

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК622.276.4; 622.276.6; 622.279.4;
622.279.6+665.6/.7:502.171;
665.6/.7:658.567+621-034.2/.8:669.2

На правах рукописи

БАЙГАЗИЕВ МЕЙРЖАН ТАЛАНТОВИЧ

Повышение нефтеотдачи пласта на поздней стадии разработки месторождений
и разрушение нефтешламов гидрореагирующими составами

Специальность 6D073900 – Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

доктор химических наук,
профессор
Бойко Г.И.

Доктор технических наук,
профессор
Андреев В.Е.

Республика Казахстан,
Алматы, 2019

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.32-2001. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 6370-83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей

ГОСТ 11851- 85. Нефть. Метод определения парафина.

ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Метод определения кинематической вязкости.

ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

ГОСТ 2517-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава

ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды

ГОСТ Р 54291-2010 Нефть сырая. Газохроматографический метод определения распределения компонентов по диапазону температур кипения

ГОСТ 31371.1-7.2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности

ГОСТ 14920-79 Газ сухой. Метод определения компонентного состава

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АРН – атмосферная разгонка нефти
АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения
ГОСТ – государственный стандарт
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
ИК- спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
МУН – методы увеличения нефтеотдачи
НКТ – насосно-компрессорные трубы
ОПИ – опытно-промысловые испытания
ПДО – пруды дополнительного отстоя
ПЗС – призабойная зона скважины
ППД – поддержание пластового давления
ТГХО – термогазохимическая обработка
ФЕС – фильтрационно-емкостные свойства
ЭАВ – энерго-аккумулирующие вещества

Содержание

Нормативные ссылки	5
Обозначения и сокращения	6
Введение	7
1 Обзор и анализ литературных и патентных источников по теме диссертации	13
1.1 Анализ методов увеличения нефтеотдачи путем обработки призабойной зоны пласта	12
1.1.1 Химические методы увеличения нефтеотдачи	14
1.1.1.1 Солянокислотная обработка призабойной зоны скважины	14
1.1.1.2 Обработка призабойной зоны скважины жидкой углекислотой	14
1.1.1.3 Композиции ПАВ для увеличения нефтеотдачи продуктивного пласта	15
1.1.2 Газовые методы	15
1.1.3 Тепловые методы увеличения нефтеотдачи	16
1.1.3.1 Термокислотная обработка скважины	16
1.1.3.2 Процессы ввода горячей жидкости	16
1.2 Нефтяные шламы и методы их утилизации	17
1.2.1 Тяжелые металлы в нефтяных шламах	18
1.2.2 Извлечение нефти из нефтешлама	19
1.2.2.1 Извлечение нефти с помощью растворителей	19
1.2.2.2 Извлечение нефти методом центрифугирования	20
1.2.2.3 Применение ПАВ для разрушения нефтешламов	21
1.2.2.4 Обработка нефтешлама методом вымораживания и оттаивания	21
1.2.2.5 Пиролиз нефтяных шламов	21
1.2.2.6 Микроволновая обработка нефтешламов	22
1.2.2.7 Электрокинетический метод разрушения нефтешламов	23
1.2.2.8 Ультразвуковая обработка нефтешлама	24
1.2.2.9 Пенная флотация как метод утилизации нефтешлама	25
1.2.2.10 Сжигание низкокачественного нефтяного шлама	26
1.2.2.11 Стабилизация / затвердевание нефтешлама	27
1.2.2.12 Биообработка нефтяных шламов	28
1.3 Гидрореагирующие составы на основе алюминия	30
1.3.1 Анализ существующих способов получения алюминиевых порошков	30
1.3.2 Способы активации алюминия и влияние их на скорость реакции окисления водой	32
Выводы по разделу	37
2 Экспериментальная часть	
2.1 Материалы и методы исследования	38
2.2 Методика приготовления активированных сплавов Rau-85, Rau-92,5, Rau-97 и Rau-98,5	38
2.3 Методика приготовления сплава алюминия активированного сплавами Розе и Вуда	39

2.4	Методика измерения объема выделившихся газов во время реакции активированных сплавов алюминия с водой	40
2.5	Методика удаления АСПО в композиции ЭАВ с растворителем	41
2.6	Методика проведения термогазохимической обработки искусственного нефтенасыщенного керна реагентом Раи-85 на приставке с кернодержателем из эпоксидной смолы	41
2.7	Методика проведения термогазохимической обработки природного нефтенасыщенного керна реагентом Раи-85 на установке PLS -200с гидростатическим кернодержателем	44
2.8	Приготовление модельных растворов пластовой воды	45
2.9	Методика проведения ТГХО нефтяного шлама активированными сплавами алюминия	46
2.10	Методика определения давления насыщенных паров нефти	47
2.11	Методика определения кинематической вязкости нефти	48
2.12	Методика определения фракционного состава нефти	48
2.13	Методика определения механических примесей в нефти	49
2.14	Методика определения содержания воды в нефти и нефтепродуктах	49
2.15	Методика определения плотности нефти	
2.16	Определения состава нефти и газов методом газовой хроматографии	49
2.17	Методика определения содержания парафинов, смол и асфальтенов в нефтепродуктах	50
2.18	Методика определения температуры плавления парафинов	50
2.19	Физико-химические методы анализа	50
	Выводы по разделу	51
3	Результаты и обсуждения	52
3.1	Анализ состава и морфологии активированных сплавов алюминия	52
3.1.1	Изучение количественного содержания металлов в образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа	52
3.1.2	Изучение поверхности образцов активированных сплавов сканирующей электронной микроскопией	54
3.1.3	Термический анализ активированных сплавов на основе алюминия	56
3.2	Изучение реакционной активности сплавов	59
3.2.1	Анализ реакционной способности активированных сплавов алюминия при взаимодействии с дистиллированной водой, модельными и природными пластовыми водами	59
3.2.2	Изучение активированного сплава алюминия для очистки пластовой воды для обратного закачивания на установке поддержания пластового давления	66
3.4	Лабораторные исследования воздействия активированного сплава алюминия на нефтенасыщенные керны при моделировании пластовых условий	70

3.5 Опытные промышленные испытания активированного сплава алюминия для обработки призабойной зоны скважин месторождения Карсак	75
3.6 Разрушение аномально стойких водо-нефтяных эмульсий и нефтяных шламов композиционными составами на основе активированных сплавов алюминия	80
3.6.1 Разрушение нефтешлама ТОО «ПНХЗ»	80
3.6.2 Разрушение нефтешлама ТОО «АНПЗ»	87
3.6.3 Разрушение аномально устойчивой водонефтяной эмульсии и нефтешлама месторождения Узень	97
Выводы по разделу	106
Заключение	107
Список использованных источников	110
Приложение А Акт проведения ОПИ на скв 228 месторождения Карсак	124
Приложение Б Акт проведения ОПИ на скв 254 месторождения Карсак	125
Приложение В Акт проведения ОПИ на скв 606 месторождения Карсак	126
Приложение Г Акт проведения ОПИ на скв 608 месторождения Карсак	127

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы

Мировой спрос на энергию постоянно растет по мере развития экономики, и страны потребляют все больше энергии, чтобы поддерживать растущую промышленность. Значительная часть потребности в энергии обеспечивается энергией ископаемых, особенно нефтью. Таким образом, для удовлетворения мирового спроса на энергию необходимо увеличить запасы нефти и нефти производственных мощностей. Эта цель достижима путем разработки новых нефтяных месторождений или повышением эффективности извлечения действующего производства путем применения методов увеличения нефтеотдачи (МУН). МУН применяются для поддержания высокого уровня добычи нефти, после истощения природной энергии пластов [1].

Добыча нефти состоит из основных трех стадий (первичные, вторичные и третичные) в зависимости от особенностей пласта, а также физико-химических характеристик таких как потенциал извлечения на каждом этапе добычи. В некоторых коллекторах третичные методы могут быть использованы сразу же после первичных. В других случаях, особенно для месторождений с высоковязкими нефтями, первичные и вторичные методы пропускаются из-за низкого потенциала извлечения на данных этапах. Поэтому третичный этап добычи это единственный возможный экономический оправданный этап [2].

Увеличение объемов нефтяного сырья для нужд производства можно достичь не только внедрением МУН и интенсификацией добычи, но и извлечением нефти из нефтяных отходов. К таким отходам относятся нефтяные шламы, накапливаемые в амбарах, донных отложениях РВС, прудах дополнительного отстоя нефтеперерабатывающих заводов, которые представляют собой сложную многокомпонентную дисперсную смесь высокомолекулярных и окисленных углеводородов (смола, асфальтенов, парафинов), воды, солей, песка, тяжелых металлов и различных химических реагентов, используемых в процессе добычи, сбора, подготовки и переработки нефти. Нефтешламы являются самым значительным по массе отходом нефтегазовой промышленности. Согласно статистическому обзору компании «British Petroleum» каждый год во всем мире производится около 60 млн т нефтешлама и суммарный объем накопленных нефтяных шламов достигает 1 млрд т. [3]. Содержание нефти в нефтешламе достигает до 15-50% [4], которые могут быть извлечены с применением высокотехнологичных наукоемких методов. Но наиболее эффективные способы разрушения нефтешлама отличаются применением оборудования, дорогостоящего в приобретении и обслуживании.

Нефтяные шламы являются не только источником ценного сырья для производства но и представляют собой серьезную экологическую угрозу для окружающей среды. Большинство нефтяных шламов хранятся в открытых резервуарах, тем самым загрязняя воздушный бассейн, почву и подземные воды. Таким образом, вопрос безопасной и высокоэффективной утилизации нефтешламов требует неотложного решения.

Основание и исходные данные для разработки темы

Предварительные результаты в ходе исследования доказали возможность использования водородной энергии активированных сплавов алюминия для разрушения аномально стойких водонефтяных эмульсий и нефтяных шламов, асфальтосмолопарафиновых отложений и очистки призабойной зоны нефтяных скважин. К основным исходным данным можно отнести:

- Разработку композиционных составов на основе активированных сплавов алюминия для разрушения нефтяных шламов термогазохимическим методом;
- Разработку инновационного термогазохимического метода обработки ПЗС на месторождениях поздней стадии разработки с применением активированных сплавов алюминия;
- Комплексному физико-химическому анализу образцов нефтепродуктов до и после проведения термогазохимической обработки.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы по теме

Для широкого применения водорода в энергетике должны быть решены проблемы его эффективного производства и высокоэффективного использования.

Фундаментальные физико-химические и физико-технические проблемы, связанные с широким внедрением водородной энергетики в основном определяются необходимостью разработки новых методов эффективного и экологически чистого производства водорода.

В связи с этим, перспективным представляется разработка способов получения водорода непосредственно из воды реакцией ее взаимодействия с алюминием.

По распространенности в природе алюминий занимает первое место среди металлов. В то же время при контакте алюминия с кислородом воздуха образуется плотная оксидная пленка, которая создает диффузионные ограничения окислению алюминия даже в кипящей воде. Поэтому разработка способов и условий активации алюминия металлами-активаторами, которые приводят к разрушению оксидной пленки и обеспечивает реакционную способность алюминия к воде является актуальным не вызывает также сомнения необходимости выявления роли металлов-активаторов, состава сплава, режимов кристаллизации и особенностей формирования структуры активированного алюминия с целью получения высоких скоростей выделения водорода из воды и оксида алюминия с заранее заданными физико-химическими свойствами. Проведение работ по решению этой проблемы позволило бы решить ряд практических задач по разработке способов и условий активации алюминия металлами-активаторами, обеспечивающими алюминию реакционную способность к воде.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки

Прогнозируемая научно-техническая значимость работы заключается в найденных закономерностях протекания реакций окисления активированных сплавов алюминия пластовой водой. Возможность проведения деструктивного

гидрогенолиза углеводородов с применением активированных сплавов алюминия. Эффективности метода ТГХО ПЗС скважины от АСПО с целью увеличения нефтеотдачи подтвержденной опытно-промышленными испытаниями. Получения активированных сплавов алюминия и применения их в качестве коагулянтов для очистки пластовых вод. Разработка оптимальных композиционных составов на основе активированных сплавов алюминия для разрушения нефтяных шламов ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод», ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», АО «Озенмунайгаз».

Патентные исследования и выводы из них

Анализ патентных данных по проблеме МУН и разрушения нефтешламов:

- наилучшие результаты увеличения нефтеотдачи пластов достигаются при применении комбинированных методов, которые способствуют интенсификации дебита скважины при разработке различных залежей углеводородов.

- образование нефтяного шлама является неизбежной проблемой нефтяной промышленности. Из-за его токсичности и неблагоприятного воздействия на окружающую среду нефтяной шлам нуждается в эффективной утилизации и переработке.

- разработаны различные технологии извлечения нефти из нефтешламов и их утилизации, некоторые из них были применены в промышленных масштабах. Выбор технологий разрушения нефтяного шлама зависит от характеристик нефтяного шлама, мощности обработки, затрат, требований регулирования утилизации и временных ограничений.

Выводы по патентным исследованиям: Наиболее эффективными и экономически оправданными способами обработки ПЗС с целью увеличения нефтеотдачи и разрушения нефтяных шламов и аномально стойких водонефтяных эмульсий можно отнести термогазохимические методы обработки с применением энергоаккумулирующих веществ.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации

Исследование активированных сплавов алюминия, углеводородов, пластовых вод и механических примесей проводилось современными физико-химическими методами: ИК- спектроскопии, СЭМ, ТГ/ДСК, рентгенофлуоресцентным, рентгенофазовым анализом.

Моделирование условий максимально приближенных к пластовым на установке PLS - 200 с гидростатическим кернодержателем на природных ядрах при проведении ТГХО. Конструирование укрупненной лабораторной установки для разрушения нефтяных шламов.

Результаты исследования подтверждены использованием современного оборудования, имеющих класс точности 0,25-0,5, и методов анализа, осуществляемых по ГОСТ, а также воспроизводимостью результатов исследований.

Актуальность темы

Основная доля нефтяных месторождений Казахстана находятся на поздней стадии разработки, которая характеризуется снижением темпа добычи,

высокой обводненностью, ухудшением фильтрационных характеристик пласта и физико-химических свойств добываемой нефти. Постепенно происходит снижение газового фактора и увеличение доли тяжелых углеводородов в составе скважинной продукции. Одной из основных причин снижения дебита скважины является закупоривание нефтеносных каналов пласта и ПЗС асфальтосмолопарафиновыми отложениями.

В настоящее время во всем мире активно ведутся разработки технологий МУН эффективность которых достигает 25-40%. Известные на данный момент технологии обработки ПЗС не всегда эффективны и требуют значительных капитальных затрат и простоя скважины на длительное время.

Наибольшее распространение в практике нефтедобычи получила закачка воды и водных растворов химических реагентов. В настоящее время в связи с повышением внимания к извлечению остаточной нефти наблюдается интерес к методам увеличения нефтеотдачи применяемые на месторождениях поздней стадии разработки. В связи с этим исследования, направленные на разработку безопасной и эффективной технологии повышения нефтеотдачи приобретают особую актуальность.

В связи с вышеизложенным, необходимо разработать реагенты и композиции комплексного действия, которые способны решить перечисленные проблемы.

Новизна темы диссертации:

Впервые разработана тема по применению активированных сплавов алюминия для термогазохимического воздействия на ПЗС для очистки скважины от АСПО и как следствие для увеличения нефтеотдачи пласта и разрушения нефтяных шламов с применением композиционных составов на основе активированных сплавов алюминия;

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами

Данная исследовательская работа является логическим продолжением работ академиков Д.В. Сокольского, Р.Г. Сармурзиной по решению проблемы модификации металлов с целью направленного влияния на их химические, физико-химические и физико-механические свойства в том числе создание нового класса энергоаккумулирующих веществ, которые при взаимодействии с водой выделяют водород с высокими скоростями.

Также данная диссертация была выполнена согласно научно-технической программе и хозяйственных договоров:

ПЦФ 2018-2020/BR05236302 «Научно-техническое обоснование инноваций химического кластера в области создания новых материалов и технологий для повышения эффективности и экологической устойчивости промышленного производства», Договор № 259 от 28.03.2018 г.

«Услуги по разработке комплексной экологически безопасной технологии утилизации промышленных отходов нефтепереработки ТОО "АНПЗ", деметаллизации и очистки от серы тяжелых нефтей и нефтепродуктов с использованием водородной энергетики ЭАВ нового поколения» Договор №359-18 от 19 апреля 2018г. (Хоз.договор)

«Разработка способа химического разрушения донных отложений в

мазутных резервуарах ТОО «ПНХЗ»» Договор №15146.06 от 30 марта 2017 г. (Хоз.договор)

«Услуги по определению возможности применения способов удаления АСПО нефти в прудах дополнительного отстоя ТОО «АНПЗ»». Договор №943-17 от августа 2017 г. (Хоз.договор)

«Проведение экспериментальных лабораторных исследований и опытных промышленных испытаний метода термохимического воздействия активированными сплавами на объектах нефтедобычи АО «Эмбаунайгаз»». Договор №888-105 от 20.07.2015 г. (Хоз.договор)

Цели и задачи исследований, их место в выполнении диссертации в целом

Целью работы является создание эффективного, экологически безопасного термогазохимического комплексного способа обработки призабойной зоны скважины, обеспечивающего очистку ПЗП от АСПО в разнообразных геолого-технических условиях, а также разрушения аномально стойких водонефтяных эмульсий и нефтяных шламов с максимальным извлечением нефти композиционными составами на основе активированных сплавов алюминия.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- разработка технологии применения гидрореагирующих составов на основе активированных сплавов алюминия для термогазохимического воздействия на призабойную зону скважины;

- моделирование процесса термогазохимической обработки пластовых флюидов в лабораторных условиях;

- проведение опытно-промысловых испытаний и оценка эффективности термогазохимического воздействия ГРС на скважинах – кандидатах;

- разработка безопасной, высокоэффективной экологически чистой технологии утилизации аномально стойких водонефтяных эмульсий и нефтешламов, основанной на термогазохимическом воздействии сплава активированного алюминия на изучаемые объекты;

- изучение свойств нефти с применением современных физико-химических методов до и после термогазохимической обработки.

Объектами исследования являются сплавы алюминия, активированные металлами-активаторами: индием, галлием, оловом, сплавами Розе и Вуда. Композиционные составы для проведения ТГХО для очистки ПЗС и разрушения нефтяных шламов.

Предметом исследования являются процессы производства активированных сплавов алюминия, очистки ПЗС от АСПО, разрушения аномально стойких водонефтяных эмульсий и нефтяных шламов, а также очистки и водоподготовки пластовых вод с применением разработанных композиционных составов в условиях проведения термогазохимической обработки.

Положения, выносимые на защиту

- Разработка нового термогазохимического способа обработки ПЗС с целью повышения нефтеотдачи с использованием реагентов на основе

активированных сплавов алюминия;

- Разработка термогазохимического метода разрушения нефтяных шламов композиционными составами на основе активированных сплавов алюминия;

- Влияние атомарного водорода на высокомолекулярные углеводороды в составе нефти после проведения ТГХО и разрушения нефтешламов.

1 Обзор и анализ литературных и патентных источников

1.1 Анализ методов увеличения нефтеотдачи путем обработки призабойной зоны пласта

Во всем мире каждый год увеличивается спрос на энергию, чтобы поддерживать растущую промышленность во время четвертой промышленной революции. Основная часть потребности в энергии обеспечивается энергией ископаемых, особенно нефтью. Таким образом, для удовлетворения мирового спроса на энергию необходимо увеличить добычу нефти в мировом масштабе. Эта цель достижима путем разработки новых нефтяных месторождений или повышением эффективности извлечения действующего производства путем применения методов увеличения нефтеотдачи (МУН). МУН применяются для поддержания высокого уровня добычи нефти, после истощения природной энергии пластов. Природная энергия нефтяных пластов обычно позволяет извлечь лишь треть запасов нефтяного месторождения, обычно две трети нефти остаются в пласте и оказываются в ловушке поровых структур коллектора из-за взаимодействия пород и флюидов. Захваченная нефть может быть мобилизована и извлечена, если взаимодействие пород и флюидов изменяется в благоприятное состояние. Благоприятное состояние может быть достигнуто путем внедрения МУН, которые способствуют изменению смачиваемости породы, ослаблению капиллярных сил, снижению вязкости нефти и т.д. Каждый МУН включает по меньшей мере одну подвижную фазу, которая может содержать несколько компонентов [5].

Разработка нефтяных месторождений состоит из основных трех этапов. Это первичные, вторичные и третичные методы добычи нефти.

Первичные этапы разработки месторождений используют природную энергию пластов. Источником природной энергии могут быть различные силы в зависимости от характеристик пласта. Источниками такой энергии могут быть упругость пласта и жидкости, растворенного газа, законтурных вод, газовой шапки, а также потенциальная энергия гравитационных сил. На практике при разработке месторождений на естественном режиме объем нефтеотдачи варьируется от 5% до 15%.

На втором этапе реализуются методы поддержания пластового давления путем закачки воды (заводнение), которые обеспечивают нефтеотдачу на уровне от 20 до 60%.

На третьем этапе разработки месторождений КИН месторождений достигает 35-75% [6].

Существуют множество способов обработки призабойной зоны скважины с целью увеличения нефтеотдачи пласта.

По принципу воздействия на нефтеносные пласты, основными технологиями увеличения нефтеотдачи являются тепловые, газовые и химические [7-9].

1.1.1 Химические методы увеличения нефтеотдачи

Химические методы увеличения нефтеотдачи основаны на закачке растворов химических реагентов в пласт.

