее 30 мкм. На рис. 6 приведена микроморфология твердого вещества, наблюдаемая с помощью СЭМ, и компонента, проанализированного с применением EDS. Изображения СЭМ показывают, что твердое вещество представляет собой пористые пластинчатые частицы неправильной формы. Геометрическая структура соединенных частиц представляет собой в основном контакт «края с торцом», что приводит к низкой плотности, высокой пористости и большой удельной поверхности твердого вещества в нефтешламе [36]. Основными химическими элементами твердого вещества являются С, О, Si, Fe, Al, небольшое количество составляют Cl, Na, Ca. Основываясь на результатах предыдущих исследований, можно определить, что твердые вещества в нефтешламах представлены в основном глинистыми минералами и гумусовыми материалами [37–39]. Следовательно, твердое вещество может быть взвешено в нефтесодержащем шламе и легко адсорбирует активные вещества, такие как смола и асфальтены.

Стабильность нефтесодержащего шлама. Агрегация и осаждение твердых частиц и нефтяной фазы в нефтешламе являются ключевыми факторами, влияющими на его стабильность. Из-за длительного времени контакта поверхность твердых частиц в нефтешламе более нефтефильна и взаимодействует со смолой и асфальтенами в нефтяной фазе, что формирует тенденцию к образо-

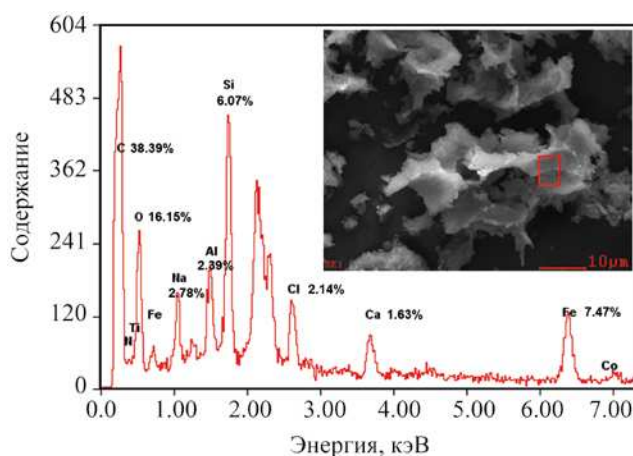


Рис. 6. Микроморфология и состав твердого вещества в нефтесодержащем шламе.