1.1.1.1 Солянокислотная обработка призабойной зоны скважины

Кислотная обработка – это метод увеличения проницаемости призабойной зоны скважины путем растворения составных частиц породы пласта, а также инородных частиц, которыми загрязнены породы. На эффективность СКО влияет немало факторов, среди которых основными являются: химико-минералогический состав породы, свойства жидкости, насыщающей породу, пластовые температуры и давление, объем и концентрация кислотного раствора, время реагирования кислоты с породой [10]. Однако, авторы работы [11] выявили, что эффективность солянокислотной обработки ПЗП не превышает 30%.

1.1.1.2 Обработка призабойной зоны скважины жидкой углекислотой

Технология обработки ПЗП путем закачивания в пласт сжиженной двуокиси углерода, способствует увеличению мобильности нефти в пласте за счет ее растворения в нефти и снижения ее вязкости.

Жидкая углекислота переходит в газовую фазу непосредственно в пласте, что также увеличивает скорость потока пластовых флюидов. Вместе с тем, углекислота частично растворяясь в пластовой воде, дает слабый раствор угольной кислоты, которая способствует растворению кальциевых и магниевых отложений в порах коллектора.

Обработка ПЗП сжиженным диоксидом углерода широко используется в США, где имеются природные источники и трубопровод для транспортировки диоксида углерода, данная обработка считается рентабельной даже при цене на нефть 20\$ за баррель [13,14]. На месторождениях РФ вышеуказанный метод увеличения нефтеотдачи применялся в период с 1970 по 1985 гг.: обработано 173 скважины, успешность процесса составила 37,8% [12], что является неэффективным для промышленности.

1.1.1.3 Композиции ПАВ для увеличения нефтеотдачи продуктивного пласта

В ходе развития физико-химических методов увеличения нефтеотдачи отчётливо прослеживается тенденция наделять нефтевытесняющий флюид элементами саморегулирования, позволяющими ему длительное время сохранять свои функции в пласте [15].

Подбор композиций ПАВ необходимо проводить с учётом термодинамических и кинетических параметров системы нефть—порода — водная фаза, влияющих на вытеснение нефти из пористой среды. В работе [15] предложено использовать щелочные буферные системы с максимумом буферной ёмкости в интервале 9,0–10,5 ед. рН для обеспечения отрицательной обратной связи в нефтевытесняющих композициях, позволяющей им сохранять, саморегулировать комплекс коллоидно-химических свойств, оптимальный для целей нефтевытеснения [16, 17].

Метод повышения нефтеотдачи с применением водных растворов ПАВ в 70-е годы испытывался на ряде месторождений страны (Арлан, Самотлор и др.). Однако технологическая эффективность этого метода однозначно не доказана. Это в значительной мере обусловлено следующими недостатками метода: большой адсорбцией ПАВ из водного раствора на поверхности породы, необходимостью закачки в связи с этим очень больших объёмов раствора. Поэтому в настоящее время растворы ПАВ применяют в основном для обработки призабойных зон нагнетательных скважин для увеличения их приёмистости [18].

1.1.2 Газовые методы

Газовые методы - удобные и недорогие способы улучшения продуктивности нефтяных месторождений, основаны на закачке воздуха, углеводородов или газов в пласт для вытеснения и разжижения нефти. Основным преимуществом способа является быстрый результат при всей его дешевизне.

Закачку газа, сжиженного нефтяного газа, азота и углекислого газа проводят для поддержания пластового давления в скважине, а также увеличения нефтевытеснения углеводородов из пласта. Компания 'Shell' применяет двуокись углерода (в виде чистого газа, газовой пены или смеси на его основе) для вытеснения нефти из коллектора с растворенным в ней загрязняющим газом. Основными преимуществами метода являются легкая транспортировка газа, а также использование газа побочных продуктов производства и попутный газ, который может быть закачен обратно в пласт для увеличения нефтеотдачи [19].

1.1.3 Тепловые методы увеличения нефтеотдачи

Тепловые методы основаны на внесении тепла в пласт, тем самым снижая вязкость нефти. В работе [20] представлен обзор применяемых термических методов увеличения нефтеотдачи, в качестве которых широкое использование нашли стимуляция циклического пара, инъекция горячей воды, горения на месте, горячая вода и пар. Другие термические МУН - это применение неводных методов, поставка тепловой энергии включая электрическое отопление и электромагнитное нагревание. Неводные методы редко применимы в силу технических ограничений и экологических проблем.

1.1.3.1 Термокислотная обработка скважины

Термические методы увеличения нефтеотдачи подразумевают собой применение тепловой энергии для прогрева продуктивного пласта. Температура пласта должна повыситься существенно чтобы добиться значительного уменьшения вязкости нефти, с помощью которой можно увеличить эффект мобильности нефти. В процессе обработки повышается смачиваемость породы и увеличивается возможность наиболее полного извлечения нефти из пласта.

Отложившиеся в призабойной зоне скважины парафины, смолы и асфальтены препятствуют взаимодействию кислоты с породой. Для расплавления этих отложений применяют термокислотный метод. Используют вещества, которые вступая во взаимодействие с кислотой выделяют тепло (например, магний - Mg):



При растворении 1 кг магния выделяется 19 МДж теплоты, кислота при взаимодействии полностью нейтрализуется. При термокислотной обработке соляная кислота через насосно-компрессорные трубы попадает в наконечник, спущенный в трубы на насосных штангах, реагирует с магнием и в нагретом виде через фильтр поступает на стенки скважины и призабойную зону скважины.

1.1.3.2 Процессы ввода горячей жидкости

Увеличение нефтеотдачи пласта путем ввода горячей жидкости включает ввод горячей жидкости в коллектор для облегчения нефти. Тепловая энергия приводит к снижению высокой вязкости и тепловому расширению нефти в резервуаре. Авторами работ [21-24] выявлено, что наиболее рентабельным и распространенным методом в этой технологии является инъекционный пар. Процессы впрыска пара включают в себя три метода: циклическое стимулирование пара, паровой и паросиловой гравитационный дренаж [20], однако данный метод требует большего количества пара.

Приоритетность тепловых методов с точки зрения масштабов внедрения и добычи нефти, прослеживается с самого начала появления официальных

статистических данных о внедрении методов увеличения нефтеотдачи (МУН) и объясняется отсутствием возможности ввода в разработку месторождений высоковязких углеводородов с использованием других методов воздействия, которые применяются для добычи лёгких углеводородов [25]. Прежде всего, это связано с высокой плотностью тяжёлой нефти (более $0,921 \text{ г/см}^3$). По некоторым данным, в настоящий момент высоковязкие нефти открыты примерно на 300 месторождениях мира. Их основная часть сконцентрирована на территории Канады и Венесуэлы. В России тяжёлая нефть больше всего распространена в Пермской области, республиках Татарстан и Башкортостан. Эти месторождения определяют перспективу развития термических методов добычи нефти.

Анализ литературных данных по проблеме МУН позволяет сделать вывод, что наилучшие результаты увеличения нефтеотдачи пластов достигаются при применении комбинированных методов, которые способствуют интенсификации дебита скважины при разработке различных залежей углеводородов.

1.2 Нефтяные шламы и методы их утилизации

Нефтяные шламы являются одним из самых значимых твердых отходов производимых нефтяной промышленностью и представляют сложные водонефтяные эмульсии, содержащие в своем составе различные углеводородные компоненты, воду, тяжелые металлы и механические примеси. Ввиду экологической опасности данных отложений, а также постоянно увеличивающихся объемов, интерес к эффективной обработке нефтяных шламов неуклонно возрастает.

Значительное количество нефтяных шламов производится в процессе добычи, подготовки, транспортировки и переработки нефти [26,27]

Они накапливаются на дне РВС и собираются в отдельные резервуары для дальнейшей утилизации [28]. Также огромное количество нефтешламов образуются в процессе переработки нефти на НПЗ. Согласно исследованиям на каждом НПЗ в США в год в среднем образуется 30000 т нефтешлама [29]. Общее количество производимого нефтешлама в Китае составляет 3 млн т ежегодно [30].

В целом нефтешлам представляет собой аномально стойкую водонефтяную эмульсию типа «вода в масле», которая содержит нефть, воду, мех. примеси и тяжелые металлы [31]. Стабилизирующей оболочкой, которая предотвращает коалесценцию капель воды друг с другом, служат смолы, асфальтены, нефтерастворимые органические кислоты [32, 33]. Значение рН нефтешламовобычно находится в диапазоне от 6,5 до 7,5. Химический состав варьируется в зависимости от исходной товарной нефти, технологической схемы переработки, оборудования и реагентов, которые использовались в процессе переработки. К примеру нефтяная фаза в шламе может варьироваться от 5% до 86% по массе, но в основном от 15 до 50%, содержание воды и механических примесей в диапазоне 30-85% и 5-46% соответственно[34].

За последние годы было разработано множество методов обработки нефтяных шламов, такие как окисление, отверждение/стабилизация, экстрагирование растворителем, ультразвуковая обработка, фотокатализ, пиролиз, биодеградация и др. [35-38]. Но ввиду сложной структуры нефтяных шламов, лишь некоторые из перечисленных методов могут соответствовать жестким требованиям охраны окружающей среды и низким затратам на обработку. Таким образом, поиск новых путей и методов разрушения нефтяных шламов является актуальной.

На основании обзора периодической литературы выявлено, что наиболее перспективными направлениями в подборе методов утилизации нефтешламов являются извлечение нефтяной составляющей и тяжелых металлов.

1.2.1 Тяжелые металлы в нефтяных шламах

Известно [39], что металлы обычно присутствуют в нефти и их отходах в виде термически стабильных и маслорастворимых металлоорганических комплексов. С одной стороны, существование тяжелых металлов является одной из проблем, препятствующих рециркуляции нефтесодержащих осадков в качестве топлива, поскольку тяжелые металлы могут вызвать отравление и загрязнение катализаторов, используемых для термического крекинга тяжелых фракций нефти [40]. Некоторые металлы, такие как ванадий и никель вместе с натрием в извлеченной нефти, также могут вызывать коррозию в нефтеперерабатывающих установках [41]. С другой стороны, сжигание нефтяного шлама может служить источником энергии, которая может быть использована для нужд производства, но продукты сжигания, такие как зола осадка и зольная пыль, обогащаются тяжелыми металлами, может привести к дальнейшим экологическим проблемам [42]. Во время процесса биообработки загрязненной нефтяным шламом почвы, тяжелые металлы могут влиять на микроорганизмы, изменяя их морфологию, рост и метаболизм [43]. Поскольку виды тяжелых металлов и концентрация в различном нефтяном шламе различаются, но тяжелые металлы с высокой концентрацией являются токсичными [44]. Более того, совместное существование углеводородов и тяжелых металлов в загрязненных почвах может привести к значительно более сложной экологической проблеме. Установлено [45], что воздействие нефтяного шлама, состоящих из углеводородов и тяжелых металлов, более токсично чем, состоящих только из углеводородов.

В целом, мало внимания уделялось обработке тяжелых металлов в нефтяных шламах и побочных продуктах их обработки, хотя имеется множество методов. Для побочных продуктов сжигания нефтешлама, таких как зола и зольная пыль, можно использовать технологию стабилизации и затвердевания для предотвращения попадания тяжелых металлов в атмосферу [46]. Для нефтешлама, содержащего относительно высокие концентрации ценных тяжелых металлов, таких как ванадий и никель, привлекательными являются технологии извлечения металлов экстракцией [47]. Авторы [48] для извлечения ванадия из золы нефтешлама применили серную кислоту, а для очистки извлеченного ванадия использовали эмульсионную жидкую мембрану.

Их результаты показали, что более 65% ванадия в золе нефтешлама можно выделить путем экстракции серной кислотой.

Авторы работе [41] предлагают для эффективного удаления водорастворимых солей металлов в шламе комбинированный метод экстракции этилацетатом и центрифугирования. Этилацетат способствует выделению маслорастворимых металлов из тяжелых остаточных фракций. Экстракцией этилацетатом в смеси с серной кислотой удастся достичь степени извлечения ванадия до 82% и никеля до 88%. Однако, добавление кислоты может вызвать дополнительные экологические проблемы.

Авторами работы [40] показано, что комбинированный метод экстракции растворителем (ацетон) с обработкой ионно-обменной мембраной для удаления тяжелых металлов из нефтяного шлама является довольно эффективной: кадмий, цинк, никель, железо и медь удаляются на(%) 99, 96, 94, 92 и 89 соответственно. Извлечение нефти позволяет значительно уменьшить объем отходов нефтешлама для утилизации твердых остатков нефтешлама. Твердые остатки содержат более стабильные и токсичные компоненты (тяжелые металлы), которые увеличивают сложность дальнейшей их утилизации. Тяжелые металлы в нефтяном шламе могут накапливаться до опасного уровня концентрации во время обработки, что приводит к опасному воздействию на окружающую среду и здоровье человека. Поэтому изучение вопроса по изменению концентрации тяжелых металлов при обработке нефтешлама заслуживает пристального внимания, а также разработке новых доступных технологий извлечения тяжелых металлов при обработке нефтяного шлама.

1.2.2 Извлечение нефти из нефтешлама

Переработка с целью извлечения нефти является наиболее перспективной с экологической и экономической точки зрения, так как позволяет извлечь ценное сырье из отходов для повторной переработки. Известно [49], что обработка нефтешлама считается выгодной при высоком содержании нефти (> 50%) и относительно низком механических примесей (< 30%). Извлечение нефти из нефтешлама считается оправданной при содержании ниже 10%.

1.2.2.1 Извлечение нефти с помощью растворителей

Растворители широко используются для извлечения труднолетучих и тяжелых углеводородов из нефтешлама. Они растворяются в нефтешламах в определенных соотношениях для обеспечения полного растворения углеводородов, в то время как вода и механические примеси не растворяются и отделяются в отдельную фазу. Смесь углеводородов направляется в ректификационную колонну для разделения растворителя от нефти [50].

Суть извлечения нефти при помощи растворителей заключается в том, что нефтешлам разбавляется растворителем. Верхняя часть с выделенными нефтепродуктами, растворенными в органическом растворителе извлекается, и направляется на ректификационную колонну для отгонки растворителя. Растворитель отбирается с верха ректификационной колонны и обратно

направляется на рецикл. Оставшаяся на дне тяжелые компоненты нефтешлама направляются на вторую дистилляционную колонну для отделения оставшегося растворителя, в то время как механические примеси могут быть подвергнуты дополнительной обработке. Производительность обработки нефтешлама растворителем можно регулировать несколькими параметрами: температурой, давлением, соотношением растворителя к нефтешламу, перемешиванием и подбором растворителя.

Авторы [51] используют скипидар в качестве растворителя для извлечения нефти. Также были использованы метилэтилкетон и сжиженный нефтяной газ. Наибольшая степень извлечения нефти при соотношении шлам:растворитель 1:4 достигается 39% и 32% для метилэтилкетона и сжиженного нефтяного газа соответственно. Исследователями показано, что при использовании метилэтилкетона в извлеченной нефти содержание смол и асфальтенов уменьшается, однако понижения серы не отмечается.

Авторы [52, 53] отмечают высокую степень извлечения нефти при использовании толуола (75,94%) в сравнении с лигроином, керосиновой фракцией, н-гептаном, дихлорметаном, дихлорэтаном и диэтиловым эфиром.

Известно [54], что циклические растворители (нафтены, ароматические) хорошо растворяют нефтешлам с большим содержанием асфальтенов, а растворители алканового ряда хорошо растворяют нефтешлам парафинового типа. Показано [55], что при извлечении нефтешлама с использованием органических растворителей, в основном извлекаются компоненты с содержанием углерода C_9 до C_{25} .

В целом, данный метод характеризуют как простой и эффективный для разрушения нефтешлама: относительно быстрая обработка и возможность перерабатывать большие объемы нефтешлама. Основным недостатком является большой расход органического растворителя, который вызывает большие капитальные и энергетические затраты и создает экологическую угрозу.

1.2.2.2 Извлечение нефти методом центрифугирования

Центрифугирование широко применяют в промышленности для разделения нефтяных шламов с использованием специально предназначенных высокоскоростных ротационных устройств, создающих центробежную силу для разделения компонентов с различной плотностью (вода, нефть, механические примеси). Для увеличения производительности центрифугирования и снижения энергопотребления, снижают вязкость исходной смеси путем разбавления органическим растворителем, обработкой специальными ПАВ, комбинируя с обработкой горячим паром либо предварительным подогревом нефтешлама. Авторами установлено [56], что небольшие добавки соли ($CaCl_2$ при концентрации 0,01-0,5 моль/л) в качестве коагулянта, способствуют улучшению сепарации, с достижением эффективности разделения 92-96%.

К основным преимуществам центрифугирования можно отнести экологическую безопасность и высокую эффективность. Однако оборудование и ежегодное обслуживание центрифуг вызывает огромные капитальные и

энергетические затраты для создания достаточно эффективной центробежной силы и ограничения в объемах обработки нефтешлама.

1.2.2.3 Применение ПАВ для разрушения нефтешламов

Использование ПАВ для разрушения нефтешламов это рентабельный и относительно быстрый способ, который имеет потенциал для обработки нефтешлама в больших объемах. В исследованиях [57-60] показана возможность применения в качестве химических ПАВ для разрушения аномально стойких водонефтяных эмульсий натрий додецил сульфата, Corexit 9527, Triton X-100, Tween 80 и Afonic 1412-7. Авторы [61] для разрушения эмульсии нефтяных шламов использовали этоксилаты нонилфенола с выходом воды более 80%.

1.2.2.4 Обработка нефтешлама методом вымораживания и оттаивания

В работах [62-64] с целью обезвоживания нефтешламов в регионах с холодными климатическими условиями применяют вымораживание. Авторами рассматривается два метода разрушения нефтешлама. Согласно первого метода происходит вымораживание водной, затем нефтяной фазы в водонефтяных эмульсиях. Увеличение объемов замерзших капель воды ведут к их коалесценции и создают внутреннюю перегруппировку эмульсии, нефтяная фаза постепенно вымораживается с понижением температуры. В ходе оттаивания, нефтяная фаза отделяется от водной и образуются две отдельные фазы водная и нефтяная за счет сил гравитации.

По второму методу сначала происходит застывание нефтяной фазы, образуя клетки для капсулирования капель воды в процессе замораживания. Капли с понижением температуры постепенно замерзают, с увеличением их объема разрушаются клетки нефтяной фазы, образуя мелкие трещины для проникновения незамерзших капель воды и контактировать с друг- другом, создавая большую сеть микроканалов и трещин. В ходе растаивания, образованная сеть плавится вместе с каплями воды и приводит к инверсии фаз, такая нестабильная водо-нефтяная смесь может быть разделена за счет сил гравитации.

Учеными установлено [65], что методом вымораживания и оттаивания в эмульсиях типа нефть в воде отделяется лишь 50% нефти, что является неэффективным.

1.2.2.5 Пиролиз нефтяных шламов

Известно, что пиролиз - термическая деструкция органических веществ при повышенных температурах (500-900°C) в инертной среде, в результате которого образуются легкие углеводороды и твердый продукт называемый «саке» (кек)[66]. В зависимости от условий процесса целевым продуктом пиролиза могут быть газ, жидкие углеводороды или твердый кек.

По мнению авторов [67], выход нефти растет при увеличении температуры пиролиза с достижением максимального извлечения нефти при 525°C, выше указанной температуры выход нефти уменьшается в силу

термической деструкции нефти в жидкие и газообразные продукты. Авторами работы [35] отмечают, что около 80% органической части нефтешлама можно извлечь с помощью пиролиза, с максимальным значением выхода углеводородов в температурном интервале 327-450°C. Авторы [68] в своих работах извлекают нефть с выходом 70-84% из нефтешлама в реакторе с псевдооживленным слоем в диапазоне температур 460 – 650°C .

В работе [69] пиролизом нефтешлама при температуре 440°C достигается выход жидких углеводородов до 51,6 %масс., которые по характеристикам соответствуют дизельной фракции.

Пиролиз имеет свои преимущества при производстве жидких продуктов, однако извлеченная нефть характеризуется низким качеством[70, 71].

1.2.2.6 Микроволновая обработка нефтешламов

Микроволновая энергия проникает непосредственно в материал через молекулярное взаимодействие с электромагнитным полем, и способствует быстрому разогреву с улучшенным нагревающим эффектом в сравнении с традиционными видами тепла [72]. Быстрый эффект разогрева приводит к уменьшению вязкости нефтяной фазы в нефтешламе, тем самым способствуя осаждению капель воды в отдельную фазу и разрушению высокомолекулярных углеводородов в низкомолекулярные. Известно, что материалы с высокой диэлектрической проницаемостью проводят микроволновую энергию с низкой абсорбцией энергии, а материалы с низкой диэлектрической проницаемостью микроволновая энергия абсорбируются в зависимости от силы электрического поля и фактора диэлектрической проницаемости. При использовании микроволн для обработки смеси веществ с различными диэлектрическими характеристиками осуществляют селективный разогрев целевых компонентов[73]. Для нефтяных шламов, которые представляют собой сложные водо-нефтяные эмульсии, водная фаза имеет относительно низкую диэлектрическую проницаемость, соответственно она будет абсорбировать больше микроволновой энергии, чем нефть. Такое поглощение энергии будет приводить к увеличению объема капель воды, тем самым вызывая сужение межфазной пленки, которое будет способствовать разделению водо-нефтяной эмульсии. В работе [74] приведены результаты по полевым испытаниям микроволнового облучения 188 баррелей водонефтяной эмульсии хранившейся в резервуаре, после обработки нефтешлама. Извлечено 146 баррелей нефти и 42 баррелей воды, которая значительно лучше чем при использовании традиционных методов разогрева.

Производительность микроволновой обработки зависит от множества факторов, таких как сила микроволн, продолжительность обработки, добавка ПАВ, рН, соли и других характеристик нефтешламов такие как соотношение воды и нефти [75]. В целом, по сравнению с другими методами разогрева, микроволновое воздействие может очень быстро увеличить энергию молекул внутри резервуара, однако применение микроволновой обработки нефтяных шламов в промышленности ограничивается необходимостью специфического

дорогостоящего оборудования и возможными большими затратами на обслуживание.