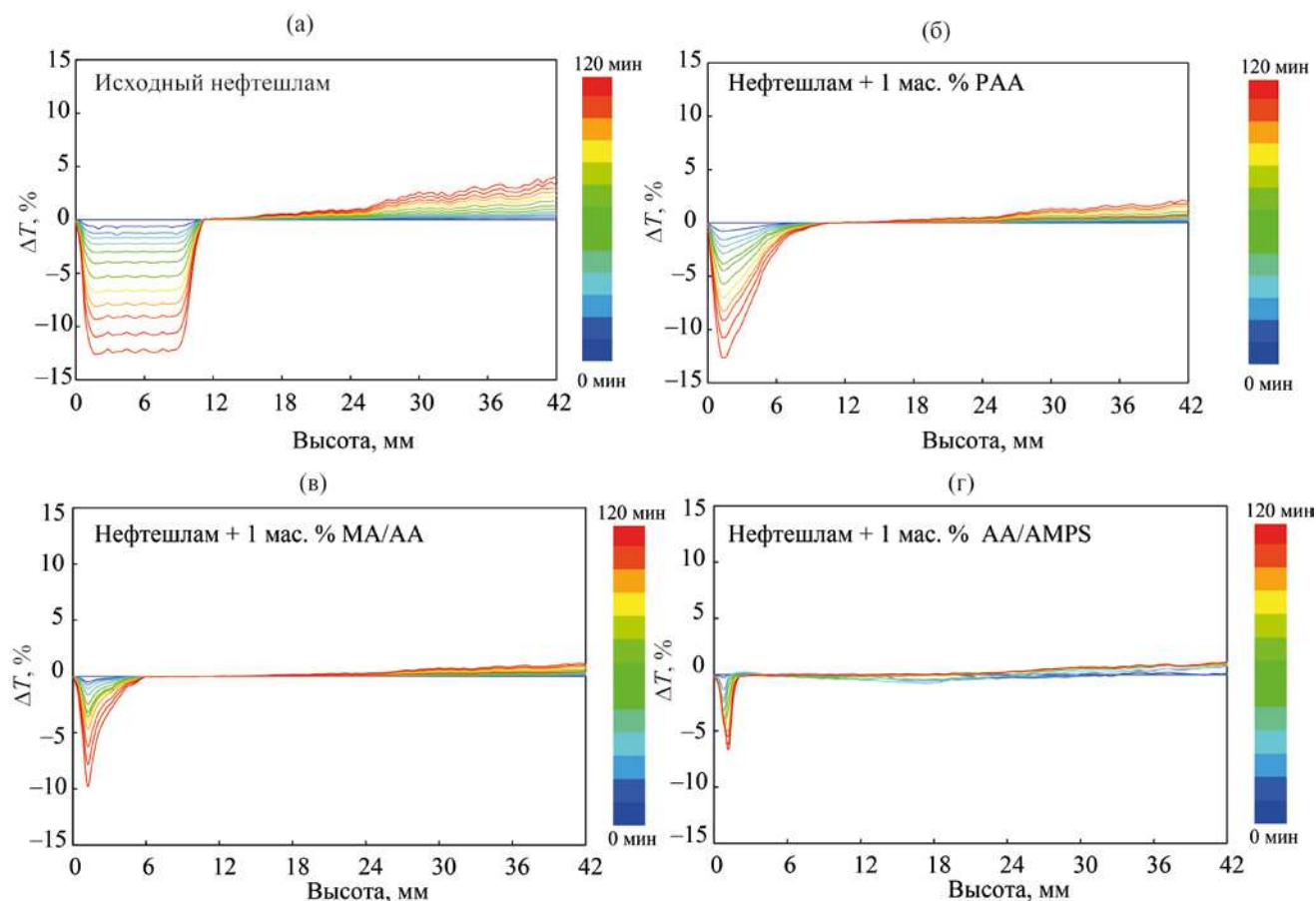


Рис. 7. Спектры интенсивности проходящего света различных образцов нефтесодержащих шламов.

ванию более крупных частиц осадков и влияет на закачку нефтешлама [40, 41]. Поэтому в него добавляют более сильный диспергатор, а нефтяная и твердая фазы диспергируются на мелкие частицы посредством механического перемешивания, формируя более стабильную и удобную для закачки диспергированную систему.

Для выявления стабильности нефтесодержащего шлама было определено изменение интенсивности проходящего света. На рис. 7 показаны результаты многократного светорассеяния исходного нефтешлама, нефтешлама + 1 мас. % PAA, нефтешлама + 1 мас. % МА/АА и нефтешлама + 1 мас. % АА/АМPS соответственно, где ось X представляет высоту образца, ось Y – процент изменения интенсивности проходящего света по отношению к ис-

ходному состоянию, а цвета спектров – различную продолжительность испытания.

Как показано на рис. 7а, интенсивность проходящего света в нижней части образца исходного нефтесодержащего шлама явно уменьшалась с увеличением времени старения, в то время как интенсивность проходящего света в верхней части образца увеличивалась, что указывает на связь исходного нефтесодержащего шлама с явлением агрегации и седиментации в процессе испытаний. После добавления диспергаторов амплитуда колебаний и диапазон проходящего света значительно уменьшились (рис. 7б–г), что свидетельствует о значительном улучшении стабильности образцов шлама. В частности, после добавления 1 мас. % АА/АМPS образец нефтешлама был очень

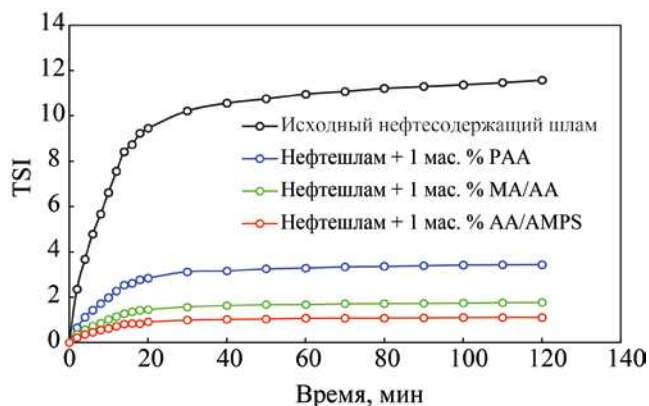


Рис. 8. Значения показателя стабильности TSI образцов нефтешлама с различными диспергаторами.

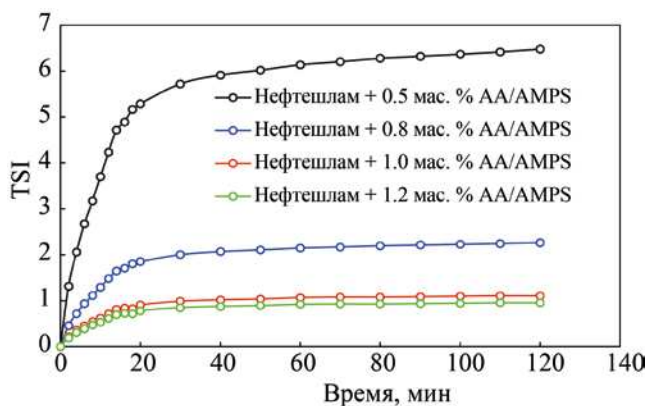


Рис. 9. Значения показателя стабильности TSI образцов нефтешлама с различными концентрациями диспергатора AA/AMPS.

стабилен, и только небольшая амплитуда (~7%) интенсивности проходящего света была ослаблена в диапазоне 3 мм на дне колбы во время испытания. Таким образом, AA/AMPS оказался оптимальным диспергирующим агентом для нефтешлама.