1.2.2.7 Электрокинетический метод разрушения нефтешламов

Известно, что нефтяной шлам представляет собой эмульсию типа вода в нефти, стабилизированную несколькими видами природных эмульгаторов, таких как асфальтены, смолы, органические кислоты и мелкодисперсные твердые вещества, которые адсорбируются на поверхности капель воды и выступают в качестве барьера для предотвращения коалесценции капель [76].

Разделение нефтешлама на водную, нефтяную и твердую фазы электрокинетическим методом состоит из трех основных стадий [77,78]:

1 Коллоидные агрегаты нефтяного шлама разрушаются под воздействием электрического поля, приводящего к перемещению коллоидных частиц нефтешлама, твердой фазы в сторону анода в результате электрофореза и движения отделенной жидкой фазы (воды и нефти) в направлении катода в результате электроосмоса [78].

Разделение коллоидных частиц из эмульсии может устранить такой барьер и ускорить слияние капель воды в непрерывной нефтяной фазе.

2 Электрокоагуляция разделенной твердой фазы происходит вблизи анодной области, что приводит к увеличению концентрации твердой фазы и осадков.

3 Разделенная жидкая фаза (вода и нефть без коллоидных частиц и мелких твердых веществ) создают нестабильную вторичную эмульсию типа масло-в-воде, которую можно постепенно электрокоалесцировать вблизи области катода путем зарядки и агломерации капель, образуя, таким образом, две отдельные фазы, водную и нефтяную [79].

На эффективность электрокинетической обработки могут влиять несколько факторов, таких как электрическое сопротивление, pH, электрический потенциал и расстояние между электродами. Этот процесс улучшают путем использования ПАВ или реагентов для увеличения скорости удаления загрязняющих веществ на электродах [80].

В работе [81] для обработки нефтешлама применили электрокинетический процесс и выявлено, что этот процесс может уменьшить количество воды почти на 63% и извлечение легких углеводородов примерно на 43%. Сочетание электрокинетической обработки с поверхностно-активными веществами позволяет извлекать до 50% легких углеводородов.

Авторы работы [78] показали, что при расстоянии между электродами 4 см и электрическом потенциале 30В эффективность удаления воды достигает 56,3%, а содержание твердых веществ в области анода увеличивается от 5 до 14,1%.

Таким образом, применение электрокинетического процесса для извлечения нефти из нефтешлама требует меньше энергии, чем другие способы извлечения нефти, такие как центрифугирование и пиролиз. Тем не менее, большинство электрокинетических исследований на нефтешламах проведены лишь в лабораторных условиях, а производительность и затраты в больших

масштабах еще требуют дальнейшего изучения и использования резервуаров для хранения нефтяных шламов в качестве электрокинетической ячейки для обработки может значительно снизить стоимость процесса.

1.2.2.8 Ультразвуковая обработка нефтешлама

Для удаления адсорбированных материалов из твердых частиц, отделения твердого вещества/жидкости в суспензиях с высоким содержанием твердой фазы и снижения стабильности эмульсии типа вода в нефти предлагают применять ультразвуковое облучение [82].

Ультразвуковая волна распространяется в обрабатываемой среде нефтешлама, генерируя сжатие и растягивание. Цикл сжатия оказывает положительное давление на среду, сжимая молекулы вместе. Цикл растягивания оказывает отрицательное давление, вытягивая молекулы друг от друга. Из-за такого отрицательного давления могут генерироваться микропузырьки, которые могут расти до неустойчивого размера. Достигнув неустойчивого размера микропузырьки взрываются и создают ударные волны, что приводит к очень высокой температуре и давлению в течение нескольких микросекунд [83]. Такое явление кавитации может повысить температуру эмульсионной системы, уменьшить ее вязкость, увеличить массоперенос жидкой фазы и приводит к дестабилизации эмульсии типа вода в нефти [84]. Показано [85], что под влиянием ультразвукового воздействия в эмульсии мелкие капли двигаются быстрее, чем крупные, что увеличивает частоту их столкновений с образованием агрегатов и коалесценции капель, способствуя разделению на водную и нефтяную фазы.

Ультразвуковое воздействие может не только очищать поверхность твердых частиц, но и проникает в различные области многофазной системы, которые недоступны при использовании других методов разделения [86]. Этот механизм называется ультразвуковым выщелачиванием, которое позволяет использовать растворители или выщелачивающие реагенты, более легко проникающие внутрь пор твердых тел и увеличивать массоперенос примесей через матрицу твердых частиц.

Эффективность извлечения нефти из нефтяного шлама с использованием ультразвуковой обработки может зависеть от множества факторов, таких как ультразвуковая частота, мощность и интенсивность ультразвука, содержание воды в эмульсии, температура, продолжительность ультразвуковой обработки, размер твердых частиц, исходное содержание нефти, соленость и присутствие ПАВ [87].

Для отделения органических компонентов от поверхности твердых частиц в нефтешламе применена ультразвуковая кавитация с частотой 28 кГц в ультразвуковом очистительном резервуаре, общая степень извлечения нефти достигает 55,6%. Отмечается, что оптимальными параметрами являются температура 40 °С, акустическое давление 0,10 МПа и мощность ультразвука 28 кГц соответственно. Слишком высокая или слишком низкая мощность ультразвуковой энергии может препятствовать процессу извлечения нефти, поскольку высокая ультразвуковая подача энергии может предотвратить

слияние нефтяных капелек, а низкая мощность ультразвуковой энергии, затрудняет отсоединение нефти от твердых частиц.

В исследованиях [88] достигнута степень извлечения нефти 80% в через 10 минут ультразвуковой обработки с использованием ультразвуковой зондовой системы с частотой 20 кГц при мощности 66 Вт.

В работе [89] высокая степень извлечения нефти (выше 95%), получена при оптимальных параметрах ультразвуковой обработки: частота- 28 кГц, продолжительность- 15 мин, мощность- 400 Вт и температуре 60°C соответственно.

Таким образом, благодаря воздействию ультразвуковых колебаний можно обрабатывать нефтяной шлам в течение относительного короткого времени. Несмотря на высокую эффективность извлечения нефти и отсутствия вторичного загрязнения, применение ультразвукового облучения для извлечения нефти из нефтешлама в промышленных условиях встречается крайне редко. Наиболее часто используемой лабораторной ультразвуковой системой является ультразвуковая зондовая система, которая может быть эффективна только при обработке небольшого объема нефтешлама.

Для обработки большого объема нефтешлама необходимо использование большого ультразвукового очистительного резервуара, но его характеристики обработки нефтешлама могут быть снижены из-за низкой интенсивности ультразвука [90]. Вместе с тем, высокая стоимость оборудования и технического обслуживания препятствуют промышленному применению этой технологии.

1.2.2.9 Пенная флотация как метод утилизации нефтешлама

Пенная флотация представляет собой операцию на основе поверхностной химии для отделения мелких твердых частиц от водной суспензии и включает захват нефтяных капелек или мелких твердых частиц воздушными пузырьками в водной суспензии с последующей их левитацией и накоплением в пене [91].

Пенная флотация успешно использовалась для очистки нефтесодержащих сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, а также утилизации нефтешлама с низкой вязкостью.

Согласно данной технологии нефтешлам смешивают с заданным количеством воды для образования шламовой суспензии. Впрыскиванием воздуха создают мелкие пузырьки, которые приближаются к нефтяным каплям в суспензионной смеси, а водная пленка между маслом и воздушным пузырьком может истончаться, чтобы достичь критической толщины, вызывая разрыв пленки воды и перехода нефти в пузырьки воздуха. Образованный конгломерат нефтяных капель с пузырьками воздуха может быстро подняться до верхней части смеси вода / нефть, а накопленную нефть можно снять и собрать для дальнейшей очистки [92].

В работе [93] использовали модифицированный процесс псевдооживленной флотации для извлечения битума из смоляного песка свыходом 86%.

На степень извлечения нефти с использованием пенной флотации оказывают влияние многие факторы, в том числе свойства нефтяного шлама (т.е. вязкость, содержание механических примесей, плотность), рН, соленость, температура, размер воздушного пузыря, наличие ПАВ и продолжительность флотации [94,95]. Выявлено, что добавление ПАВ, таких как Tween 80 или Alcorol O во время процесса пенной флотации, значительно уменьшает содержание воды в извлеченной нефти.

Степень извлечения нефти увеличивается с продолжительностью флотации, и приближается к максимуму после 12 минут обработки. Повышение температуры также способно улучшить степень извлечения нефти, поскольку снижение вязкости осадка способствовало бы разделению нефти и последующей флотации [93].

Таким образом, пенная флотация является простым и менее дорогостоящим подходом обработки нефтяного шлама. Метод обычно эффективен при обработке нефтешлама с относительно низкой вязкостью. Полученная нефть имеет относительно высокую влажность, что требует дальнейшей очистки. Следовательно, при применении пенной флотации для обработки нефтешлама в промышленных условиях, по-прежнему, существует ряд ограничений. Нефтешлам необходимо предварительно обработать, чтобы уменьшить его вязкость и удалить грубые твердые частицы. Кроме того, при пенной флотации требуется большой объем воды при обработке нефтешлама, и может возникнуть проблема очистки нефтезагрязненной сточной воды.

1.2.2.10 Сжигание низкокачественного нефтяного шлама

Сжигание - широко применяемый на крупных нефтеперерабатывающих заводах процесс полного сжигания нефтяных отходов в присутствии избыточного воздуха и вспомогательных видов топлива.

Наиболее часто используемыми установками для сжигания являются установки с вращающейся печью и сжиганием в псевдооживленном слое. В печи для сжигания вращающейся печи температура горения находится в диапазоне 980-1200 °С, а время пребывания составляет около 30 минут. В установке для сжигания в псевдооживленном слое температура горения может находиться в диапазоне 730-760 °С время пребывания достигает нескольких дней [96]. Установка для сжигания с псевдооживленным слоем особенно эффективна при обработке низкокачественного нефтешлама ввиду топливной гибкости, высокой эффективности смешивания, высокой эффективности сгорания и относительно низких выбросов загрязняющих веществ [97].

На характеристики сжигания могут влиять различные факторы, включая условия горения, время пребывания, температуру, качество исходного сырья, наличие вспомогательных видов топлива и скорость подачи нефтешлама.

Авторы [98] исследовали процесс пиролиза нефтяного шлама путем добавления вспомогательного топлива, состоящего из угольно-водной суспензии в котле с псевдооживленным слоем, и показали, что температуру горения можно стабилизировать, контролируя скорость подачи угольно-водной суспензии, эффективность сгорания достигает 92,6%, а содержание тяжелых

металлов в зольных остатках выделенных газов соответствует экологическим нормам.

В работе [99] при пиролизе нефтяной кокс-иловой суспензии, полученной путем смешения нефтешлама с нефтяной кокс-водной суспензией (PCWS) установлено, что данное топливо обладает низкой вязкостью и удовлетворительной стабильностью для сжигания, однако эффективность их сгорания, состав и характеристика выделенных газообразных продуктов и тяжелых металлов в зольных остатках не достаточно изучены.

Высокая эффективность сгорания (98-99%) достигнута авторами работы [100] при прямом сжигании в установке для сжигания с псевдооживленным слоем без вспомогательных топлив трех типов нефтяного шлама для осадка с низким содержанием воды. Для шлама с высоким содержанием воды эффективность понижается до 51%.

Таким образом, сжигание нефтешлама в специальных установках - ценный источник энергии, используемый для приведения в движение паровых турбин и в качестве источника тепла на заводах, вместе с тем, отмечается значительное сокращение объема отходов.

Сжигание нефтяных шламов практикуется в нескольких развитых странах [101], однако метод имеет ряд ограничений [102]: нефтяной шлам с высокой влажностью необходимо предварительно обработать для повышения его топливной эффективности за счет снижения избыточного содержания воды [103]; обычно требуется вспомогательное топливо для поддержания постоянной температуры горения; выделение загрязняющих веществ (например, низкомолекулярных углеводородов) сгорания и неполного сгорания может вызвать проблему загрязнения атмосферы; зольный остаток, скрубберная вода и осадок скруббера, образующиеся во время процесса сжигания, являются опасными и нуждаются в дальнейшей обработке, что в совокупности затрудняет реализацию сжигания нефтешлама в промышленности [104].

1.2.2.11 Стабилизация / затвердевание нефтешлама

Стабилизация / затвердевание представляет собой быструю и недорогую технологию обработки отходов, предназначенную для иммобилизации загрязняющих веществ путем преобразования их в менее растворимую или менее токсичную форму (т.е. стабилизацию) и инкапсулирования их созданием прочной матрицы с высокой структурной целостностью (затвердевание) [105].

Широкое применение данный метод нашел для удаления неорганических отходов [106].

Возможным методом повышения эффективности обработки методом стабилизации для органических отходов является использование связующих веществ, которые увеличивают сорбцию органических соединений, тем самым улучшая их иммобилизацию и предотвращая их пагубные последствия для гидратации связующего.

Авторы [107] предлагают комбинированное применение цемента и активированного угля при обработке ряда органических загрязнителей методом

стабилизации, однако необходимо проведение дальнейших исследований связанных с применением иных связующих и расчета эффективности использования данного метода для больших объемов нефтешлама.

1.2.2.12 Биообработка нефтяных шламов

Биологическая обработка нефтяных шламов в суспензии обладает эффектом быстрого удаления загрязняющих веществ и успешно применяется для очистки загрязненных нефтью почв [108]. Деградация под воздействием микроорганизмов способна превращать загрязняющие вещества в менее токсичные промежуточные продукты (органические кислоты и альдегиды) или конечные продукты двуокиси углерода и воды.

Биоразложение нефтешлама обычно происходит в разработанных суспензионных биореакторах, где контакт между микроорганизмами, углеводородами, питательными веществами и кислородом максимизирован. Доступны различные конструкции биореактора, такие как вращающийся барабан, оборудованный подъемниками для обеспечения внутреннего смешивания, вертикальный резервуар, оборудованный рабочим колесом для смешивания [109, 110].

Многие микроорганизмы, в основном бактерии и грибы, способны разрушать углеводороды, но нет ни одного микробного штамма, который обладает метаболической способностью разрушать все компоненты, обнаруженные в нефтешламах [111].

Авторы [112] исследовали биодegradирование нефтешлама в суспензионной фазе с концентрацией шлама в диапазоне 1,55-12,8%, и они обнаружили, что деградация углеводородов находилась в диапазоне 80-99% в течение 10-12 дней с использованием трех разных биологических микробных штаммов.

Полевые испытания Биообработки нефтяных шламов также показали многообещающие результаты. Деградация биологического шлама представляет собой быстрый и эффективный подход к утилизации нефтешлама, который может значительно обеззараживать нефтешлам в течение короткого периода обработки. Важнейшей проблемой применения этой технологии для обработки нефтяного шлама в полевых условиях является относительно высокая стоимость обработки. Суспензия нефтешлама представляет собой неоднородную и глинистую смесь, которая может вызвать проблемы с эксплуатацией, следовательно, требуют предварительной обработки. Во время процесса биологической суспензии могут образовываться летучие газообразные соединения, следовательно, может потребоваться обработка. После биологической обработки смеси также требуют обезвоживания. Все эти предварительные обработки и последующие обработки могут значительно увеличить общую стоимость. Было подсчитано, что эксплуатационные расходы на биологическую обработку нефтесодержащих отходов были выше 625 долл. США за тонну [108].

Таким образом, на основании анализа литературных данных можно сделать следующее заключение.

Образование нефтяного шлама является неизбежной проблемой нефтяной промышленности. Из-за его токсичности и неблагоприятного воздействия на окружающую среду нефтяной шлам нуждается в эффективной утилизации и переработке.

Разработаны различные технологии извлечения нефти из нефтешламов и их утилизации, некоторые из них были применены в промышленных масштабах. Выбор технологий разрушения нефтяного шлама зависит от характеристик нефтяного шлама, мощности обработки, затрат, требований регулирования утилизации и временных ограничений.

Капитальные и эксплуатационные расходы большинства разработанных технологий являются очень высокими и их применение для крупномасштабной обработки не рентабельно.

Некоторые методы, такие как центрифугирование, извлечение нефти с помощью ПАВ, вымораживание и оттаивание, пенная флотация и обработка микроорганизмами, могут быть более подходящими для обработки нефтяного шлама с высоким содержанием воды. Способы сжигания, пиролиз, стабилизация/затвердевание, требуют предварительной обработки нефтешлама для снижения содержания влаги. Другие виды обработки, такие как биоразложение, могут иметь большую применимость и низкие эксплуатационные расходы для крупномасштабной обработки, однако процесс деградации микроорганизмов может быть очень трудоемким

Выбор технологии включает в себя множество критериев, поэтому трудно оценить общую эффективность доступных технологий. Некоторые многокритериальные подходы к анализу решений могут помочь разработать общую систему оценки технологий и помочь специалистам в выборе наиболее подходящих методов обработки.

Методы обработки нефтяного шлама имеют свои преимущества и ограничения. Более эффективные результаты обработки могут быть достигнуты за счет применения комбинированных методов разрушения. Для повышения эффективности извлечения нефти из нефтешлама метод ультразвукового воздействия сочетают с обработкой вымораживанием / оттаиванием. Окисление можно сочетать с методом затвердевания/стабилизации, чтобы обеспечить более безопасный способ утилизации нефтешлама. Добавление биоповерхностно-активных веществ во время пенной флотации и биоремедиации нефтяного шлама может повысить общую эффективность [113]. В публикациях [114, 115] обсуждаются комбинированные технологии переработки нефтешлама сочетающие, процессы эмульсионной жидкой мембраны и микроволнового воздействия, микроволнового воздействия и вымораживание / оттаивание, а также окисление и пиролиз.

Большинство технологий направлены на максимальное извлечение углеводородов из нефтешлама. Извлечение нефти позволяет значительно уменьшить объем отходов нефтешлама для утилизации твердых остатков нефтешлама. За счет этого решается вопрос увеличения глубины переработки нефти, которая остро стоит на Казахстанских НПЗ. Так как извлеченная нефть

может использоваться в качестве вторичного сырья для нужд нефтехимического производства.

1.3 Гидрореагирующие составы на основе алюминия

В связи с дефицитом и дороговизной химических реагентов представляют интерес методы воздействия на пласт различными гидрореагирующими составами на основе металлов.

Известно [116], что способностью вступать в термохимические реакции со скважинной жидкостью (водой) обладают гидрореагирующие составы на основе хлористого алюминия [117], алюминий, активированный галлием, индием, оловом или их эвтектическим расплавом, и целый ряд других.

1.3.1 Анализ существующих способов получения алюминиевых порошков

Известные марки алюминиевых порошков различных форм и размеров получают разнообразными способами:

- путем конденсации паров металла в потоке инертного газа носителя (метод Гена-Миллера) [118];

- путем электрического взрыва тонких проволок металла в газовой атмосфере азота [119,120];

- посредством механического сухого размола алюминиевой заготовки в атмосфере инертного газа в присутствии жировых добавок, в качестве которых используют продукты, получаемые при переработке нефти [121];

- методом электродугового плазменного распыления алюминия [122];

- действием ультразвукового поля в процессе реакции окисления [123];

- путем получения гидрореагирующей смеси, включающей порошок алюминия и порошок магнезия, легированный никелем [124].

При получении ГРВ на основе алюминия в исходный алюминий тем или иным способом вводят добавки, разрушающие защитный оксидный слой и делающие сплав хрупким. Это позволяет получать порошки ГРВ из отливок путем механического сухого размола. Для исключения окисления ГРВ в процессе измельчения заготовку обрабатывают в атмосфере инертного газа в присутствии жировых добавок, в качестве которых используют продукты, получаемые при переработке нефти, например, парафин. При этом происходит капсулирование частиц порошка жировыми добавками, количество которых может достигать до 7% по массе. Капсулирование парафином, вазелином и пр. позволяет хранить порошки ГРВ длительные сроки, но затрудняет их использование, как для удаления пленки необходимо применять растворители (бензин, гексан). Время срабатывания активноматериала и скорость реакции становятся неопределенными.

Найден эффективный способ получения порошков активированного алюминия [125], позволяющий получить однородный по составу и свойствам порошок с возможностью длительного хранения. Техническим результатом изобретения является повышение эффективности способа и повышение однородности состава порошка. Это достигается тем, что порошок

активированного алюминия получают путем расплава алюминия и после добавления в него активирующих добавок распыляют газообразным азотом с давлением не ниже 0,4 МПа в трубке Вентури.

Алюминий расплавляют в инертном тигле в печи. В расплавленный алюминий вводят активирующие добавки, перемешивают расплав кварцевым стержнем и расплав подают в трубку Вентури. Азот из стандартного баллона давлением 20 МПа через редуктор подают в трубку Вентури с давлением на входе в трубку 0,4-0,6 МПа. Происходит распыление перегретого до 1000-1100 °С расплава газообразным азотом. Образующийся порошок активированного алюминия поступает в закрытую камеру, а затем рассеивается по классам дисперсности.

Газообразный азот охлаждает образующиеся частицы порошка и частично взаимодействует с алюминием, образуя на поверхности монослой нитрида алюминия AlN. Наличие на поверхности частиц порошка нитрида алюминия подтверждается рентгенофазовым анализом. Образующийся на поверхности частиц порошка монослой нитрида алюминия защищает от воздействия на активированный алюминий кислорода воздуха и паров воды, что позволяет хранить активные в воде порошки длительные сроки.

Получение порошков в лабораторных условиях производили на установке, состоящей из приемного бункера для расплава, через нижнее отверстие в котором диаметром 1,5 мм расплав попадал в трубку Вентури. Азот из стандартного баллона давлением 20 МПа через редуктор подавали в трубку Вентури с давлением на входе в трубку 0,4-0,6 МПа. Алюминий в алундовом тигле массой до 1,5 кг расплавляли в шахтной печи, а затем вводили в него необходимое количество активирующих добавок и перемешивали расплав кварцевым стержнем. Затем вновь перегревали до необходимой температуры и выливали в приемный бункер при заранее открытой подаче азота. Образующийся порошок активированного алюминия поступал в закрытую камеру, а затем рассеивали по классам дисперсности. Рентгенофазовый анализ полученных порошков показал наличие линий оксида алюминия и нитрида алюминия.

Исследование изменения активности сплавов во времени проводили на порошках с размерами зерна 0,06 мм следующего состава: Al – 85%, Ga -5%, In – 5%, Sn – 5% - порошок получен распылением из расплава азотом ;

Испытания на активность порошков проводили по объему выделения водорода при взаимодействии с водой в лабораторной установке через разные сроки хранения в течение длительных сроков, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Газовыделение порошков активированного алюминия после различного срока хранения в аналогичных условиях, мл/г

срок хранения					
24ч	10 суток	3 мес.	6 мес.	1 год	3 года
1200	1200	1190	1180	1170	1100

Таким образом, порошковый материал из сплава активированного алюминия, полученный по разработанному способу, характеризуется однородностью по составу и свойствам, и обладает способностью к длительному хранению.

В настоящее время стали вполне доступными, и поэтому широко изучаемыми, как микронные, так и ультрадисперсные (наноразмерные), порошки алюминия со средним размером частиц в десятки и сотни нанометров. При контакте с атмосферным воздухом такие порошки покрываются пленкой оксида, что затрудняет их взаимодействие с водой в обычных условиях.

При нарушении же целостности оксидной пленки, которое может быть достигнуто обработкой металла щелочами и кислотами, алюминий начинает активно взаимодействовать с водой [126].

Описан способ синтеза порошковых материалов, преимущественно тугоплавких и устройств для его осуществления, которые позволяют получать мелкодисперсный порошок путем нагрева шихты в рабочем объеме реактора с помощью индукционного нагревателя и подачи в нижнюю часть объема реактора струи инертного газа или реагента [127]. Однако способ не позволяет добиться высокой степени активности получаемого порошка и улучшения ряда других параметров, обеспечивающих его применение в смесевых высокоэнергетических материалах [128].

Известен способ получения порошкового алюминия, включающий стадии гранулирования и кальцинирования указанных частиц [129]. Однако конечный продукт, получаемый этим способом имеет низкую прочность и высокую гигроскопичность.

1.3.2 Способы активации алюминия и влияние их на скорость реакции окисления водой

Активирование алюминия, т.е. удаление пассивирующей оксидной пленки, диспергирование металла, а также активация алюминия низкотемпературными жидкими металлическими сплавами резко увеличивает его реакционную способность. Активированный алюминий легко реагирует с водой и другими органическими соединениями. Такое состояние, алюминия открывает широкие возможности применения металла во многих процессах [130].

Недостатками известных порошков алюминия является их повышенная адсорбция влаги и гигроскопичность материала, что требует специальных условий хранения. Кроме того присутствие в известных порошках значительного количества частиц несферической формы (до 10%) является отрицательным фактором при использовании их в смесевых высокоэнергетических материалах [131].

В момент получения металлические порошки алюминия пиррофорны, поэтому обычно обязательным этапом является пассивация, что приводит к повышению в получаемом продукте примесей в виде окислов алюминия, нитридов или органических соединений и усложняет применение таких порошков качестве энергетической добавки [132,133].

Для получения защитной пленки на частицах порошка, на какой-либо из стадий процесса его получения используются неорганические или органические полимерные растворы.

Японская фирма "HarimaChemicalsInc [134] предлагает изготавливать порошки методом покрытия металла или оксида соединениями, содержащими функциональные группы с кислородом, азотом или серой на граничном слое, образованием устойчивой дисперсии удалением лишних соединений покрытия с последующим мытьем в полярных растворителях и их дальнейшим выпариванием. Получаемые частицы свободны от коагуляции в течение длительного времени

В патенте [135] нанесение покрытия осуществляют посредством взаимодействия алюминиевого порошка с гидрофильным модификатором, находящимся в кислотном фосфатном растворе. Предпочтительнее всего в качестве модификатора, как отмечают авторы, использовать соединения на основе титана. В данном растворе находится во взвешенном состоянии от 25 до 40% тонкого алюминиевого порошка, на поверхность частиц, которого наносят защитное покрытие.

Известен патент [136] фирмы "ТЕТРОНИКС ЛИМИТЕД" согласно которому пассивированию подвергают поверхность порошка алюминия, полученного в плазменно-дуговом реакторе кислородсодержащим газом содержащим от 95 до 99 об.% инертный газ и от 1 до 5 об.% кислород. Испарившийся алюминий охлаждают инертным газом для конденсации порошка с получением нанометровых и субмикронных порошков с высоким постоянством размеров и незначительными силами сцепления частиц. Порошок охлаждают и конденсируют в зоне с контролируемой атмосферой. Отмечается высокая реакционная способность ультратонких алюминиевых порошков при контакте, например с водой или воздухом. Для нейтрализации порошок окисляют пассивирующим газом с получением на поверхности частиц алюминия оксидной пленки. Охлажденный в инертном газе порошок подвергают воздействию кислорода в низкотемпературных условиях окисления, чтобы оксид вырос до определенной толщины. Практически получается материал дискретно капсулированный. Температура во время этапа пассивации обычно составляет от 100 до 200°C. После пассивации порошок герметизируют в инертном газе в контейнере под давлением выше атмосферного. В процессе пассивации алюминий действует в качестве поглотителя для кислорода и реагирует с ним, в результате парциальное давление в камере падает. Контроль над парциальным давлением позволяет определить время завершения полного пассивирования.

Способ термической обработки порошка осуществляют в азотно-кислородной среде в присутствии влаги при содержании кислорода 6-8 об.% при температуре 350-450°C и его последующем охлаждении. При этом пассивированию подвергают алюминиевый порошок с удельной поверхностью не менее 0,50 м²/г. Термическую обработку осуществляют в условиях интенсивного перемешивания. Порошок после охлаждения подвергают усреднению в смесителе в азотно-кислородной среде с содержанием кислорода

не более 8об.% в течение 2-4 часов. На основании полученных экспериментальных данных по реакционной способности порошка алюминия в воде при 65°C авторами установлено, что наименее устойчивы к действию воды порошки с аморфной оксидной пленкой, а наиболее стойкие - порошки оксидный слой которых является кристаллическим и наименее проницаемым.

Авторы патента отмечают, что осуществление способа не требует сложного дополнительного оборудования. Газ с требуемым содержанием влаги получают путем пропускания части азота, идущего на пассивационную установку через барботер с водой и смешивания увлажненного азота с сухим до обеспечения предусмотренного содержания влаги 0,4-1об.%. Исходный продукт тонкого алюминиевого порошка с удельной поверхностью не менее 0,5 м²/г из оборотной тары загружают в бункер установки пассивации. Пассивацию осуществляют во вращающейся электропечи барабанного типа при температуре 350-450°C с содержанием кислорода 6-8 об.% и с содержанием указанного количества влаги. Время термопассивации не менее 2-3 часов. Время нахождения порошка регулируют скоростью вращения барабана и углом его наклона. Из барабана печи термообработанный порошок водоохлаждаемым шнеком направляется на усреднение в смеситель. Усреднение проводят в азотно-кислородной атмосфере с содержанием кислорода не более 8% в течение 2-4 часов. Разгрузку смесителя и упаковку готового продукта осуществляют в контролируемой атмосфере.

Для обеспечения окисления алюминия в водных средах авторами работы предлагается увеличить скорость диффузии за счет активации порошков алюминия путем замены прочной оксидной пленки на полимерную водорастворимую и применения воды при около- или сверхкритических параметрах ее состояния [137]. Авторы отмечают, что химически пассивные, даже в кипящей воде, алюминиевые порошки будут окисляться с высокой скоростью в сверхкритической воде, а повышение реакционной активности алюминия за счет замены диффузионно-непроницаемой оксидной пленки на водорастворимую полимерную позволит обеспечить достаточно высокую степень его окисления при докритических параметрах состояния воды. Однако максимальная скорость и полнота окисления порошков алюминия обеспечиваются при сверхкритических параметрах состояния водной среды.

При попадании водной среды на полимерную пленку последняя растворяется, и частицы алюминия вступают в реакцию с молекулами воды.

В работе [138] на основании анализа известных способов активации алюминия, связанных с разрушением плотного и прочного слоя оксида отмечается, что особого внимания для этих целей заслуживает метод галламирания (взаимодействие алюминия с эвтектиками и сплавами на основе галлия — галлами), приводящий к охрупчиванию металла вследствие действия эффекта Ребиндера, и способ его механохимической активации, при котором происходит не только измельчение материала, но и изменение его структурных, химических и физико-химических свойств. Разработанный двухстадийный способ активации алюминия, заключается в последовательной обработке металла галлами в условиях слабо- и высокоэнергетического

механического воздействия; способ обеспечивает заданную скорость выделения водорода при окислении металла водой в обычных условиях с чистотой, достаточной для питания водородного топливного элемента, оптимизированы составы и определены свойства наиболее эффективных в процессе активации алюминия галлам. Ими впервые найдено, что на поверхности порошков активированного алюминия, полученных при СЭВ, находится слой жидкой галламы, который распределяется по всему объему образца при его последующей механохимической обработке в условиях ВЭВ. Активация алюминия с применением ВЭВ позволяет увеличить скорость реакции окисления на 2 порядка по сравнению с образцами, полученными при СЭВ. Обнаружено, что образцы алюминия, активированного в условиях ВЭВ, в течение 2-х месяцев сохраняют свои водородгенерирующие свойства при их хранении на воздухе в обычных условиях. Найдено, что разработанный метод активации алюминия позволяет снизить температуру образования бемита (γ -AlOOH) с 100-120 °С до 40-45 °С. Разработке гидрореагирующих веществ начиная с 70-х годов прошлого столетия посвящено большое количество работ, поскольку они определили новое направление - "водородная энергетика", перспективность которой отражено в результатах исследования и получения веществ активно взаимодействующих с водой с образованием водорода-экологически чистого топлива [139-140].

Активация алюминия низкотемпературными жидкими металлическими сплавами на основе галлия позволяет реализовать реакцию его окисления водой при обычных условиях с образованием водорода. Помимо бинарной системы Al+Ga исследовались также трехкомпонентные Al + Ga-In и четырехкомпонентные Al + Ga-In-Sn [141-142] сплавы. Показано, что взаимодействие алюминия с жидко-металлическим сплавом (ЖМС) Ga-In (76:24) обусловлено поверхностной, межзеренной и объемной диффузией активирующих металлов. Авторы [143] считают, что процесс активации алюминия связан с разрушением оксидного слоя жидким сплавом Ga-In с последующим радикальным увеличением реакционной поверхности. Дальнейшая межзеренная и объемная диффузии ЖМС делают алюминий хрупким при механических нагрузках и реакционноспособным при его взаимодействии с водой. В процессе диффузии галлий встраивается в решетку алюминия, а индий выделяется из металла. Основной причиной увеличения реакционной способности при введении активирующих добавок, является то, что неоднородность поверхности алюминия приводит к возникновению большого числа микрогальванических элементов с алюминием в качестве анода и металлов-активаторов в качестве катода и поэтому эвтектика Ga-In-Sn способствует межкристаллитной коррозии алюминия. Обычно свойство охрупчивания твердых металлов под действием жидких объясняется эффектом Ребиндера — адсорбционным понижением прочности твердых тел. Одной из наиболее характерных особенностей данного эффекта является резкое снижение механических свойств твердого тела под действием даже ничтожно малого количества поверхностно-активных (адсорбционно-активных) веществ (ПАВ). Другая особенность — быстрота, с которой такие вещества понижают

прочность материалов (минуты, а в некоторых случаях и секунды). Кроме того, присутствие ПАВ может вызывать и качественные изменения механических свойств материалов (металлы могут утратить присущую им пластичность, стать хрупкими и разрушаться уже при очень небольшой деформации) [144]. П.А. Ребиндер высказал идею о том, что в основе изменений механических свойств твердых тел под влиянием ПАВ лежит снижение свободной поверхностной энергии и, как следствие, уменьшение работы, необходимой для образования новых поверхностей. А поскольку разрушение можно рассматривать как процесс образования новых поверхностей (поверхностей разломов и трещин разрушения), то адсорбция поверхностно-активных веществ облегчает разрушение.

Было показано, что адсорбционный эффект понижения прочности возможен в первую очередь в тех случаях, когда жидкий металл не вступает в химическое взаимодействие с твердым металлом, но растворяется в нем в небольших количествах. Это обычно имеет место, когда различие между атомными радиусами этих двух металлов незначительно. Отмечено, что проявление эффекта Ребиндера возможно только в том случае, когда на твердое тело одновременно действует внешняя нагрузка и поверхностно-активная среда.

Известные в настоящее время способы [145] не обеспечивают полноту окисления алюминия водой и являются малопродуктивными из-за плотной оксидной пленки, образующейся при контакте алюминия с кислородом воздуха, создает диффузионные ограничения окислению алюминия даже в кипящей воде. При окислении алюминия может образоваться несколько разновидностей гидроксидов: гиббсит (гидраргиллит) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, нордстрандит $\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$, диаспор $\alpha\text{-AlOH}$ и бемит $\gamma\text{-AlOH}$ [146]. Выпускаемые промышленностью порошки алюминия взаимодействуют с водой медленно, причем реагирует, после чего процесс замедляется всего на 20-30 мас.

Изучению взаимодействия порошка алюминия с водой посвящено большое число работ [147-153]. Исследована кинетика порошка алюминия АСД-4 (средний размер частиц 3-4 мкм) с водой. Выявлено, что увеличение температуры реакции с 40 до 70 °С приводит к значительному возрастанию максимальной скорости выделения водорода от $1,3 \cdot 10^{-6}$ до $27 \cdot 10^{-6}$ моль/г-сек), что в других единицах соответствует 1,75 и 36 мл/(г-мин). При этом время достижения максимальной скорости сокращается с 140 до 3 минут, а индукционный период уменьшается с 120 до 3 минут. Кроме этого, интенсивность газообразования повышается с увеличением навески образца и уменьшается с ростом размера частиц, так что максимальная скорость реакции оказывается пропорциональной площади поверхности сплава.

Исследование четырехкомпонентных сплавов алюминия с галлием, индием и оловом [154, 155] показало дальнейшее увеличение скорости выделения водорода, которая при комнатной температуре для сплава Al-Ga-In-Sn (91:3:3:3) составляет уже ~ 2500 л/(м²-мин). Энергия активации выделения водорода при взаимодействии с водой Al-Ga-Sn-In (85:5:5:5) равна 28,3 кДж/моль.

Дополнительное введение в сплав Al-Ga-Sn-In цинка как показали исследования практически не влияет на скорость реакции окисления (60-80 мл/(г-мин) даже по сравнению с бинарными сплавами Ga-Tl и Ga-In. Выход водорода для сплава Al-Ga-In-Sn-Zn (80:5,3:2:5,4:7,3) составляет 92-94 %.

Изучено действие более сложных составов активаторов, содержащих Mg-Ga-Sn-In (86:5:3:3:3) и Sn-Pb-Bi-Ga (95,93:1:1:2:0,07). При проведении реакции окисления сплавов алюминия с этими сплавами в условиях небольшого избытка воды против стехиометрии реакции наблюдался значительный разогрев реакционной смеси (до 100-105 °С) и резкое увеличение скорости выделения водорода до 2700 и 4000 мл/(г-мин), соответственно. Однако, как отмечают авторы, выделить главный активирующий компонент этой реакции - состав сплава и/или температура, в условиях таких больших скоростей реакции, не удалось.

Выводы по разделу

Высокая реакционная способность многокомпонентных сплавов, содержащих галлий, индий, олово, висмут, цинк, сурьму, кадмий, свинец зависит от природы и количества активирующей добавки, температуры реакции, генезиса сплава, соотношения жидкости: твердое вещество, размера частиц сплава. Установлено, что с помощью каждого из перечисленных параметров можно менять скорость реакции и количество выделившегося водорода в широких пределах.

Большое количество трудов, в том числе Казахстанских ученых, посвящено получению водорода с высокими скоростями и теплотой реакций. Поэтому, необходимо использовать огромный потенциал Казахстана по количеству алюминиевых бокситов и металлов активаторов для получения сплавов, которые могут быть использованы для решения проблем нефтехимической отрасли страны.

2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы и методы исследования

Сплавы алюминия, активированные металлами активаторами: индий, галий, олово: Rau-85; Rau-91; Rau-92,5; Rau-97; Rau-98,5

Сплав Вуда легкоплавкий сплав, $t_{пл} = 60-68,5^{\circ}\text{C}$, $\rho = 9,720 \text{ г/см}^3$. Содержание металлов: олово-12,5%; кадмий-12,5%; свинец-25%; Висмут-50%.

Сплав Розеле легкоплавкий сплав, $t_{пл} = 94^{\circ}\text{C}$, $\rho = 7,6 \text{ г/см}^3$. Содержание металлов: олово-25%; свинец-25%; Висмут-50%.

Температура плавления $+94^{\circ}\text{C}$ 7,6(Sn-25%; Pb-25%; Bi-50%)

Гексан бесцветная жидкость со слабым запахом. Показатель преломления $t_{кип} = 68^{\circ}\text{C}$ $n_{D}^{20} = 1,37506$.

Гептан бесцветная жидкость, $t_{кип} = 98,427^{\circ}\text{C}$, $t_{пл} = -90,601^{\circ}\text{C}$ хорошо растворяется в большинстве органических растворителях.

Гексен-1 фирмы «Aldrich» использовался без дополнительной очистки. $t_{пл} = -139,8^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 63,5^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,6732$, $\eta_{D}^{20} = 1,3879$. Растворяется в органических растворителях.

Бензол бесцветная жидкость $t_{кип} = 80,1^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,879 \text{ г/см}^3$, молекулярная масса 78,11 г/моль.

Толуол фирмы «Aldrich» бесцветная летучая жидкость с резким запахом, использовался без дополнительной очистки. $t_{пл} = -95^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 110,6^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,8669$, $\eta_{D}^{20} = 1,4969$.

Соляная кислота ч.д.а, т. кип $t_{кип} = 85,1^{\circ}\text{C}$, $t_{пл} = 114,22^{\circ}\text{C}$, использовали без дополнительной очистки

Уайт-спирит ГОСТ 3134—78 смесь жидких алифатических и ароматических углеводородов доля ароматических углеводородов не превышает 16%. $d_4^{20} = 0,795 \text{ г/см}^3$, $t_{кип} = 155-200^{\circ}\text{C}$, хорошо растворяет все нефтяные фракции, органические соединения серы, кислорода и азота.

Петролейный эфир ГОСТ 3900-47- представляет собой бесцветную жидкость, смесь легких алифатических углеводородов (пентанов и гексанов), получаемая из попутных нефтяных газов и легких фракций нефти. Бесцветная жидкость с $t_{кип} = 70-100^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,650-0,695 \text{ г/см}^3$. Петролейный эфир—растворитель жиров, масел, смол и др.

Растворитель 646 ГОСТ 18188-72 – это бесцветная или с желтоватым оттенком жидкость со специфическим запахом. Разжижитель состоит из толуола (50%), этанола (15%), бутилацетата (10%), бутанола (10%), этилцеллозольва (8%) и ацетона (7%); $t_{нач.кип} = 59^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0,87 \text{ г/см}^3$; массовая доля воды – 0,09%

2.2 Методика приготовления активированных сплавов Rau-85, Rau-92,5, Rau-97 и Rau-98,5

Алюминий плавил в атмосфере инертного газа в алундовом тигле в муфельной печи при температуре 900°C . В расплавленный алюминий добавляли металлы-активаторы индий, галий, олово в необходимом количестве, перемешивали расплав кварцевым стержнем, затем расплав подали в трубку Вентури. Азот из стандартного баллона давлением 20 МПа через

редуктор подавали в трубку Вентури с давлением на входе в трубку 0,4-0,6 МПа. Происходило распыление перегретого до 850-900⁰С расплава газообразным азотом. Образующийся порошок активированного алюминия подавался в закрытую камеру, где рассеивали по классам дисперсности. Порошки упаковывали в полиэтиленовые емкости с герметично закручивающимися крышками.

Приготовление сплавов в виде слитков. Алюминий расплавляли в атмосфере инертного газа в алундовом тигле в муфельной печи при температуре 900⁰С, перемешивали расплав кварцевым стержнем. В расплавленный алюминий вводили активирующие добавки перемешивали для достижения однородности расплава. Содержимое тигля переливали в форму для приготовления слитка и быстро охлаждали. Затем проводили четырехкратное измельчение алюминиевого сплава с изменением просвета между щеками дробилки (мм): 1, 2, 5 и 10 . Получили порошок следующего гранулометрического состава, (мм): 2,5- 3,7% ; 1,25 - 46,1% ; 0,63 - 31,26% ; 0,35 - 17,96% ; 0,14 - 0,1% ; < 0,140- 0,84%.