TSI, как количественный показатель стабильности нефтешлама, также может быть получен в процессе многократного светорассеяния. На рис. 8 показаны значения TSI для каждого образца нефтешлама. Значения TSI этих четырех образцов возрастали с увеличением времени старения и, в конце концов, выходили на плато. Значения плато образцов нефтешлама с диспергатором составляли 1.11–3.44, что было намного ниже, чем у исходного нефтешлама (11.57). Это указывает на более высокую стабильность образцов нефтешлама с диспергатором. Значение TSI у образца шлама с добавлением 1 мас. % AA/AMPS было самым низким. Далее было доказано, что соответствующие диспергаторы могут повышать стабильность нефтешлама; при этом AA/AMPS оказался лучшим из трех диспергаторов.

Для наглядной характеристики влияния диспергатора на стабильность нефтешлама значения TSI образцов нефтешлама, стабилизированных различной концентрацией AA/AMPS, были отображены на рис. 9. Для диспергированного нефтешлама увеличение добавленной концентрации формирует тенденцию к снижению значений TSI до достижения наиболее стабильного состояния при добавле-

нии 1.0 мас. % AA/AMPS. Если концентрация AA/AMPS продолжала увеличиваться, значение TSI существенно не снижалось. Поэтому оптимальная концентрация AA/AMPS составила 1.0 мас. %.

На рис. 10 представлены оптические микрофотографии исходного и диспергированного нефтешлама. Диспергирование нефтешлама после полного перемешивания также было относительно хорошим, хотя размер твердых частиц был достаточно большим (рис. 10а, в). Однако флокуляция и агрегация происходили легко, с образованием более крупных частиц, которые, в итоге, оседали на дне контейнера и затрудняли закачку (рис. 10б). На рис. 11а–в схематически проиллюстрирован этот процесс.

Флокуляция твердых частиц в нефтешламе заключается в том, что они сталкиваются и слипаются друг с другом под действием различных сил. Механизмы столкновения можно разделить на броуновское движение, дифференциальное оседание и адсорбционное образование мостиков в зависимости от размера частиц твердой фазы и среды жидкой фазы нефтешлама. Механизмы связывания сопряжены в основном со структурой двойного электрического слоя на поверхности твердых частиц и ван-дер-ваальсовыми силами между частицами. Как упоминалось ранее, твердые частицы в нефтешламе имеют широкий диапазон размеров от 0.25 до 55 мкм. У мелких частиц размером менее 1 мкм столкнове-

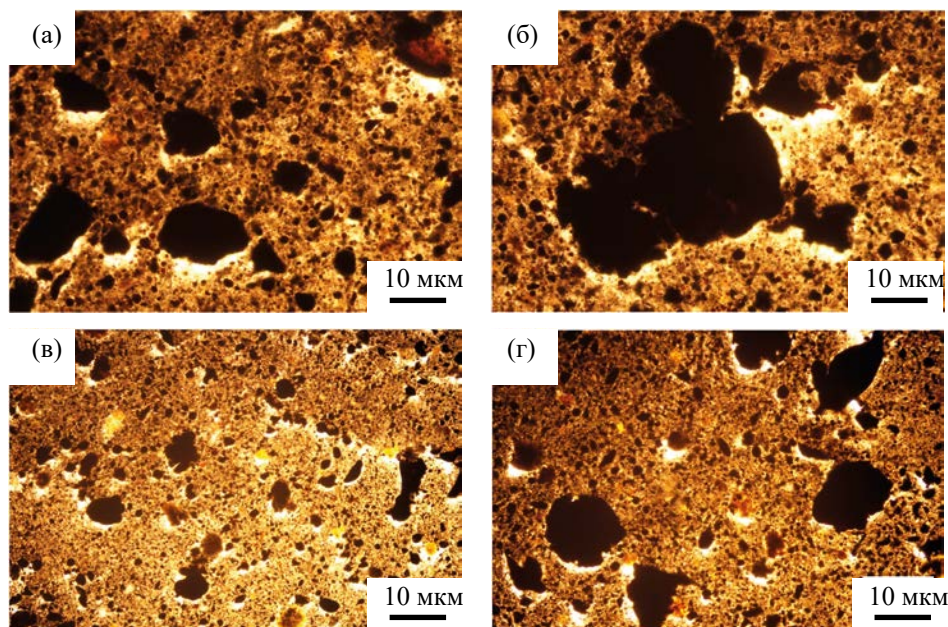


Рис. 10. Оптические микрофотографии исходного и диспергированного нефтешлама: (а) исходный нефтешлам, (б) исходный нефтешлам после 12-часового статического отстаивания, (в) диспергированный нефтешлам, (г) диспергированный нефтешлам после 12-часового статического отстаивания.

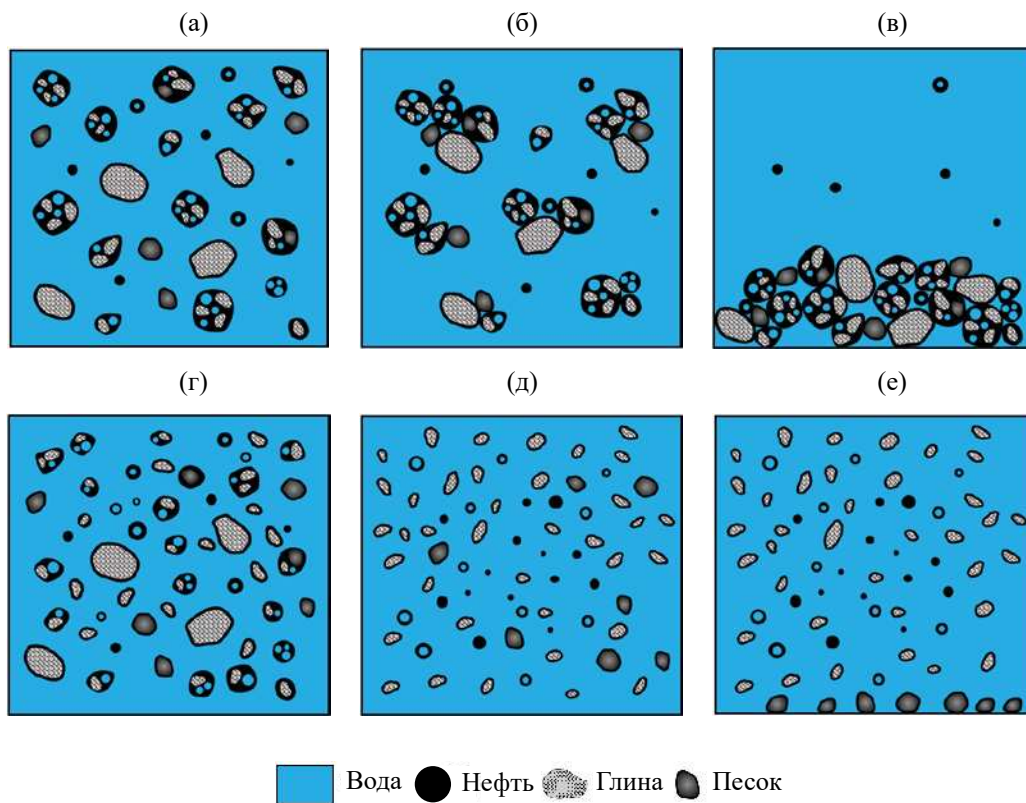


Рис. 11. Схема диспергирования и аккумуляции различных образцов нефтешлама: (а) исходный нефтешлам, (б) флокуляция, (в) седиментация, (г) диспергатор, добавленный в нефтешлам, (д) после перемешивания и измельчения, (е) статическое отстаивание.

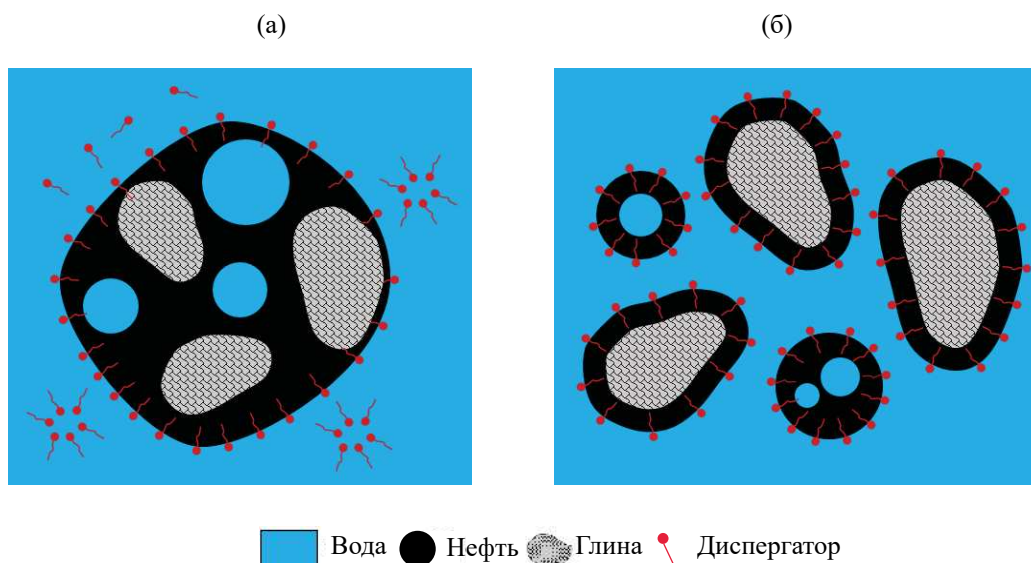


Рис. 12. Действие диспергатора на эмульсию вода/нефть (а) и нефтяную фазу (б) на твердых поверхностях.