2.3 Методика приготовления сплава алюминия активированного сплавами Розе и Вуда

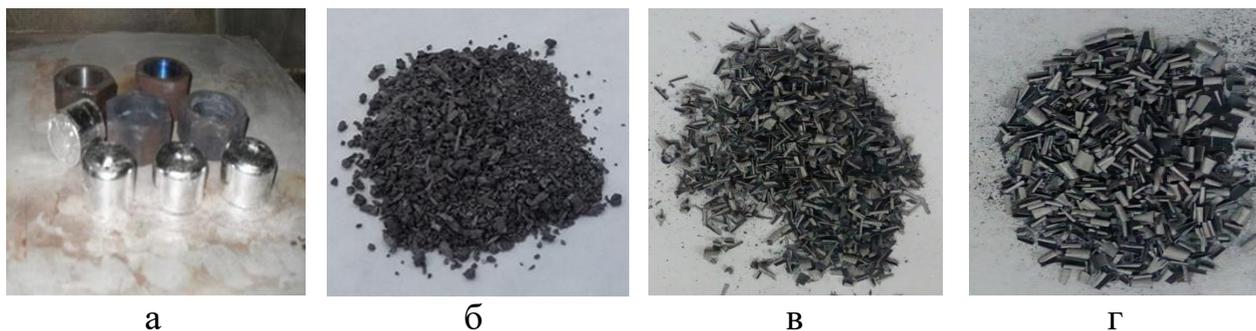
В муфельной печи проводили расплавление алюминия в алундовом тигле в атмосфере инертного газа при температуре 900⁰С. В расплавленный алюминий вводили сплав Розе или сплав Вуда в необходимом количестве и интенсивно перемешивали расплав кварцевым стержнем, выдерживали расплав в течение 30 мин в муфельной печи при температуре 900⁰С. Затем повторно перемешивали для достижения однородности расплава. Содержимое тигля переливали в форму для приготовления слитка и быстро охлаждали.

Содержание металлов-активаторов в активированных сплавах алюминия и их компонентный состав представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание металлов –активаторов в активированных сплавах алюминия и их компонентный состав

Марка сплава	Содержание металлов, %					
	Al	Ga	In	Sn	Сплав Розе	Сплав Вуда
Rau-98,5	98,5	0,5	0,5	0,5		
Rau-97	97	1	1	1	-	-
Rau-92,5	92,5	2,5	2,5	2,5	-	-
Rau-91	91	3	3	3	-	-
Rau-85	85	5	5	5	-	-
Al:сплав Розе(90:10)	90	-	-	-	10	-
Al:сплав Вуда(90:10)	90	-	-	-	-	10

Образцы активированных сплавов алюминия приведена на рисунке 1 (сплавы в виде слитков, стружек и порошков).



а-слитки сплавов; б-Rau-85; в - Al:сплав Вуда (90:10); г -Al:сплав Розе (90:10)

Рисунок 1 - Образцы активированных сплавов алюминия

2.4 Методика измерения объема выделившихся газов во время реакции активированных сплавов алюминия с водой

Эксперименты проводили в трехгорлой колбе с кожухом. Объем выделившихся газов измеряли на барабанном газосчетчике. Температура разогрева воды измеряли термометром с точностью $0,1^{\circ}\text{C}$.

Снимок установки для регистрации объема выделившихся газов приведен на рисунке 2.

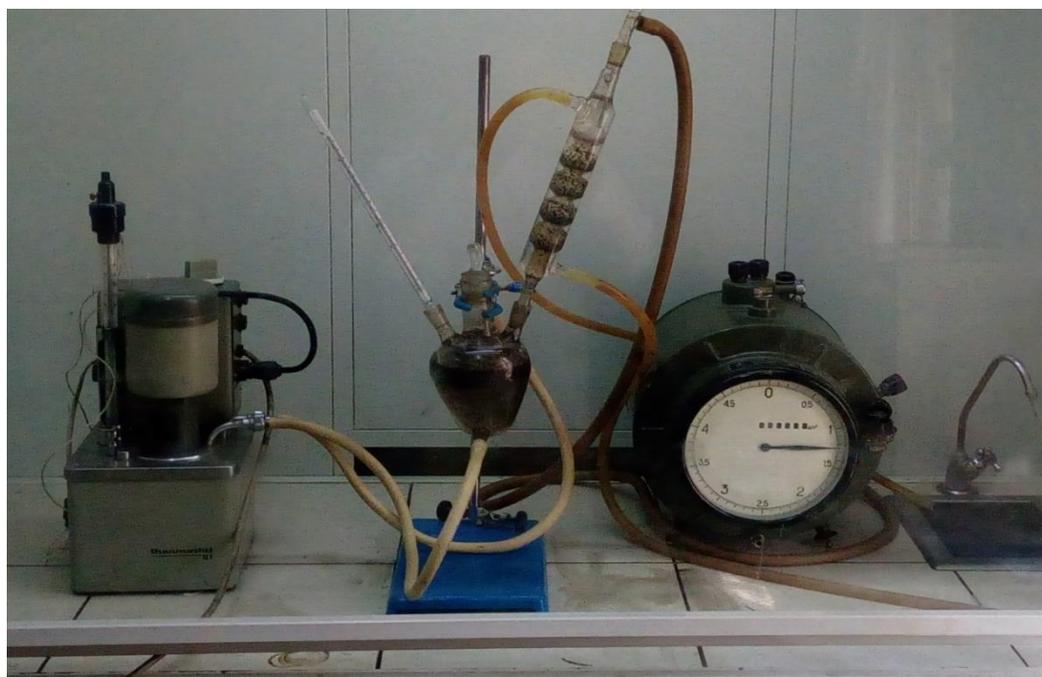


Рисунок 2 –Снимок установки для регистрации объема выделившегося газа с термостатом

Эксперимент проводили в следующем порядке:

- в трехгорлую колбу наливали исследуемую воду (эмитат пластовой воды) необходимой массы. Температура воды устанавливалась и контролировалась термостатом.

- через горловину колбы насыпали реагент Рау-85, затем герметично закрывали систему.

- одна из трех горловин колбы соединялась с барабанным газосчетчиком через обратный холодильник, для предотвращения попадания паров воды и углеводородов в газосчетчик. Счетчик регистрировал газ, выделяющийся в процессе экзотермической реакции активированного сплава алюминия с водой.

Для приведения объема газа, прошедшего через счётчик, к нормальным условиям пользовались формулой:

$$V=V_t ((P+B) \times (273+20)) / (101325 \times (273+t)) \quad (2)$$

где V – объём газа, измеренный счётчиком и приведенный к нормальным условиям (температура 20°C и давление 101325 Па), дм^3 ;

t – температура измеряемого газа, $^{\circ}\text{C}$;

V_t – объём газа, измеренный счётчиком при температуре t и давлении P , дм^3 ;

P – давление газа, проходящего через счётчик, Па ;

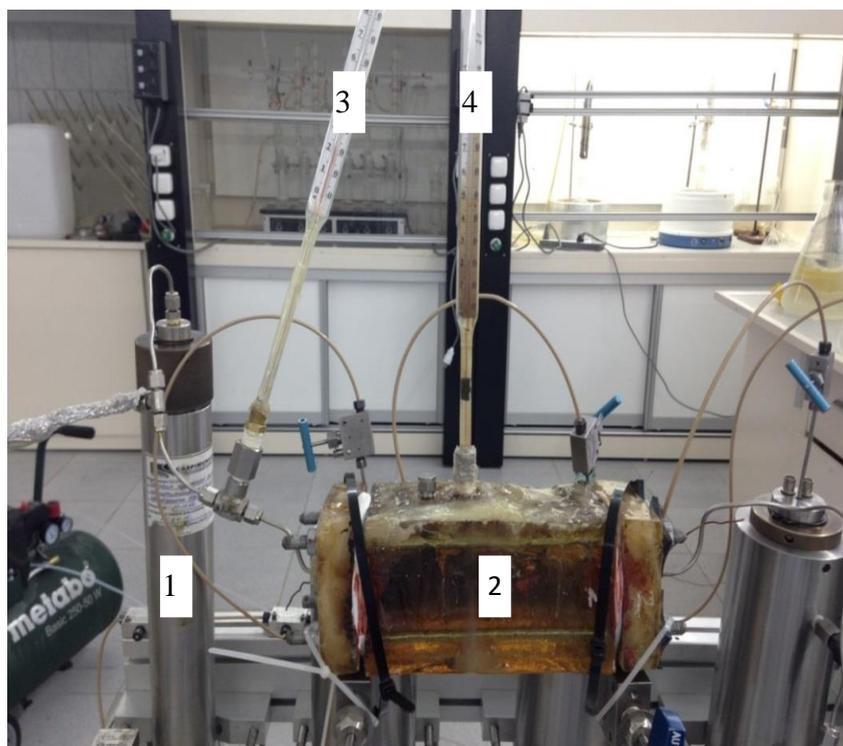
B – атмосферное давление, Па .

2.5 Методика удаления АСПО в композиции ЭАВ с растворителем

Эксперименты проводили на основании методики [156], которая предназначена для оценки эффективности реагентов-растворителей для разрушения и удаления АСПО. В цилиндр наливали нерастворимый в воде органический растворитель и воду. Затем опускали корзину с АСПО в фазу органического растворителя. Сразу же после этого вводили активированный сплав алюминия в водную фазу. При контакте сплава с водой начинается бурная реакция с выделением тепла и водорода. За счет непосредственного контакта водорода с АСПО и повышения температуры, усиливается моющий эффект органического растворителя. После истечения времени, сетка вынимается из растворителя. Эффективность отмывки считали по разнице масс до и после проведения обработки относительно исходной массы АСПО.

2.6 Методика проведения термогазохимической обработки искусственного нефтенасыщенного керна реагентом Рау-85 на приставке с кернадержателем из эпоксидной смолы

Для определения фильтрационно-емкостных свойств породы коллекторов использовали приставку с кернадержателем, изготовленную из эпоксидной смолы (рисунок 3). Для подачи пластовой воды и нефти были использованы насосы с поршневыми цилиндрами.



1-цилиндрический поршневой насос; 2- эпоксидный кернодержатель;
3,4- термометры

Рисунок 3 – Снимок установки для определения фильтрационно-емкостных свойств породы коллекторов термогазохимической обработкой реагентом Rau-85 искусственного нефтенасыщенного керна

В системе кернодержатель был смонтирован в горизонтальном положении. Для учета вытесненной нефти использовали мензурки 2 класса точности. Для улучшения восстановления смачиваемости нефти, закачивали нефть в подогретом виде (80-90⁰С). По объему выделенной воды рассчитывали остаточную водонасыщенность.

Особенность данного эксперимента заключалась в том, что все стадии эксперимента от начала восстановления смачиваемости керна до окончания вытеснения нефти пластовой водой и наоборот, вытеснение пластовой воды нефтью можно было видеть через эпоксидный кернодержатель, что позволило визуально наблюдать, что происходит в керна в процессе ТГХО.

Для уменьшения погрешности в исследовании кернодержатель изготовили относительно большим, размер образцов керна составил 14 см в длину и диаметром 4,6 см.

Опыты проводили по следующему порядку:

- I. Осуществили насыщение образца 100% пластовой водой;
- II. Определили остаточную водонасыщенность, с последующим насыщением образца керна нефтью;
- III. Провели вытеснение нефти пластовой водой до 5 кратного объема промывки;

IV. Провели ТГХО реагентом CaH_2 -85 и 5%-ным раствором соляной кислоты в пластовой воде. Осуществили отбор выделенного газа и его хроматографический анализ;

V. Продолжили вытеснение нефти пластовой водой, для определения проницаемости по воде при остаточной нефтенасыщенности.

Для создания пластовой модели коллектора керновый материал после прессования и обертывания в никелевую фольгу был помещен внутрь приставки с кернодержателем, изготовленной из эпоксидной смолы. Данный прибор был оснащен электродными сетками для измерения электрических свойств породы модели образца для фиксирования полной смачиваемости и термометрами для наблюдения изменения температуры.

На рисунке 4 представлены образцы кернового материала, которые были использованы в ходе экспериментов.



Рисунок 4 – Снимок подготовленного спрессованного кернового материала обернутого в никелевую фольгу

Во время экспериментов реагент CaH_2 -85 в количестве 2 г в запаянном стеклянном сосуде был погружен в цилиндрический поршневой насос (1) с раствором соляной кислоты с последующим раздавливанием стеклянного сосуда при помощи поршневого воздействия. Мгновенно начиналась бурная реакция реагента CaH_2 -85 с 5% раствором соляной кислоты в пластовой воде. В ходе реакции выделившийся активный водород поступает в кернодержатель (2). Нефтенасыщенный керн подвергается воздействию активного водорода и приводит к деструктивному гидрогенолизу нефти, о чем свидетельствует состав пропущенных через керн газов. Состав газов определяли на хроматографе «Кристалл 5000.2» в соответствии с ГОСТ 14920-79.

Коэффициент вытеснения нефти определяли по полноте извлечения нефти из модели пласта нефтесодержащей породы за счет фильтрации через нее воды до практически полного обводнения продукции.

Для определения коэффициента вытеснения нефти водой использовали формулу:

$$\beta_{\text{выт}} = \frac{V_{\text{н.выт}}}{V_{\text{н.нач}}} \quad (3)$$

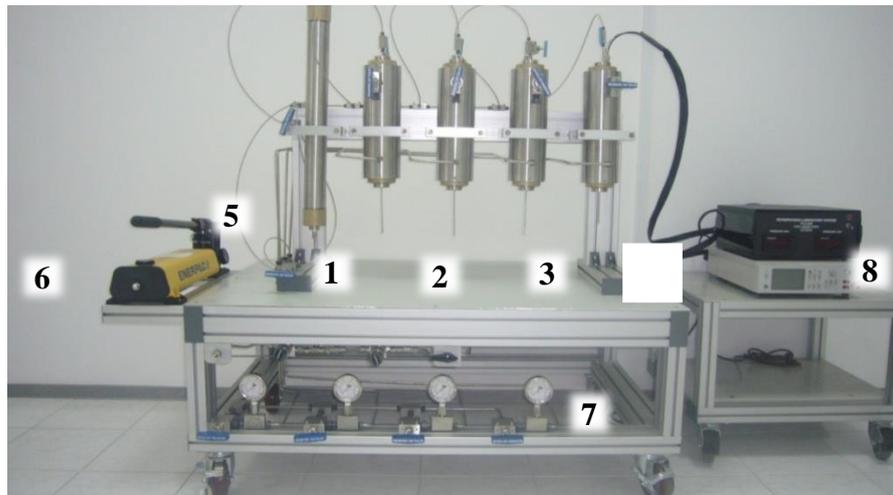
где $V_{\text{н.выт}}$ - количество вытесненной из модели нефти, см³;

$V_{\text{н.нач}}$ - количество нефти, первоначально содержащееся в модели, см³.

2.7 Методика проведения термогазохимической обработки природного нефтенасыщенного керна реагентом Rau-85 на установке PLS -200с гидростатическим кернадержателем

Проводили очистку порового пространства образцов керна материала от нефти, битумов, воды и солей методом экстракции на аппарате Сокслета. В качестве растворителя использовали смесь растворителей: толуола, спирта, бензола. До и после экстракции на аналитических весах образцы взвесили до постоянной массы. После высушивания керна проводили стандартные исследования по измерению пористости, объемной минералогической плотности образцов породы.

Эксперименты термогазохимического воздействия на природных терригенных кернах были выполнены на панели из 4 кернадержателей PLS-200 производства фирмы CoreLaboratoriesInstruments (США) (рисунок 5).



1,2,3,4-кернадержатели; 5-поршневой насос; 6- гидравлический насос для создания горного давления для обжима керна; 7-манометры горного давления; 8- цифровые манометры для давления в кернавом материале

Рисунок 5 -панель из 4 кернадержателей PLS-200 производства фирмы CoreLaboratoriesInstruments (США)

Подачу реагента Rau-85 в керна в виде порошка осуществляли через металлическую трубку, установленную в керна(рисунок 6).



Рисунок 6- Установленная в керне металлическая трубка для подачи реагента Rau -85

Пластовая вода или подкисленная соляной кислотой пластовая вода (1%-ный раствор) подавались через поршневой насос.

Порядок последовательности проведения экспериментов:

- I. Осуществили насыщение образца 100% пластовой водой;
- II. Определили остаточную водонасыщенность, с последующим насыщением образца керна нефтью;
- III. Введение реагента Rau-85 в керн;
- IV. Провели обжим керна гидравлическим пресом под давлением 6,89 МПа моделирую при этом горное давление обжима керна
- V. Подключили обогревательную рубашку для поддержания пластовой температуры 40⁰С.
- VI. Взаимодействие реагента Rau-85 с пластовыми флюидами для проведения ТГХО.

2.8 Приготовление модельных растворов пластовой воды

Приготовление модельных растворов пластовой воды осуществляли на основе химического состава пластовых вод месторождений Уз и Карсак представленных в таблице 3, с использованием солей различного компонентного состава (таблица 4). В мерную колбу наливали 3/4 требуемого объема дистиллированной воды, и добавляли соли в количестве для приготовления раствора необходимой минерализации, раствор перемешивали на магнитной мешалке с нагревом до полного растворения солей с дальнейшим доливанием воды до достижения нужного уровня.

Таблица 3 -Состав пластовой воды месторождений Уз и Карсак

Объект	Содержание ионов (мг/дм ³)						Общая минерализ
	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	

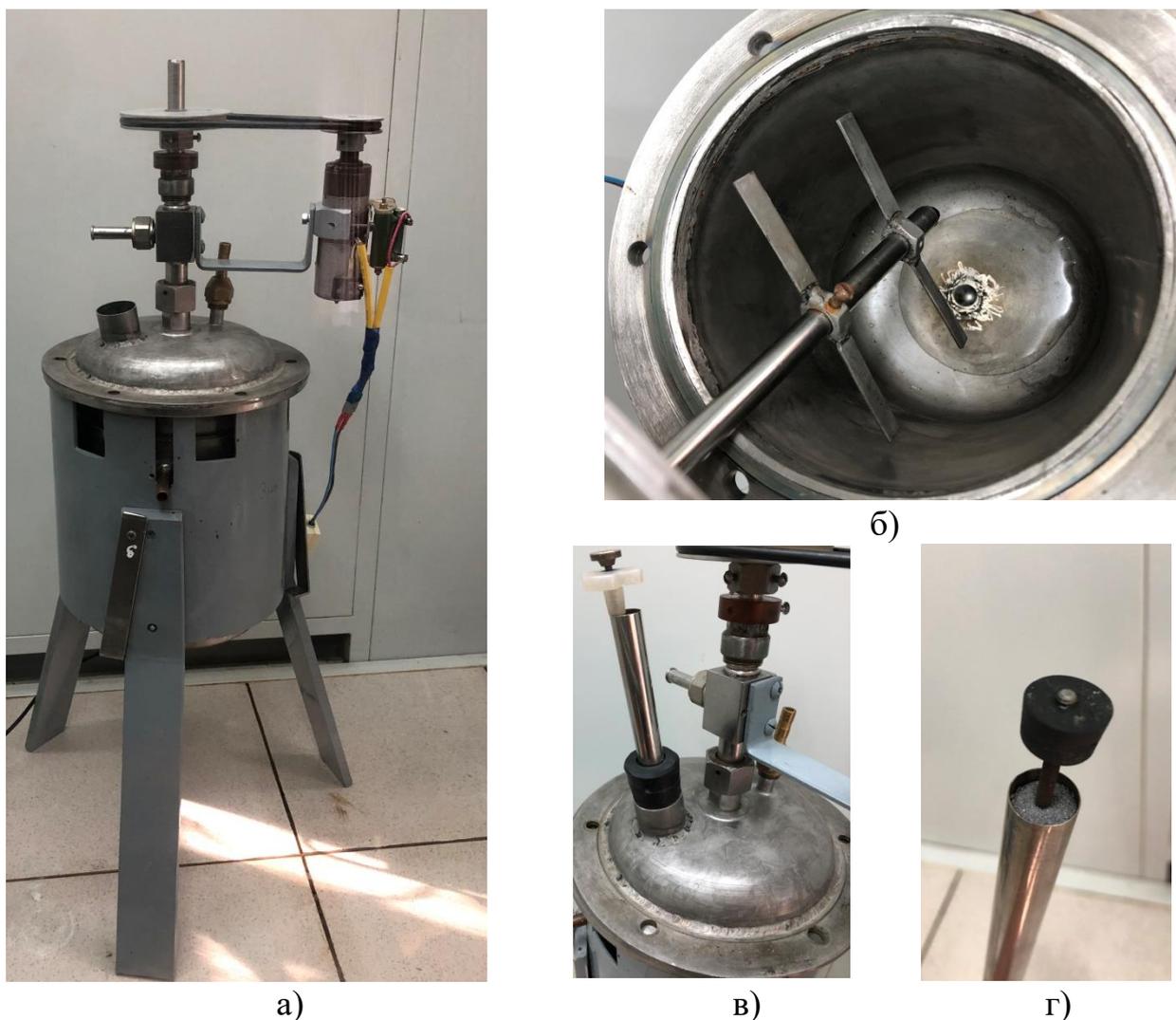
							ация, мг/дм ³
Месторождение Уз	298,9	156,78	151936	91059	3774	1824	249049
Пластовая вода месторождения Карсак	165	276	88840	51020	2796	1895	145000

Таблица 4 – Количество солей для приготовления модели пластовых водместорождений Уз и Карсак

№	Наименование солей	Уз навеска, г/дм ³	Карсак, г/дм ³
1	Бикарбонат натрия (NaHCO ₃)	0,412	0,227
2	Бромид натрия (NaBr)	-	-
3	Сульфат натрия (Na ₂ SO ₄)	0,232	0,408
4	Хлористый магний (MgCl ₂ ·6H ₂ O)	15,257	15,851
5	Хлорид кальция (CaCl ₂)	10,451	7,743
6	Хлорид натрия (NaCl)	231,005	129,204

2.9 Методика проведения ТГХО нефтяного шлама активированными сплавами алюминия

Разрушение нефтешлама проводили на установке представленной на рисунке 7. Устройство состоит из основного реактора, с кожухом для подогрева, лопастей для перемешивания с редукторным приводом, крышки и герметично закрывающегося шприца для ввода реагента. Для отвода выделившихся газов имеется трубка, к которой можно подсоединить обратный холодильник, чтобы пары воды не уходили из системы. Разрушение нефтяных шламов ТГХО активированными сплавами алюминия состоит из нескольких этапов. Первый этап ввод в реактор нефтешлама и органического растворителя для разбавления. После этого включается лопасть для перемешивания и термостат для регулирования температуры в реакторе. Следующим этапом является добавление горячей дисстиллированной воды для разогрева смеси и вымывания хлористых солей в составе нефтешлама. Затем введение активированного сплава алюминия (реагент Раи-85) с помощью шприца (рисунок 7 (г)) в водный слой смеси для реакции с водой. Заключительным этапом является фильтрация содержимого реактора от механических примесей с последующим отделением водной фазы от нефтяной.



а) общий вид; б) вид изнутри; в) место установки шприца для ввода активированных сплавов; г) шприц для ввода реагента.

Рисунок 7 – Установка для разрушения нефтяных шламов ТГХО активированными сплавами алюминия с перемешивающим устройством и кожухом для термостатирования

2.10 Методика определения давления насыщенных паров нефти

Давление насыщенных паров нефти определяли на (рисунок 8) автономном автоматическом измерителе давления насыщенных паров сжиженных углеводородных газов и нефтепродуктов марки «MINIVAP LPG Grabner Instruments» в соответствии с ASTM D6897.

Жидкостную камеру аппарата наполняют охлажденной пробой испытуемого продукта и подсоединяют к воздушной камере при температуре 37,8°C. В аппарате устанавливают необходимые данные. Измерение давления насыщенных паров может проводиться при температурах в диапазоне 5-70°C. Данный метод позволяет автоматически измерять давление насыщенных паров сжиженных нефтяных газов при температуре 37,8 °C, соотношении пар/жидкость 0,5:1 и давлении от 200 до 1550 кПа для объема пробы всего 3,33

мл. Данный метод также применяется для определения давления насыщенных паров сжиженных нефтяных газов при температуре от 37,8 до 70 °С, соотношении пар/жидкость от 0,1:1 до 4:1 и давлении до 3500 кПа (однако, точность метода испытания была установлена для соотношения пар/жидкость - 0,5:1 при температуре 37,8 °С и давлении в диапазоне от 300 до 1500 кПа). Единица измерения – кПа, Па, psi.



Рисунок 8 –Измеритель давления насыщенных паров нефтепродуктов
MINIVAP LPG

Проведение измерений:

- задается температура внутри воздушной камеры;
- устанавливается образец нефтепродукта во входную трубку измерителя (объем измеряемого образца не должен быть менее 13мл);
- задается необходимая температура для определения давления насыщенных паров и соотношение пара и жидкости в соответствии со стандартом;
- через несколько минут после начала измерения прибор показывает результаты на дисплее аппарата.

2.11 Методика определения кинематической вязкости нефти

Кинематическую вязкость определяли по ГОСТ 33-2000. Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой нефти под влиянием силы тяжести. Испытание проводили в капиллярном стеклянном вискозиметре.

2.12 Методика определения фракционного состава нефти

Фракционный состав нефти определяли по ГОСТ 2177-99 с использованием аппарата атмосферной перегонки ORBISMOP (Нидерланды) представленный на рисунке 9. Сущность метода заключается в перегонке 100 см³ испытуемого образца при постепенном увеличении температуры колбонагревательной спирали. Проводили запись объема дистиллята каждые 5-10⁰С увеличения температуры кипения до достижения 360⁰С.



Рисунок 9- Аппарат атмосферной перегонки ORBISMOР

2.13 Методика определения механических примесей в нефти

Определения механических примесей осуществляется согласно ГОСТ 6370-83. Сущность метода заключается в фильтровании испытуемых продуктов с предварительным растворением медленно фильтрующихся продуктов в бензине или толуоле, промывании осадка на фильтре растворителем с последующим высушиванием и взвешиванием.

2.14 Методика определения содержания воды в нефти и нефтепродуктах

Содержание воды в нефти определяли по ГОСТ 2477-65. Сущность метода состоит в нагревании пробы нефти с нерастворимым в воде растворителем с последующим измерением объема конденсированной воды в ловушке Дина-Старка.

2.15 Методика определения плотности нефти

Определение плотности нефти проводили в соответствии с ГОСТ 3900-85. Сущность метода заключается в погружении подходящего ареометра в пробу нефти при температуре 20⁰С и регистрации показаний ареометра.

2.16 Определения состава нефти и газов методом газовой хроматографии

Состав газов и нефти определяли на жидкостном и газовом хроматографах «Кристалл 5000» и «Кристаллюкс – 4000М» в соответствии с ГОСТ Р 54291-2010 и ГОСТ 31371.1-7.2008. Принцип действия метода основан на многократно повторяющихся процессов адсорбции и десорбции анализируемых компонентов в колонках наполненных адсорбентами (стационарной фазе) продвигаясь газом носителем (подвижной фазой). Каждое

вещество проходит через колонку в установленное время и регистрируются на детекторе.

2.17 Методика определения содержания парафинов, смол и асфальтенов в нефтепродуктах

По ГОСТ 11851-85 осуществляли определение парафинов, смол и асфальтенов в нефти. Данный стандарт устанавливает два метода (А и Б) определения массовой доли парафина в нефти. Мы проводили анализы по методу А, сущность которой состоит в предварительном выделении асфальтенов смол и парафинов из нефти, методами экстракции и адсорбции. С последующим выделением парафина смесью диметилкетона и толуола при температуре минус 20°C.

2.18 Методика определения температуры плавления парафинов

Температуру плавления парафинов определяли на приборе ПТП-М (рисунок 10) предназначенный для определения температуры плавления в диапазоне от 20 до 340°C. Для выполнения анализа использовали вертикально установленные капилляры на которые повергались нагреву. В капилляр поместили образцы парафинов с постепенным поднятием температуры. Отмечали температуру, когда последняя крупинка парафина переходила в жидкую фазу. Определение проводили не менее трех раз для каждого образца и среднеарифметическое значение записывали как температуры плавления парафина.



Рисунок 10 - Прибор ПТП (М) для определения температуры плавления парафина

2.19 Физико-химические методы анализа

Рентгенофлуоресцентный анализ механических примесей нефтешлама для изучения элементного состава проводили с использованием спектрометра марки X-rayinnov-xsystems.

Метод основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением.

Система состоит из трех основных компонентов: источник возбуждения (рентгеновская трубка), детектор и блок сбора и обработки данных.

Рентгеновская трубка излучает рентгеновские лучи, которые ударяют в образец, и атомы элементов этого образца производят ответные рентгеновские (характеристические) лучи. Каждый элемент испускает характерные только ему рентгеновские лучи (флуоресценция). Ответные рентгеновские лучи улавливаются детектором и обрабатываются в виде спектра. Программа рассчитывает концентрации элементов по химическому составу по базе полученного спектра.

Рентгенофазовый анализ механических примесей нефтешлама проводили на рентгенофазовом дифрактометре D8Advance (Bruker), α -Cu напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием Базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2.

ИК-спектры с преобразованием Фурье образцов смол, асфальтенов, парафинов снимались на спектрометре марки Cary 660 FTIR в диапазоне 4000-400 см⁻¹ при комнатной температуре.

Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия сплавов активированного алюминия были проведены с использованием прибора NETZSCH STA 449F (Германия) в атмосфере азота при скорости нагревания 20 °С /мин от 30 до 800°С.

Поверхность активированных сплавов алюминия была изучена с помощью оптического микроскопа DM6000 M Leica (Leica Microsystems, Германия) с использованием метода темного поля и брекетинга по фокусу. В результате 20000-кратного увеличения были получены микрофотографии масштабом в 5 мкм.

Выводы по разделу

Был разработан способ получения активированных сплавов на основе алюминия. Приведены основные методики, использованные при проведении данной работы. Также описываются конструкции установок для моделирования пластовых условий для ТГХО нефтенасыщенных кернов и лабораторного термостатируемого реактора для проведения опытов по разрушению нефтяных шламов.

3 Результаты и обсуждения

3.1 Анализ состава и морфологии активированных сплавов алюминия

Как было отмечено в литературном обзоре, алюминий является активным металлом, обладающим высокой реакционной способностью к воде. Однако воздействием кислорода воздуха на поверхности металла образуется оксидная оболочка толщиной в 4 нм, препятствующая реакционной активности алюминия [157]. Казахстанскими учеными был разработан сплав на основе алюминия, вступающий в реакцию с водой при комнатной температуре.

В данной диссертационной работе были разработаны и исследованы сплавы алюминия в качестве реагента для термогазохимической обработки призабойной зоны скважин нефтяных месторождений, которые находятся на поздней стадии разработки [158]. Данные реагенты были испытаны для разрушения нефтяных шламов и аномально стойких водонефтяных эмульсий. К основным преимуществам активированных сплавов алюминия можно отнести огромное количество водорода и теплоты, которые выделяются во время реакции алюминия с водой, значительное содержание алюминия в земной коре до 8,8%, и колоссальные объемы алюминиевых руд в недрах Казахстана [159]. Поэтому исследование термогазохимического способа обработки ПЗС и нефтешламов с применением активированных сплавов алюминия могут быть перспективными для нефтехимической отрасли Казахстана.

3.1.1 Изучение количественного содержания металлов в образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа

Активированные сплавы алюминия серии Раи получали методом плавления исходных металлов Al, Ga, In, Sn в муфельной печи при температуре 850-900⁰С в атмосфере инертного газа. После плавления всех металлов проводили перемешивание кварцевым стержнем с дальнейшим переливанием в форму и быстрым охлаждением сплава. Активирование алюминия сплавами Розе и Вуда отличается тем, что в муфельной печи сначала плавится только алюминий при аналогичных условиях. Затем к расплавленному алюминию добавляются сплав Розе или Вуда, и оставляется в муфельной печи на 30 мин при температуре 850-900⁰С. После этого сплав перемешивается и сливается в форму с быстрым охлаждением.

Состав алюминиевых сплавов активированных а) галлием, индием и оловом, б) сплавом Розе, в) сплавом Вуда был определен на аппарате X-RayInnov-Xsystems, позволяющим установить содержание металлов в сплаве с точностью 0,01%. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа представлены в таблице 5.

Основным компонентом всех сплавов является алюминий содержание которого составляет от 85,71% до 97,05%. Отмечено, что содержание металлов в сплаве незначительно отличается от исходного соотношения металлов взятых для приготовления сплавов. Выявлено, что имеются примеси металлов которые не были использованы в качестве исходных компонентов.

Таблица 5 -Рентгено-флуоросцентный анализ сплавов алюминия активированных металлами активаторами

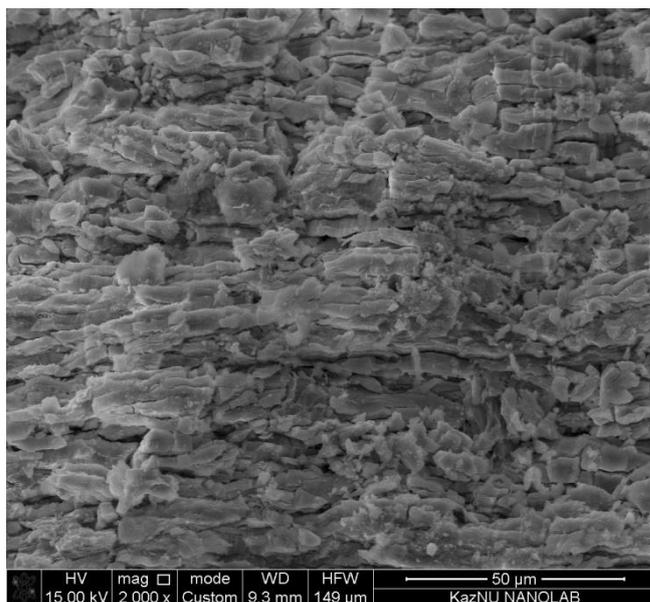
Образцы	Содержание металлов, %							
	Al	Ga	In	Sn	Fe	Cd	Pb	Bi
Rau 97	97,05	1,01	0,91	0,98	0,01	0,01	0,02	0,01
Rau 92,5	93,01	2,13	2,11	2,72	-	-	0,01	0,02
Rau 85	85,71	4,51	4,50	5,14	0,09	0,02	0,02	0,01
Al:Сплав Розе 90:10	93,04	-	-	1,80	-	-	1,90	3,26
Al:Сплав Вуда 90:10	91,12	-	-	1,85	-	1,11	2,92	3,00

Так, в составе сплавов серии Rau содержатся металлы Fe, Cd, Pb, Bi в количестве от 0,01 до 0,02%, в сплаве Rau-85 содержание железа достигает 0,09%. В двух последних сплавах приведенных в таблице 5 содержание Sn, Cd, Pb и Bi соответствуют изначальной пропорции этих металлов в сплавах Розе (Sn-25%; Pb-25%; Bi-50%) и Вуда (Sn-12,5%; Cd-12,5%; Pb-25%; Bi-50%). В работе [160] показано, что наличие соединений железа способствует ускорению реакции взаимодействия алюминиевых сплавов с водой с последующим выделением водорода. Все остальные компоненты в составе сплавов участвуют в образовании сложных эвтектик и микрогальванических пар, способствуя активации алюминия.

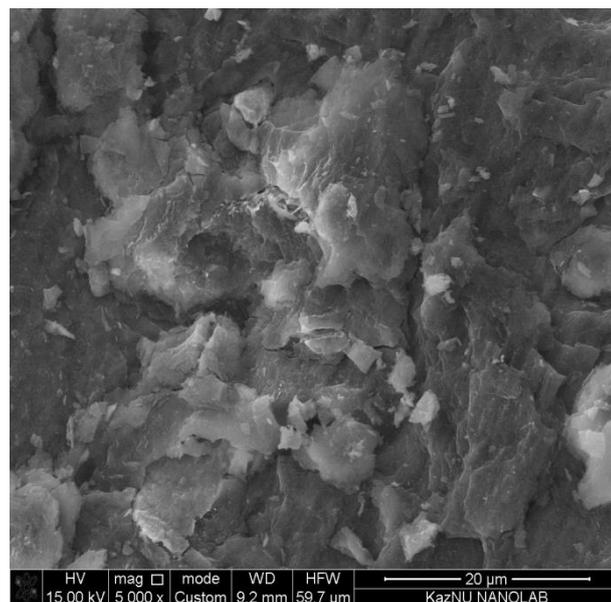
3.1.2 Изучение поверхности образцов активированных сплавов сканирующей электронной микроскопией

Поверхность сплавов алюминия, активированных металлами активаторами Ga-In-Sn, сплавом Розе и сплавом Вуда, были исследованы с применением метода сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии образцов сплавов приведены на рисунках 11-13. Как отмечают авторы [161], более светлые участки на микрофотографиях свидетельствуют о наличии на поверхности алюминия жидких эвтектик металлов активаторов. Поверхности алюминиевых сплавов, активированных сплавами Розе и Вуда, характеризуются некоторой схожестью. Однако на поверхности алюминия, активированного сплавом Вуда, наблюдается более ярко выраженные, массивные светлые участки, которые свидетельствуют о большей концентрации металлов активаторов на поверхности алюминиевого сплава. Как видно из рисунка 13, активированный сплав алюминия Rau-85 отличается однородной поверхностью. Отмечено, что наибольшая концентрация металлов активаторов на поверхности наблюдается для сплава

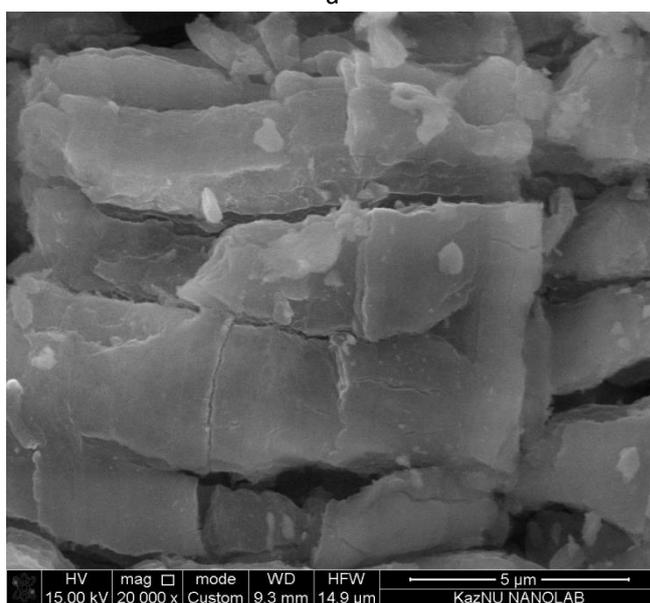
Раи-85, что объясняет более высокую реакционную способность Раи-85 по сравнению с другими сплавами.



а

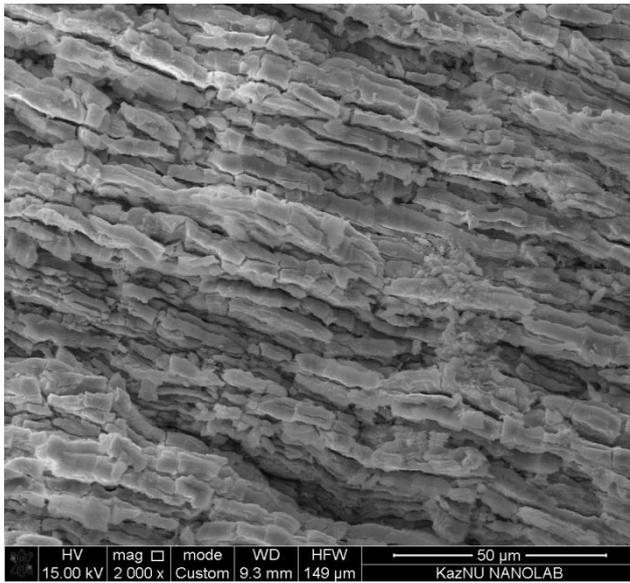


б

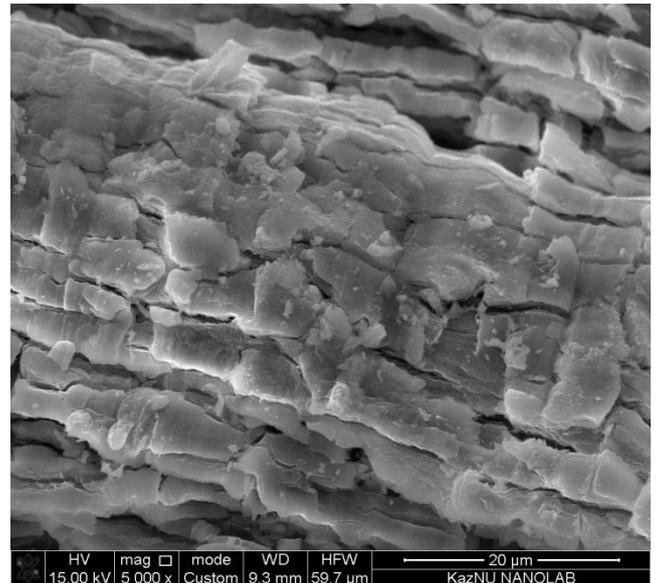


в

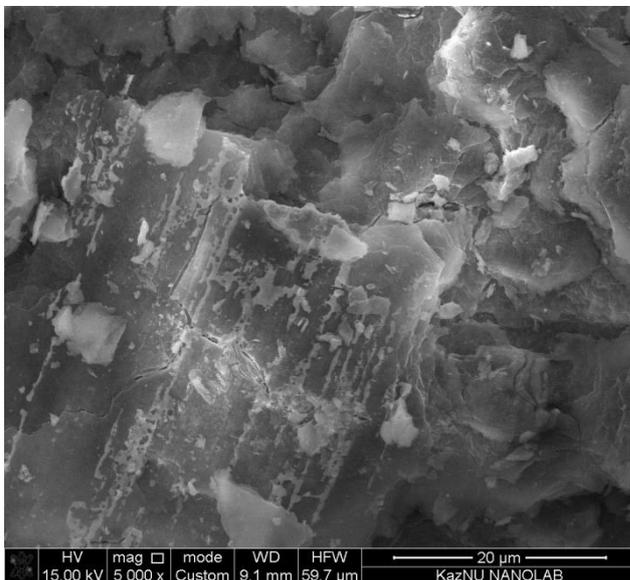
Рисунок 11 - Микрофотографии поверхности сплава алюминия, активированного сплавом Розе при увеличении: а-х2000; б-х5000; в - х20 000



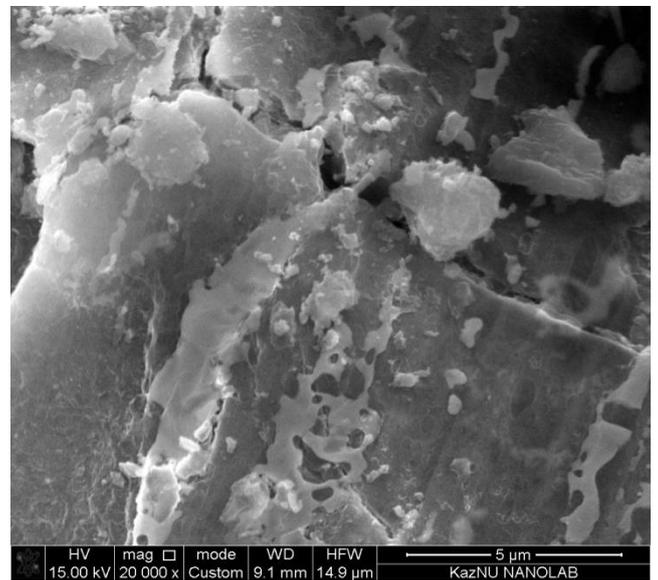
а



б



в



г

Рисунок 12 - Микрофотографии поверхности сплава алюминия, активированного сплавом Вуда при увеличении: а-х2000; б-х5000; в - х5000; г-х20 000