ние вызвано в основном броуновским движением. У частиц размером более 1 мкм столкновения между частицами обусловлены в основном их дифференциальным осаждением и градиентом скорости в процессе течения шлама, поэтому броуновским движением можно пренебречь. Удельная поверхность твердых частиц нефтешлама велика, а сила сцепления на поверхности частиц того же порядка, что и сила тяжести, или даже больше, что делает химическое воздействие на поверхность чрезвычайно сильным, и флокуляция происходит легко. В частности, адсорбция нефтяной фазы на поверхности твердых частиц дополнительно способствует флокуляции твердых частиц.

Диспергатор представляет собой вид поверхностно-активной добавки с сильной липофильностью и гидрофильностью. После добавления диспергатора в нефтешлам происходят следующие изменения:

- 1) диспергатор адсорбируется на поверхности твердых частиц и на границе раздела нефть–вода, что значительно снижает межфазную энергию системы нефтесодержащего шлама (рис. 12а);
- 2) диспергатор может разделять нестабильные хлопья на более мелкие и более устойчивые частицы (рис. 12б).

Благодаря этим двум механизмам размеры частиц твердой фазы и капель эмульсии в диспергированном нефтесодержащем шламе уменьшаются. Затем путем перемешивания и измельчения можно дополнительно уменьшить размер частиц твердой фазы и капель эмульсии, чтобы сформировать более стабильную дисперсную систему. После статического отстаивания в системе диспергированного нефтесодержащего шлама будет по-прежнему образовываться небольшое количество хлопьев и отложений (например, песка). Однако по сравнению с исходным нефтешламом, скорости флокуляции и оседания здесь значительно ниже, а размер хлопьев, образующихся в результате флокуляции, меньше (рис. 10г), что может удовлетворять требованиям к закачке. Схемы всего процесса после добавления диспергатора в нефтешлам представлены на рис. 11г–е.

Характеристика закачки и тампонирующие свойства нефтесодержащего шлама. Характеристики закачки и тампонирующие свойства исходного и диспергированного нефтешлама сравнивали с помощью экспериментов с песочной пробкой. На рис. 13 показана зависимость между давлением в разных точках и объемом закачиваемого нефтешлама. Давление закачки явно повышается с увеличением объема закачиваемого нефтешлама в

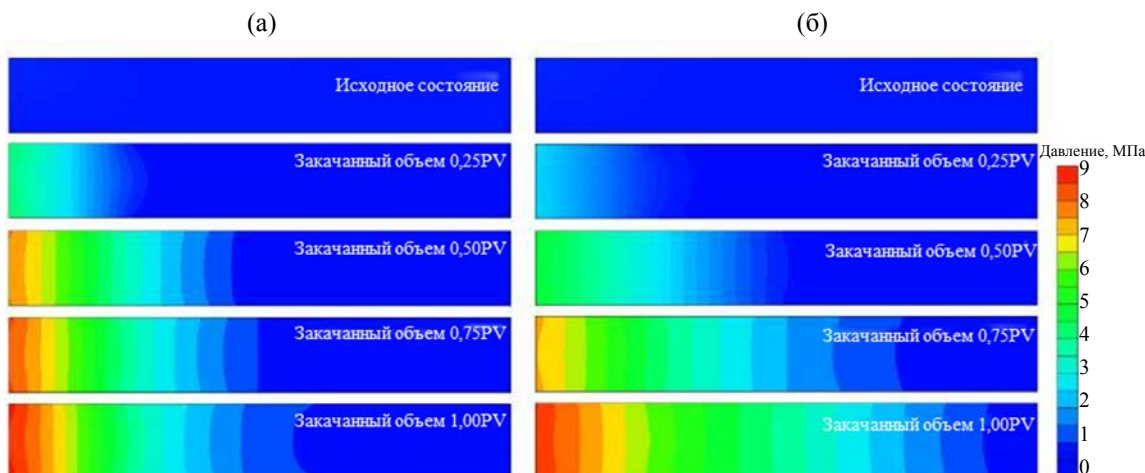


Рис. 13. Зависимость между давлением в разных точках и объемом закачиваемого нефтешлама: (а) исходный нефтешлам, (б) диспергированный нефтешлам.

процессах закачки как исходного, так и диспергированного нефтешлама. После закачки нефтешлама 0.5 PV давление закачки исходного нефтешлама увеличилось с 0.04 до 6.97 МПа, а давление закачки диспергированного нефтешлама возросло с 0.04 до 4.05 МПа. Значительное повышение давления закачки доказывает, что как исходный, так и диспергированный нефтесодержащий шлам обладают сильной тампонирующей способностью, при этом степень тампонирувания превышает 90%.

Однако в этих двух экспериментах давление в разных точках сильно различается. В процессе закачки исходного нефтешлама давление в точке 1 увеличилось незначительно, а давление в точках 2 и 3 практически не изменилось. При закачке диспергированного нефтешлама давление в точках 1, 2 и 3 значительно возросло. Это указывает на возникновение тампонирующего эффекта исходного нефтесодержащего шлама только рядом со стороной закачки, потому что хлопья, образующиеся в результате флокуляции твердых частиц в нефтесодержащем шламе, быстро осаждаются рядом со стороной закачки, формируя пробку. При этом значительно снижается скорость флокуляции и осаднения диспергированного нефтешлама, который можно закачивать в глубокую часть песчаной пробки для достижения равномерного тампонирувания. На рис. 14 показано отложение нефтесодержащего шлама на поверхности песка после тампонирувания стороны закачки и стороны добычи,

что служит дополнительным доказательством этого явления. Диспергирование может значительно улучшить закачиваемость нефтешлама, снизить количество аварий в процессе закачки и реализовать глубокий контроль профиля, что позволяет считать его потенциальной технологией обработки и применения нефтешлама на месте.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Нефтешлам, образующийся на месторождении Ляохэ, содержит ~85–89% воды, ~3–8% нефти и ~6–9% твердых веществ. Содержание нефти низкое, поэтому стоимость извлечения нефти путем отделения нефтешлама высока, а прибыль невелика.

2. Твердый компонент оказывает большое влияние на текучесть и стабильность нефтешлама из-за его размера, формы, состава и смачиваемости. Твердое вещество в нефтесодержащем шламе представляет собой пористые пластинчатые частицы неправильной формы, а геометрическая структура соединенных частиц представляет собой в основном контакт края с торцом, что приводит к низкой плотности, высокой пористости и большой удельной поверхности и легко адсорбирует активные вещества, такие как смолы и асфальтены.

3. Агрегация и осаднение твердых частиц и нефтяной фазы в нефтешламе являются ключевыми факторами, влияющими на его стабильность. Диспергаторы могут значительно уменьшить размер

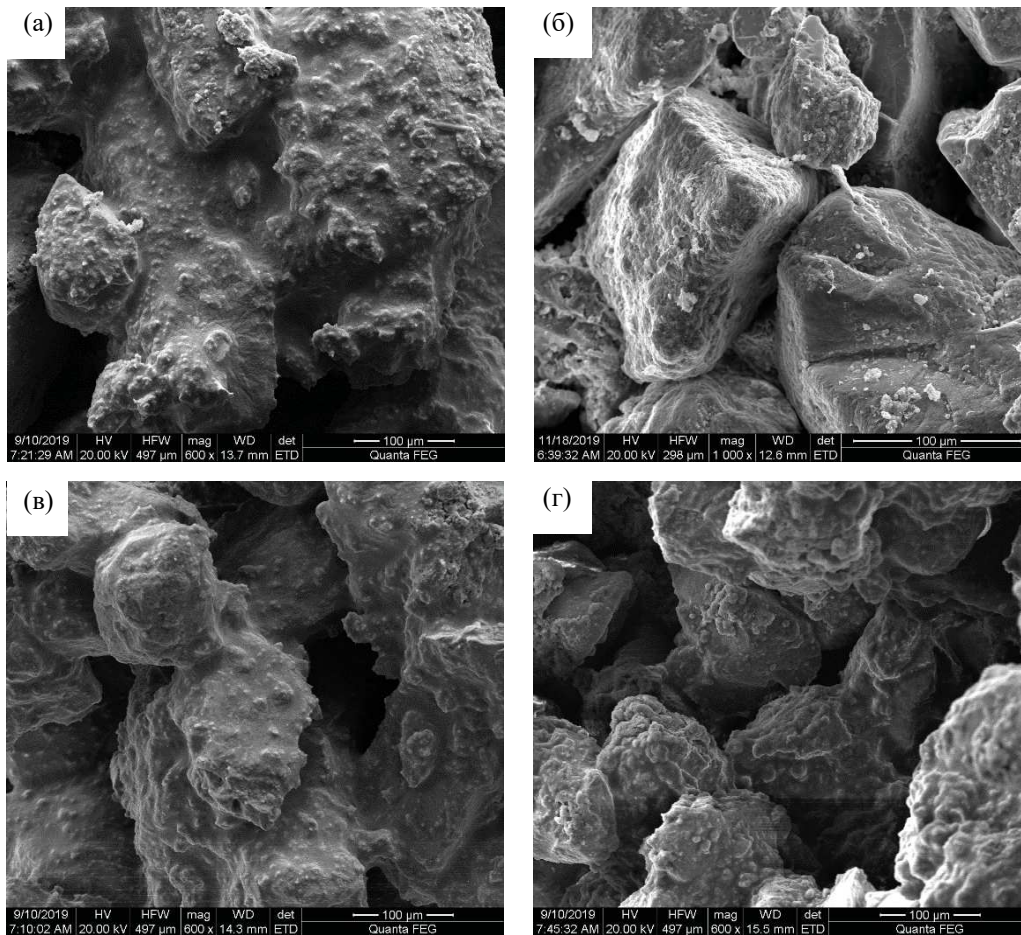


Рис. 14. Отложение нефтешлама на поверхности песка после тампонирувания: (а) исходный нефтешлам на стороне закачки, (б) исходный нефтешлам на стороне добычи, (в) диспергированный нефтешлам на стороне закачки, (г) диспергированный нефтешлам на стороне добычи.