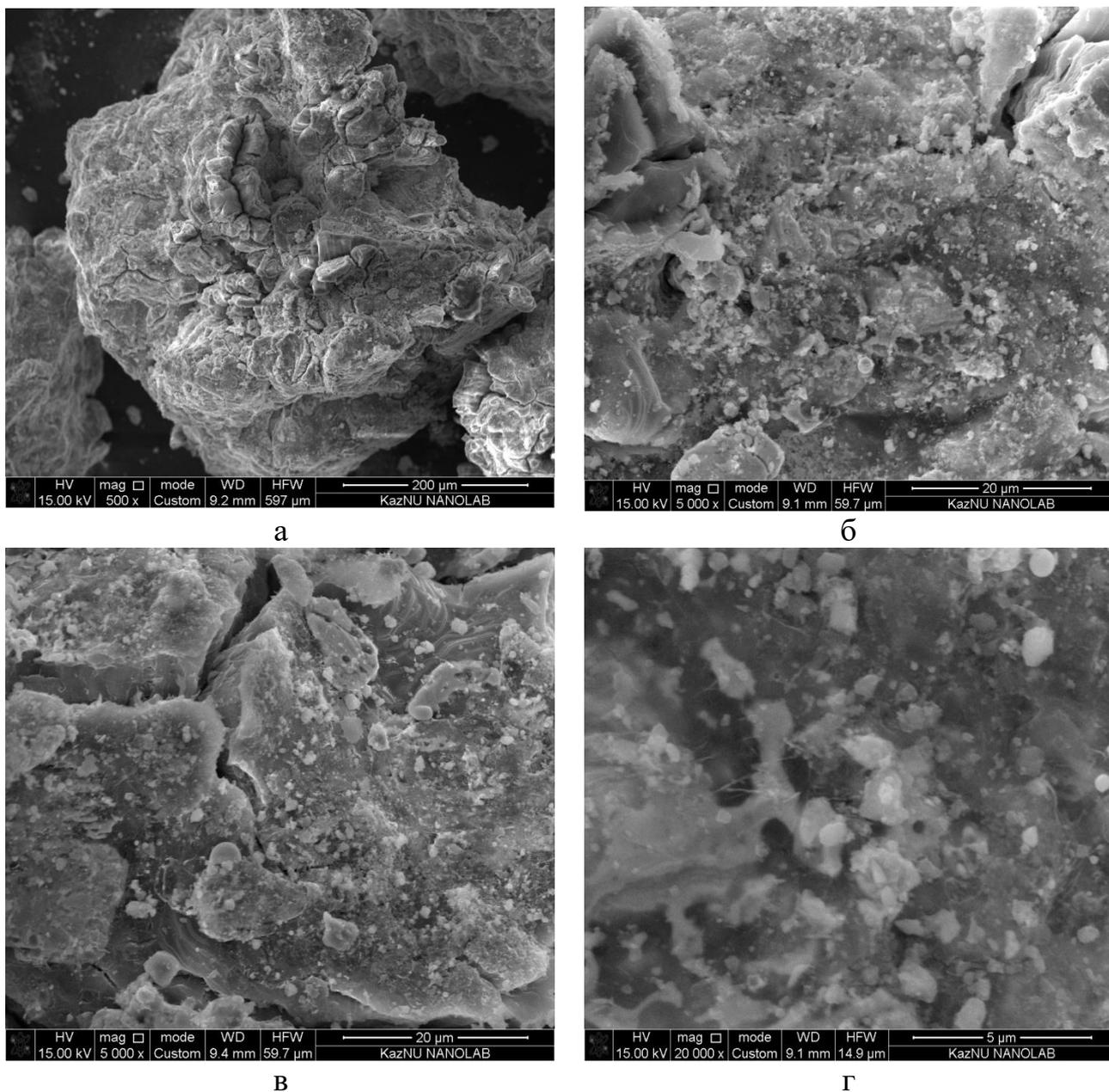


Рисунок 13 - Микрофотографии поверхности активированного сплава Ra_{u-85} при увеличении: а – $\times 500$; б- $\times 5000$; в - $\times 5000$; г- $\times 20\,000$

3.1.3 Термический анализ активированных сплавов на основе алюминия

Для получения информации о температурах плавления активированных сплавов алюминия был привлечен метод дифференциально-сканирующей калориметрии. Полученные результаты термического анализа приведены на рисунках 14-16. Кривые ДСК и ТГ относительно идентичны для алюминиевых сплавов, активированных сплавами Розе и Вуда (рис. 14-15). Анализируя кривые ДСК, видно, что при температурах 668 и 670°C наблюдается эндотермический тепловой эффект, что соответствует температуре плавления алюминия.

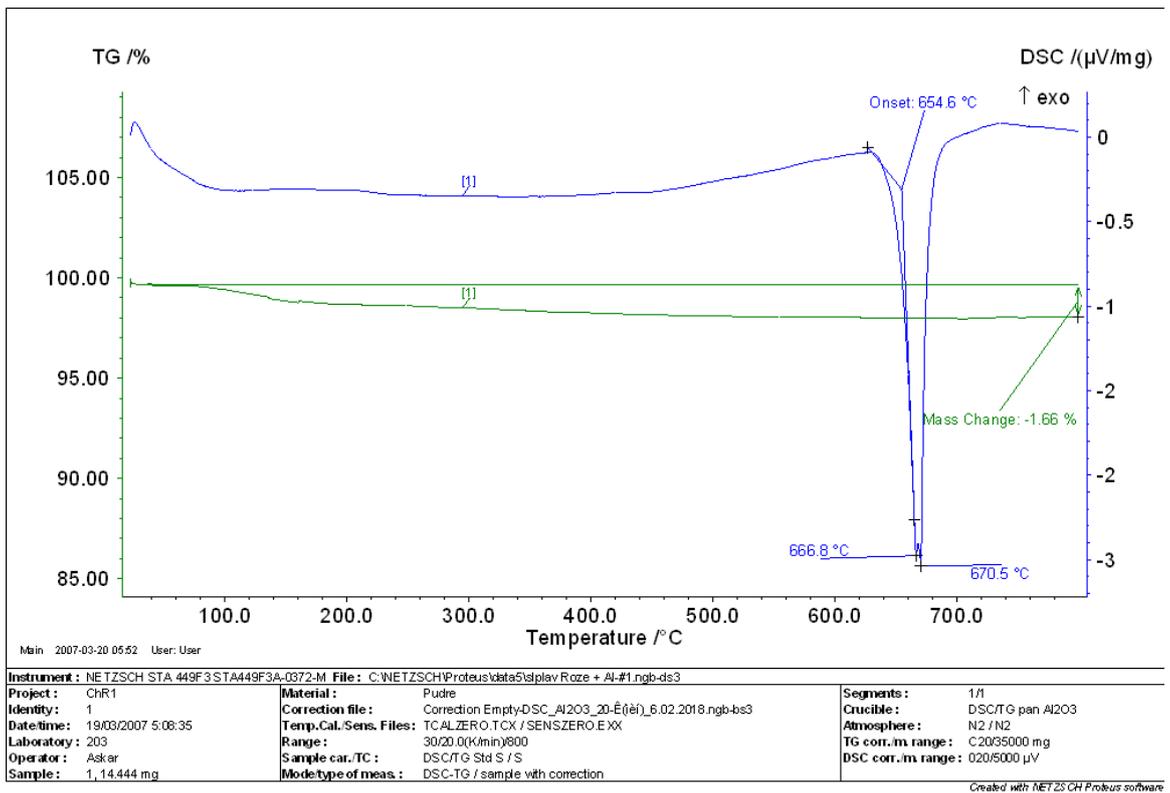


Рисунок 14 – Кривые ДСК/ТГ алюминия активированного сплавом Розе

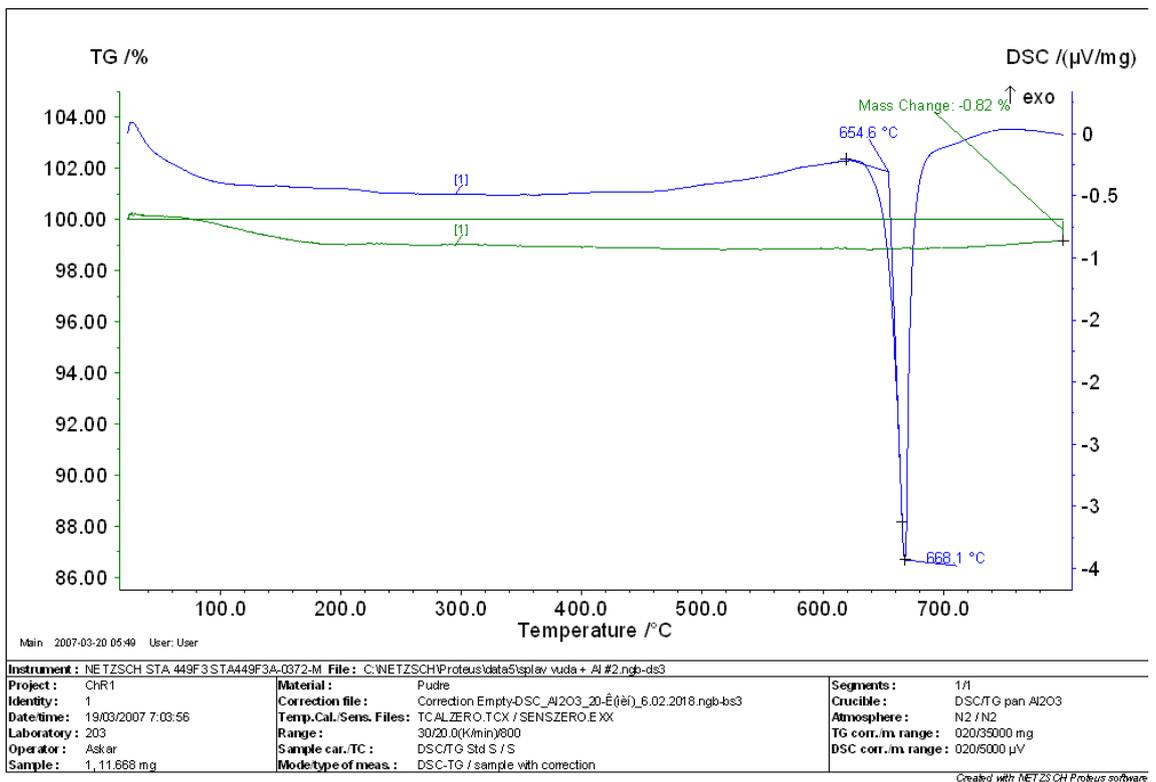


Рисунок 15- Кривые ДСК/ТГ алюминия активированного сплавом Вуда

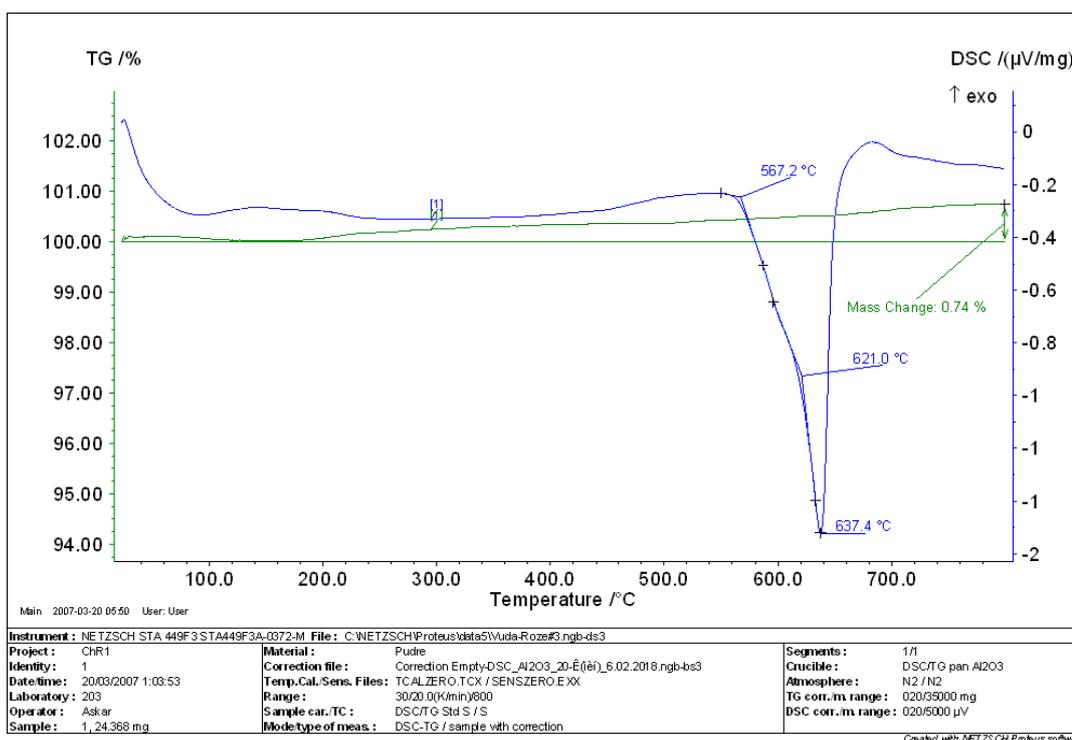


Рисунок 16 Кривые ДСК/ТГ активированного сплава алюминия Rau-85 с размером частиц 0,63мм

На рисунке 16 представлены кривые ДСК/ТГ анализа для сплава Rau-85 сразмерами частиц 0,63мм. Наблюдается эндотермический тепловой эффект при температуре 637 °С. Указанный пик соответствует температуре плавления алюминия.

ДСК анализ осадка, образующегося в результате взаимодействия активированного сплава алюминия Rau-85 с дистиллированной водой, приведен на рисунке 17.

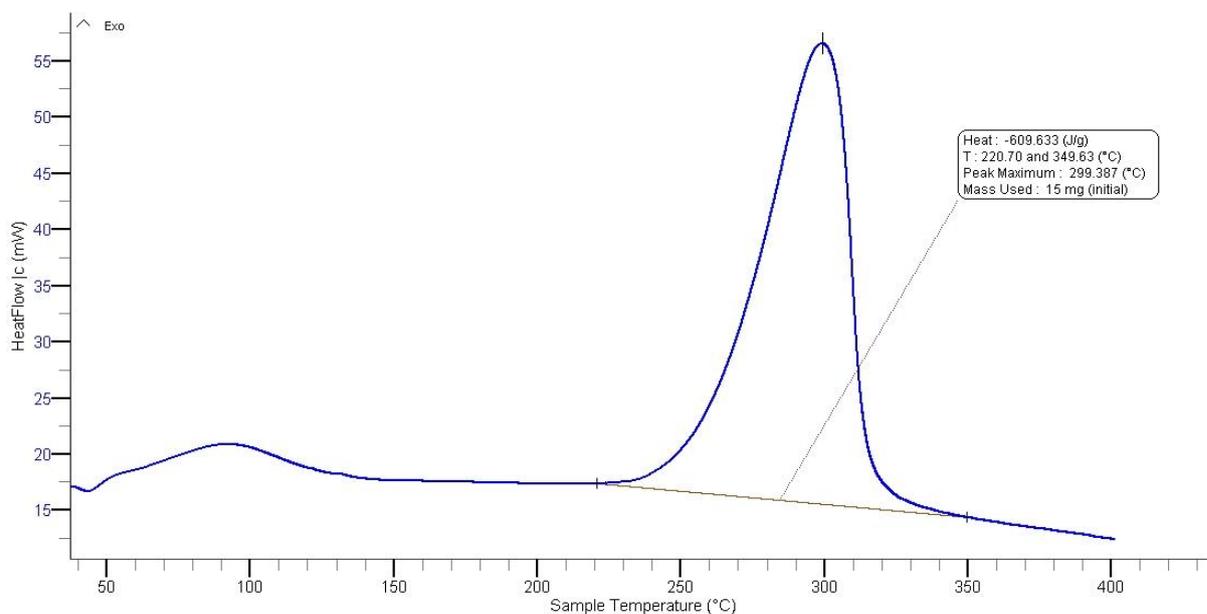


Рисунок 17 - Осадок после реакции Rau-85 с дист.водой

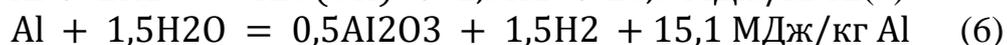
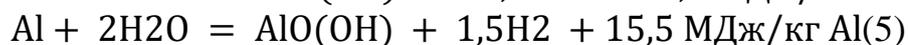
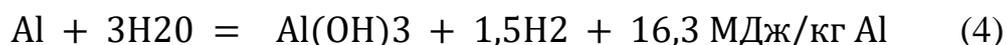
Согласно данным анализа ДСК, приведенных на рисунке 17, при температуре 299,4⁰С наблюдается экзотермический тепловой эффект, что соответствует температуре окисления байерита в бемит. Так как при комнатной температуре и до 280⁰С байерит Al(OH)₃ является самым стабильным продуктом, в то время как в диапазоне 280-480⁰С бемит AlO(OH) наиболее стабилен [162]. Это доказывает, что при комнатной температуре, при избытке воды в качестве твердого осадка основным продуктом реакции является байерит.

3.2 Изучение реакционной активности сплавов

3.2.1 Анализ реакционной способности активированных сплавов алюминия при взаимодействии с дистиллированной водой, модельными и природными пластовыми водами

Активированные сплавы алюминия проявляют различную реакционную активность в зависимости от минерального состава воды, pH, температуры среды. Взаимодействие активированного алюминия с водой происходит на поверхности алюминия с образованием водорода и гидроксида алюминия.

Взаимодействие алюминия с водой сопровождается выделением водорода и тепла, а состав твердого продукта зависит от соотношения реагентов и температуры реакции [162]:



Параллельно с данными реакциями возможно протекание реакции гидратации оксида алюминия согласно уравнениям:



В связи с этим в данной работе была изучена реакционная способность полученных сплавов алюминия с водой в зависимости от минерального состава водных растворов, pH среды, температуры. Для описания реакционной способности активированного алюминия по отношению к дистиллированной воде была изучена степень конверсии сплава серии Раи по выделению водорода в зависимости от времени реакции, при разной концентрации активирующих добавок. Характерный вид кривых степени конверсии изучаемых реакций приведены на рисунке 18.

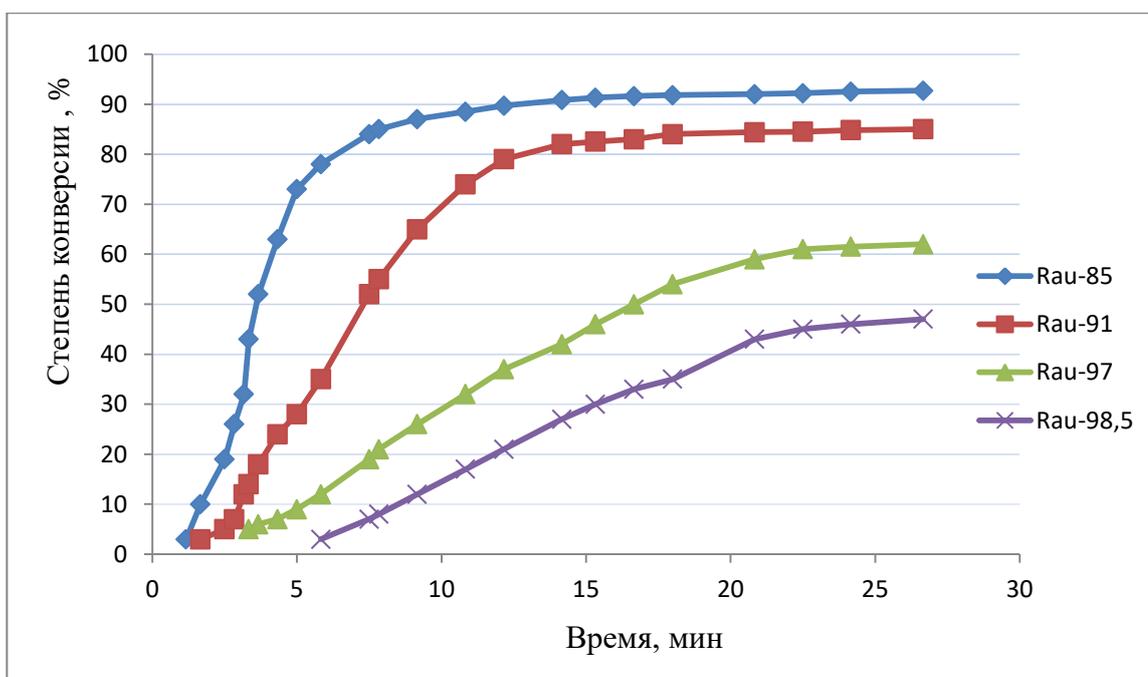


Рисунок 18 - Зависимость степени конверсии алюминия при взаимодействии сплавов серии Rau с водой от времени: сплав Rau-98,5; Rau-97; Rau-91; Rau-85

Увеличение содержания металлов-активаторов в сплаве ведет к сокращению индукционного периода. Для четвертичного сплава Rau-98,5; Rau-97; Rau-91 и Rau-85, содержащего по 0,5; 1,0; 3,0; 5,0% масс. металлов-активаторов (Ga-In-Sn), индукционный период соответствует - 6,4,3 и 0,5 мин. Период быстрого роста скорости выделения водорода, по-видимому, связан с образованием и ростом ядер продукта в реакционной зоне. Этот процесс включает взаимодействие активированного алюминия с водой с последующим в результате образованием зародышей гидроксида алюминия. Места выделения сложных эвтектик по границам зерен являются центрами зародышеобразования новой фазы. Скорость реакции, достигнув максимума, начинает снижаться, когда растущие зародыши гидроксида алюминия сливаются, образуя сплошной слой, который постепенно смещается вглубь реагирующих частиц.