частиц и существенно улучшить стабильность нефтесодержащего шлама за счет снижения энергии межфазного взаимодействия его системы и диспергирования твердых частиц. Экспериментально установлено, что лучшим диспергатором для нефтесодержащего шлама, образующегося на месторождении Ляохэ, является АА/АМPS, а его оптимальная концентрация составляет 1.0 мас. %.

4. Эксперименты по тампонируванию показывают, что исходный и диспергированный нефтесодержащий шлам обладают сильной тампонирующей способностью, при этом степень тампонирувания превышает 90% для песочной пробки с проницаемостью 10000 мД. Диспергирование может зна-

чительно улучшить закачиваемость нефтешлама, снизить количество аварий в процессе закачки и реализовать глубокий контроль профиля, что позволяет считать его потенциальной технологией обработки и применения нефтешлама на месте.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующих раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Cheng Wang: <https://orcid.org/0000-0002-2493-5359>

Liguo Zhong: <https://orcid.org/0000-0002-8691-1416>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hu G.J., Li J.B., Zeng G.M.* Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 261. P. 470–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>
2. *Silva L.J., Alves F.C., Franca F.P.* A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries // *Waste Manag. Res.* 2012. V. 30. P. 1016–1030. <https://doi.org/10.1177/0734242X12448517>
3. *Wang X., Wang Q.H., Wang S.J., Li F.S., Guo G.L.* Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 111. P. 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.158>
4. *Teng L.Y., Song H., Jiang Z.B., Zhou Y.H., Zhong L.G.* Migration of oil sludge in formation // *J. Specially Oil Gas Res.* 2018. V. 25. № 6. P. 163–168. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-6535.2018.06.030>
5. *Robertson S.J., McGill W.B., Massicotte H.B., Rutherford P.M.* Petroleum hydrocarbon contamination in boreal forest soils: a mycorrhizal ecosystems perspective // *Biol. Rev.* 2007. V. 82. P. 213–240. <https://doi.org/10.1111/j.1469-185X.2007.00012.x>
6. *Xu N., Wang W., Pingfang H., F., Lu X.* Effects of ultrasound on oily sludge deoiling // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 171. P. 914–917. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.091>
7. *Zhao M., Wang X.Y., Liu D., Li Z.H., Guo S.H., Zhu W., Shi N., Wen F.S., Dong J.* Insight into essential channel effect of pore structures and hydrogen bonds on the solvent extraction of oily sludge // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 389. P. 121826. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121826>
8. *Cambiella A., Benito J.M., Pazos C., Coca J.* Centrifugal separation efficiency in the treatment of waste emulsified oils // *Chem. Eng. Res. Des.* 2006. V. 84. P. 69–76. <https://doi.org/10.1205/cherd.05130>
9. *Zhang J., Li J.B., Ronald W.T., Hu X., Song X.Y.* Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 203–204. P. 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.016>
10. *Liu W.J., Shao Z.G., Xu Y.* Emission characteristics of nitrogen and sulfur containing pollutants during the pyrolysis of oily sludge with and without catalysis // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 401. P. 123820. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123820>
11. *Tan W., Yang X.G., Tan X.F.* Study on demulsification of crude oil emulsions by microwave chemical method // *Sep. Sci. Technol.* 2007. V. 42. P. 1367–1377. <https://doi.org/10.1080/01496390701193736>
12. *Jahromi A.F., Elektorowicz M.* Electrokinetically assisted oil-water phase separation in oily sludge with implementing novel controller system // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 358. P. 434–440. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.032>
13. *Luo X.M., Gong H.Y., He Z.L., Zhang P., He L.M.* Research on mechanism and characteristics of oil recovery from oily sludge in ultrasonic fields // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 399. P. 123137. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123137>
14. *Awni A.O., Mamdouh A., Naser A.O., Emad A.H.* Bitumen recovery from Jordanian oil sand by froth flotation using petroleum cycles oil cuts // *Energy.* 2010. V. 35. P. 4217–4225. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.07.008>
15. *Hahn W.J.* High-temperature reprocessing of petroleum oily sludges // *SPE Prod. Fac.* 1994. V. 9. P. 179–182. <https://doi.org/10.2118/25931-PA>
16. *Ramaswamy D., Kar D.D., De S.* A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation // *J. Environ. Manage.* 2007. V. 85. P. 150–154. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.08.009>
17. *Fabrizio S., Riccardo C.* Fluidized bed combustion of alternative solid fuels // *Exp. Therm. Fluid. Sci.* 2004. vol. 28. P. 691–699. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2003.12.005>
18. *Liu J.G., Jiang X.M., Zhou L.S., Wang H., Han X.X.* Co-firing of oil sludge with coal-water slurry in an industrial internal circulating fluidized bed boiler // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 167. P. 817–823. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.061>
19. *Athanasios K.K., Evangelos A.V.* Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 148. P. 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.032>
20. *Cui B.C., Cui F.Y., Jing G.L., Xu S.L., Huo W.J., Liu S.Z.* Oxidation of oily sludge in supercritical water // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 165. P. 511–517. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.008>
21. *Marin J.A., Hernandez T., Garcia C.* Bioremediation of oil refinery sludge by landfarming in semiarid conditions: Influence on soil microbial activity // *Environ. Res.* 2005. V. 98. P. 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2004.06.005>
22. *Liu X.J., Li H., Tao Y., Xu X.F., Tian G.F., Wu D.N., Zheng H.T.* Research progress on oily sludge profile control agent in China // *Advances in Fine*

- Petrochemicals. 2014. V. 15. № 03. P. 4–7. <https://doi.org/10.13534/j.cnki.32-1601/te.2014.03.002>
23. Zhong L.G., Liu J.B., Yuan X.N., Wang C., Teng L.Y., Zhang S.J., Wu F., Shen W.M., Jiang C. Subsurface sludge sequestration in cyclic steam stimulated heavy-oil reservoir in Liaohe Oil Field // SPE J. 2020. V. 25. P. 1–15. <https://doi.org/10.2118/195415-PA>
 24. Lu Y., Wu H., Meng Z., Jiang J., Jin Y., Deng Z., Su W., Li Z., Kang W. Salt effect on hydrophobically modified polyacrylamide-containing crude oil emulsions: stability and rheology study // Colloid Polym. Sci. 2018. V. 269. P. 515–527. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4267-1>
 25. Li Z., Wu H., Yang M., Xu D., Chen J., Feng H., Lu Y., Zhang L., Yu Y., Kang W. Stability mechanism of O/W Pickering emulsions stabilized with regenerated cellulose // Carbohydr. Polym. 2018. V. 181. P. 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.080>
 26. Li Z., Wu H., Yang M., Jiang J., Xu D., Feng H., Lu Y., Kang W., Bai B., Hou J. Spontaneous emulsification via once bottom-up cycle for the crude oil in low-permeability reservoirs // Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 3119–3126. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03720>
 27. Li Z., Bai B., Xu D., Meng Z., Ma T., Gou C., Gao K., Sun R., Wu H., Hou J., Kang W. Synergistic collaboration between regenerated cellulose and surfactant to stabilize oil/water (O/W) emulsions for enhancing oil recovery // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 1. P. 81–88. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02999>
 28. Wang C., Zhong L., Cao Z., Liu Y., Zou J., Wang Q. Synergistic collaboration between a viscosity reducer and a surfactant for in situ emulsion formation to enhance heavy-oil recovery // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 95–102. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02796>
 29. Li Z. Study on Spontaneous Emulsification Flooding System for Low Permeability Reservoirs, China University of Petroleum, Beijing, 2020.
 30. Wu Y., Yang T., Chen S., Chen G. Development of oily sludge-weak gel complex profile control system // Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition). 2016. V. 31. № 4. P. 92–97. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-064X.2016.04.016>
 31. Li D., Liu X., Sun Z., Li W., Ma W. Property and composition analysis of toluene insoluble materials in coal tar // Acta Petroleum Sinica (Petroleum Processing Section). 2014. V. 30. № 1. P. 76–82.
 32. da Silva Ramos A.C., Haraguchi L., Notrispe F.R., Loh W., Mohamed R.S. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils // J. Petrol. Sci. Eng. 2001. V. 32. P. 201–216. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00162-0](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00162-0)
 33. Senapati P.K., Mishra B.K., Parida A. Modeling of viscosity for power plant ash slurry at higher concentrations: effect of solids volume fraction, particle size and hydrodynamic interactions // Powder Technol. 2010. V. 197. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.07.005>
 34. Tambe D., Sharma M.M. Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions: I. An experimental investigation // J. Colloid Interface Sci. 1995. vol. 157. № 1. P. 244–253. <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1182>
 35. Duan M., Li C., Wang X., Fang S., Xiong Y., Shi P. Solid separation from the heavy oil sludge produced from Liaohe Oilfield // J. Petrol. Sci. Eng. 2019. V. 172. P. 1112–1119. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.09.019>
 36. Schutte R., Czamecki J.A., Liu J.K. Structure of Sludge. Annual Technical Meeting, Banff, April 21–24, 1991. <https://doi.org/10.2118/91-119>
 37. Wang J., Yin J., Ge L., Shao J., Zheng J. Characterization of oil sludges from two oil fields in China // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 973–978. <https://doi.org/10.1021/ef900925a>
 38. Atta A.M., Elsaeed A.M. Use of rosin-based nonionic surfactants as petroleum crude oil sludge dispersants // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 122. P. 183–192. <https://doi.org/10.1002/app.34052>
 39. Liang J., Zhao L., Hou W. Solid effect in chemical cleaning treatment of oily sludge // Colloids Surf. 2017. V. 522. P. 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.038>
 40. Zhao F., Li Z., Wu J., Hou J., Qu S. New type plugging particle system with high temperature & high salinity resistance // J. Petrol. Sci. Eng. 2017. V. 152. P. 317–329. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.03.024>
 41. Li Z., Zhang W., Tang Y., Li B., Song Z., Hou J. Formation damage during alkaline-surfactant-polymer flooding in the Sanan-5 block of the Daqing Oilfield, China // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2016. V. 35. Pt. A. P. 826–835. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.07.046>