В дальнейшем было изучено влияние размера частиц порошка активированного алюминия Rau-85 от 0,63мм до 10мм на реакционную способность по отношению к дистиллированной воде при комнатной температуре. В таблице 6 представлены результаты расчетов количества выделившейся удельной теплоты реакции при взаимодействии Rau-85 с дистиллированной водой от размера частиц порошка.

Таблица 6- Количество выделившегося тепла при взаимодействии Rau-85 с дистиллированной водой в зависимости от размера частиц порошка

Размеры частиц порошка Rau-85, мм	<0,63	>0,63	>1,25	>2,5	10
Удельная теплота реакции, кДж/кг	9375	9303	9926	9730	9368

Анализ полученных данных таблицы 6 показывает, что размер частиц сплава Rau-85 не оказывает значительного влияния на количество теплоты выделяющейся при окислении дистиллированной водой.

Сравнительные данные объема выделенного газа и степени конверсии в зависимости от количества реагента в дистиллированной воде приведены на рисунке 19. Установка для регистрации объема выделенных газов приведена на рисунке 2.

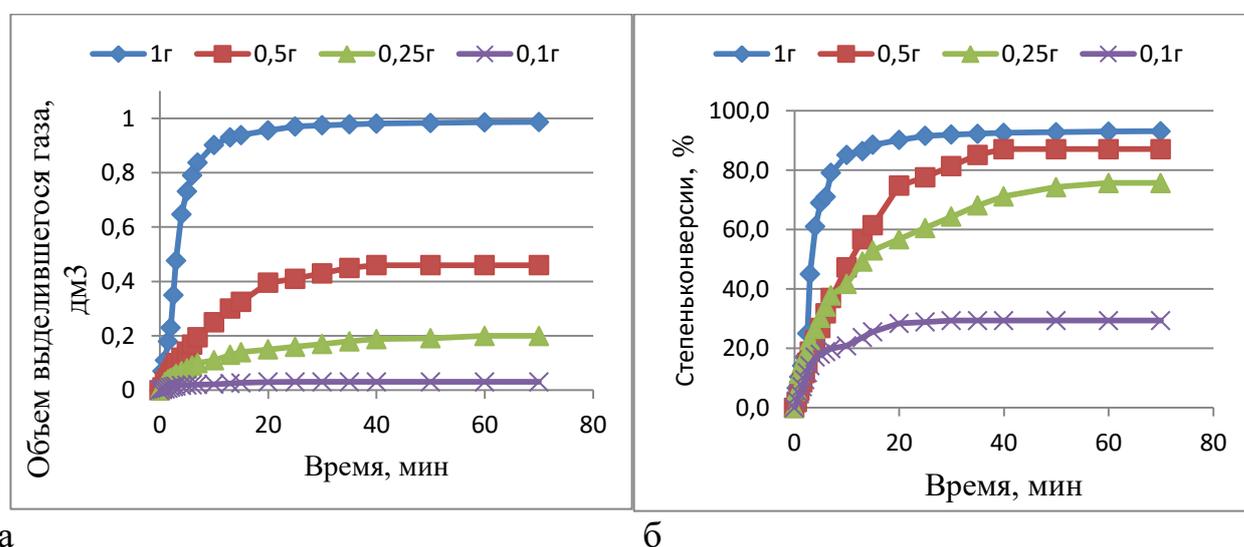


Рисунок – 19 а) Зависимость объема выделяющегося водорода от количества сплава Rau-85 во времени; б) Зависимость теоретически возможного выхода водорода от количества сплава Rau-85 во времени

Исходя из данных представленных на рисунке 19, можно сделать вывод, что с увеличением количества Rau-85, вступившего во взаимодействие, увеличивается объемный выход водорода. Так при взаимодействии дистиллированной воды с 0,1; 0,25; 0,5 и 1г Rau-85 через 70 мин выделяется всего 0,031; 0,2; 0,46 и 0,98 дм³ водорода, что соответствует 29,3; 75,6; 87 и 92,7% степени конверсии соответственно. Таким образом количество реагента Rau-85 относительно воды значительным образом влияет на степень конверсии [163].

Продолжая исследования в данном направлении, в качестве окислителя активированного сплава алюминия Rau-85, в диспергированной форме с размерами частиц до 0,63 мм изучены водные растворы бикарбоната натрия,

хлорида натрия, кальция и магния и их смеси, с добавкой и без добавки HCl [164].

Ионный состав полученного имитата пластовой воды и его физико-химические свойства представлены в таблице 7. Данные анализов таблицы 1 показывают, что модельный раствор №1 является слабощелочным, значение pH 7,81, плотность составляет 1009 кг/м³, что указывает на то, что вода высокоминерализованная. Величина окислительно-восстановительного потенциала воды составляет -48 мВ, что соответствует условиям восстановительной среды (от +200 до -300 мВ).

Таблица 7 -Ионный состав и параметры имитата пластовой воды

Модел ьный раство р	Содержание ионов, мг/дм ³					ρ, кг/м ³	pH	ОВП, мВ	Электро проводно сть, mS/cm
	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺				
№1	760	14023	7500	1100	380	1009	7,81	-48	19,59

Составы растворов электролитов и их общая минерализация приведены в таблице 8 .

Таблица 8- Состав и общая минерализация растворов электролитов

Состав электролита	NaHCO ₃ мг/л	NaCl, мг/л	CaCl ₂ , мг/л	MgCl ₂ ·6H ₂ O, мг/л	Общая минерализация, мг/л
Раствор №1 (имитат пластовой воды)	1344	18084	3046	3177	25651
Раствор №2	2688	-	-	-	2688
Раствор № 3	2688	36168	-	-	38856
Раствор № 4	5376	-	-	-	5376
Раствор №5	5376	72336	-	-	77712

Результатом тепловыделения в реакции реагента Rau-85 с водой является повышение температуры смеси. Количество теплоты, выделившегося при взаимодействии Rau-85 с водой рассчитывали по формуле:

$$Q = C \cdot \Delta T \cdot m, \text{ кДж} \quad (9)$$

где m - масса воды, кг; C - удельная теплоемкость воды (4,183 кДж/(кг·К))

$$\Delta T = T_k - T_n - \text{разность температур} \quad (10)$$

Скорость выделения водорода рассчитывали по формуле (мл/г·мин):

$$W_H = \frac{V}{m \Delta t} \quad (11)$$

где V – объем выделившегося водорода, m – масса навески Рау-85;

Δt – время между двумя замерами показаний газовых часов и термометра.

Скорость процесса окисления активированного алюминия растворами электролитов с добавками соляной кислоты увеличивается при переходе от многокомпонентного состава раствора к однокомпонентному раствору NaHCO_3 . Наибольший выход газов (1,359 л на 1г сплава) наблюдается при использовании раствора №5, содержащего 5376 мг/л NaHCO_3 и 72336 мг/л NaCl течение 8мин. Объем выделившихся газов значительно больше теоретически рассчитанного объема водорода (по стехиометрии на каждый кг Al выделяется 1,244 м³ водорода). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе экзотермической реакции водный раствор соли разогревается до 60°C, при данной температуре гидрокарбонат натрия распадается на карбонат натрия, углекислый газ и воду [165].

Эксперименты свидетельствуют о том, что на поверхности активированного алюминия в солянокислой среде появляется большое количество активных центров и реакция начинается сразу по всей поверхности. Реакция протекает без индукционного периода.

В таблице 9 приведены основные параметры протекания реакции окисления активированного сплава алюминия Рау-85с растворами электролитов. В водном растворе соляная кислота сильный электролит. По-видимому в солянокислой среде электролитическая диссоциация сдвигается в сторону образования гидратированных ионов, гидроксоний-иона H_3O^+ и OH^- (необратимая стадия), гидроксоний-ион H_3O^+ является активным окислителем. Установлено, что в модельной пластовой воде с добавками HCl (5% масс.) взаимодействие с активированным сплавом алюминия протекает с заметным увеличением выхода водорода и тепловыделения. При снижении рН пластовой воды добавкой соляной кислоты до значений ниже нуля удельная теплота реакции достигает 33712 кДж/кг.

Таблица 9–Параметры протекания реакции окисления активированного сплава алюминия Раи-85с растворами электролитов

Показатели	Дист.в ода	раство р №1 без НСl	Дист.в ода с НСl	раство р №1 с НСl	раство р №2 сНСl	раство р №3 сНСl	раство р №4 сНСl	раство р №5 с НСl
Максимальная скорость выделения газа, мл/г*мин	290	91	616	724	797	725	1087	1142
Удельная теплота реакции, кДж/кг	9714	4000	13713	21713	15999	22284	19998	33712
Объем выделившегося газа, мл	986	272	1056	1051	852	1178	1322	1359

При проведении экспериментальных работ по изучению процесса тепловыделения при окислении Раи-85 водой было выявлено, что наибольший эффект наблюдается при взаимодействии Раи-85 с пластовой водой подкисленной соляной кислотой.

Для повышения эффективности кислотных обработок карбонатных коллекторов, когда в процессе эксплуатации скважин в призабойной зоне отлагаются асфальто-смоло-парафиновые (АСП) вещества, блокирующие карбонатную породу для нормальной реакции ее с кислотным раствором предназначена термокислотная обработка. Эффективной кислотная обработка будет только в том случае, если предварительно удалить с поверхности карбонатной породы асфальто-смоло-парафиновые отложения (АСПО). Удаление АСПО возможно в процессе промывки после их расплавления.

Расплавление АСПО достигается за счет экзотермической реакции взаимодействия соляно-кислотного раствора НСl с алюминием или его активными сплавами:



где Q_T – количество теплоты, выделяющееся при реакции, кДж.

Хлористый алюминий остается в растворе. Количество выделяющейся при реакции теплоты зависит от многих факторов: концентрации кислотного раствора, его количества, количества алюминия и его вида (крошка, стружка или бруски), степени нейтрализации раствора и т.д.

Исследования проведены с использованием пластовых вод месторождения Восточный Макат АО "Эмбаунагаз"

В таблице 10 представлена зависимость температуры разогрева реакционной среды в процессе окисления активированного сплава алюминия

Rau -85 подкисленной пластовой водой, отобранной на месторождении Восточный Макат (вода на обратную закачку) в зависимости от концентрации соляной кислоты в пластовой воде. Показано, что добавки соляной кислоты приводят к увеличению удельную теплоту реакции от 7874 до 12767 кДж/кг в зависимости от концентрации кислоты в пластовой воде. Соответственно при подкислении пластовой воды выделяется значительное количество газов по сравнению с неподкисленной пластовой водой. Объем выделившихся газов достигает от 0,77 до 1,09 дм³ за 20 мин протекания реакции. Наибольшее выделение теплоты и газа было зафиксировано при 5% раствора HCl в пластовой воде месторождения Восточный Макат. Таким образом была подорана оптимальная концентрация соляной кислоты для обработки пластовых вод активированным сплавом алюминия.

Таблица 10 - Зависимость температуры разогрева реакционной среды окисления активированного алюминия Rau-85 пластовой водой от концентрации соляной кислоты в пластовой воде месторождения Восточный Макат

Концентрация HCl, %	0	1	3	5	7,5	10
Удельная теплота реакции, кДж/кг	400	7874	11692	12767	10674	8372
Объем выделившихся газов, дм ³	0,03	0,85	1,02	1,09	0,93	0,80

На основе подобранной оптимальной концентрации соляной кислоты в пластовой воде был проведен поиск оптимального расхода активированного сплава алюминия Rau-85 (таблица 11).

Таблица 11 - Зависимость выделяющейся теплоты реакции окисления активированного сплава алюминия Rau-85 подкисленной пластовой водой месторождения Восточный Макат (5% HCl) от расхода реагента

Расход реагента, г/л	5	10	15	20	30
Теплота реакции, кДж	6174,35	9418,5	11930,1	12767,3	12662,65

Для определения максимально эффективного расхода реагента Rau-85, был осуществлен концентрационный подбор в диапазоне от 5 до 30 г/л. На основе анализа кривых зависимости выделения теплоты реакции приведенных на рисунке 11 можно заметить, следует максимальная теплота реакции выделяется в течении первых трех минут реакции. Теплота процесса увеличивается с увеличением расхода реагента, при достижении значения 20 г/л дальнейшее увеличение расхода не приводит к положительным результатам.

Это можно объяснить тем, что дальнейший разогрев пластовой воды избытком реагента приводит к испарению воды, как известно, на что затрачивается в среднем 4 раза больше энергии чем для нагревания воды.

На основе подобранных оптимальной концентрации соляной кислоты и расхода реагента, последующие опыты по ТГХО проводили с использованием данных параметров: концентрация HCl – 5% и расход реагента 20 г/л. Таким образом, выявленные параметры должны обеспечивать эффективность и безопасность проведения эксперимента. Продукты реакции образуются в высокодисперсном состоянии и характеризуются низкой агломерацией. При проведении реакции в слабых растворах HCl (5%-ный в пластовой воде) образуется растворимый в пластовых водах $AlCl_3$.

Таким образом, исследование взаимодействия активированных сплавов алюминия с водой показало, что реакционной способностью сплава по отношению к воде можно управлять, вводя соответствующие добавки к воде, меняя степень их минерализации, pH среды, а также варьируя температуру опыта и условия приготовления сплава.

3.2.2 Изучение активированного сплава алюминия для очистки пластовой воды для обратного закачивания на установке поддержания пластового давления

Известно, что эффективность большинства физико-химических методов увеличения нефтеотдачи (МУН) пластов во многом зависит от состава и количества солей в пластовых водах и водах, используемых для приготовления технологических жидкостей. Резкое снижение их эффективности в условиях высокой минерализации обусловлено тем, что и при приготовлении, и при контакте технологических жидкостей с пластовыми водами происходит деструкция молекул, абсорбция химических реагентов, образование осадков, инверсия их структур и снижение нефтевытесняющей способности. Детальное исследование состава и свойств высокоминерализованных пластовых вод и их влияния на компоненты технологических жидкостей, применяемых в физико-химических методах повышения нефтеотдачи, является основой создания новых МУН, высокоэффективных в указанных средах.

Авторы работы [166] обращают внимание на то, что в литературе не дана однозначная оценка влияния минерализации закачиваемой воды на технологическую эффективность разработки нефтяных месторождений. Указывается на то, что наряду с ухудшением коллекторских свойств набухание глинистой составляющей может способствовать повышению коэффициента вытеснения нефти водой.

Для анализа химического состава пластовых вод и степени минерализации был применен метод оптико-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы ИСП-ОЭС 8000, который обеспечивает точность и надежность полученных результатов при количественном и качественном анализе определяемых компонентов, содержащихся в пластовых водах, а также возможность одновременно определять большое число неорганических элементов. Химический состав пластовых вод месторождений, находящихся в

разработке значительно меняется в результате изменения термобарических условий пласта. Поэтому, установление солевого состава пластовых вод является одной из важнейших проблем нефтегазопромысловых исследований. На поздней стадии разработки месторождения попутно с нефтью выкачивают более минерализованные и плотные воды. Дефицит пресных вод в степных, пустынных и полупустынных районах Казахстана делает невозможным разбавление пластовых вод, что приводит к насыщению пластовых вод минеральными солями и изменению химического состава [167].

Анализ пластовой воды, отобранной с месторождения Восточный Макат скважина №70 на содержание катионов после реакции с Rau-85 показал, что содержание солей до и после обработки реагентом практически не изменяется. (таблица 12). Можно отметить лишь некоторое снижение в воде катионов щелочно-земельных металлов (магний), что свидетельствует о хороших адсорбционных свойствах продукта, образующегося при взаимодействии Rau-85 с водой по отношению к этим металлам.

Таблица 12- Анализ пластовой воды, отобранной с месторождения "Восточный Макат" скважина №70 до и после взаимодействия с Rau-85

Наименование	Содержание катионов металлов, мл/ дм ³				
	Исходная пластовая вода	Температура проведения обработки			
		25*	25	40	80
Na	101500	105100	104975	109800	115080
Ca	4214	4051	4315	4003	4490
Mg	1763	1058	994	856	141
Sr	357	341	892	354	854
K	327,7	304,5	283	309,7	285
Al	3,1	4,2	7,7	0	10
As	3,3	2,3	8,2	0,2	5,7
Cr	0	0,1	0	0,1	0,2
Mn	2,2	0	5,5	0	0
Pb	1,7	0	4,2	0	0
Si	7	4	18	3	10
Fe	0,6	5,5	77,2	5,6	12,6
Zn	1,1	0,5	2,8	1,2	1,2
Cu	0,4	0	1	0	0

* расход 0,5г , в других опытах 2г.

Реагент Rau-85 был апробирован для очистки пластовой воды месторождения Восточный Макат используемой на обратную закачку для повышения пластового давления (ППД).

Результаты сравнительного анализа образца пробы пластовой воды на обратную закачку для ППД Восточный Макат после обработки активированными сплавами металлов Rau разного состава приведены в таблице 13-14. Отмечается уменьшение катионов Na с 77720 до 76480 мг/л, K с 451,6 до 441,5 мг/л, Ca с 4018 до 3724 мг/л, Mg с 1630,5 до 1331 мг/л, Si с 222,8 до

217,7мг/л, наблюдается незначительное уменьшение катионов Ca, Ba, Li, Sr и V, ионы Fe не были обнаружены.

Таблица 13 – Результаты анализа пластовой воды Восточный Макат на катионы до и после обработки реагентом Rau -85

Образец	Определяемые элементы, мг/дм ³									
	Na	K	Ca	Mg	Fe	Ba	Li	Si	Sr	V
Исходная пластовая вода до обработки	77720	451,6	4018	1630,5	-	14,2	1,5	222,8	145,4	0,37
После обработки	76480	441,5	3724	1331	-	12,8	1,1	217,7	145,3	0,20

Таблица 14 – Результаты физико-химического анализа пластовой воды Восточный Макат до и после обработки реагентом Rau -85

Пластовая вода Восточный Макат	pH	ОВП, мВ	Электропроводность, Ом/см	ρ , г/см ³	SO ₄ ²⁻ , мг/л	Cl ⁻ , мг/л	CO ₃ ⁻ , мг/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л
До обработки	6,75	23,9	178,0	1,132	35	180,2	-	79,30
После обработки	6,57	34,6	155,9	1,132	18	180,2	-	10,98

На основании полученных данных можно сделать вывод, что после обработки реагентом отмечается незначительное уменьшение показателя концентрации водорода pH с 6,75 до 6,57, уменьшение катионов Na, Ca, K, Ca. значительное уменьшение анионов гидрокарбонатов с 79,30 до 10,98 мг/л и анионов SO₄²⁻ с 35 до 18 мг/л и содержание хлоридов практически не меняется, анионы CO₃⁻ в данной пластовой воде не обнаружены.

В работе [168] обсуждены сравнительные результаты проведения ТГХО пластовой воды месторождения Восточный Мака активированными сплавами алюминия Rau-85, Rau-92,5 и Rau-97. После проведения обработки воды реагентами наблюдается уменьшение концентрации ионов кальция от 4600мг/л в исходной до 4044, 3821 и 4541 мг/л после обработки, ионы магния уменьшаются от 1920 мг/л в исходной до 893, 620 и 1839 мг/л после обработки реагентами Rau-85, Rau-92,5 и Rau-97 соответственно. Ионы железа уменьшаются от 186,6 мг/л в исходной пластовой воде до 0,532 и 1,33 после обработки реагентами Rau-85 и Rau-92,5 соответственно. В остальных случаях уменьшение количества катионов натрия, железа и ванадия незначительно.

Также в работе [169] было показано, что продукты реакции активированных сплавов Ra_{u} с водой являются прекрасными адсорбентами и коагулянтами для очистки пластовых вод нефтяных месторождений. Таким образом, активированные сплавы алюминия могут быть использованы для очистки воды для обратного закачивания в пласт на пункте ППД на предприятиях нефтедобычи с целью увеличения нефтеотдачи.

3.3 Растворение АСПО композиционными составами на основе активированных сплавов алюминия

На основании опытов по изучению реакционной активности алюминия с пластовыми водами было показано, что пластовая вода может быть использована в качестве окислителя в реакции с активированными сплавами алюминия. Для выявления возможности растворения АСПО водородом и энергией реакции активированных сплавов алюминия с водой были проведены лабораторные испытания по удалению АСПО термогазохимическим способом. В работе [170] был подобран оптимальный композиционный состав органических растворителей, активированного алюминия и воды для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений. Результаты опытов по растворению АСПО показаны в таблице 34. Образцы АСПО были отобраны из месторождений Узень, Восточный Макат и Ботахан.

Исходя из данных таблицы 15 можно заметить, что АСПО месторождения Узень хорошо растворяется в смеси растворителей гексан:толуол и имеет температуру отмыва 25°C при расходе Ra_{u-85} 0,35%. Эффективность отмыва незначительно увеличивается при увеличении расхода реагента Ra_{u-85} от 0,35% до 0,50%. Время отмыва также не изменяется.

Для разрушения АСПО месторождений Восточный Макат и Ботахан в качестве органического растворителя была выбрана нефть именно данных месторождений, в смеси с толуолом в различных соотношениях. Продолжительность времени для отмыва АСПО Восточного Макаата составила 120 минут. В качестве растворителя подобрана композиция нефти концевой сепарационной установки данного месторождения и толуола в объемных соотношениях нефть-толуол 90:10 и 95:5. Для сравнения, опыты проводились с применением ЭАВ и без него. Как показали результаты, при использовании ЭАВ эффективность отмывки значительно выше и составляет 94% в растворителе нефть-толуол в соотношении 90:10 и 87% в растворителе нефть-толуол в соотношении 95:5. Исходя из данных, приведенных в таблице 15 можно сделать вывод о том, что практически во всех случаях АСПО отмывается лучше при использовании активированного алюминия. При увеличении объемного соотношения толуола, наблюдается незначительное улучшение результатов по отмыву АСПО. Если исходить из соображений, что такой ценный продукт как толуол, будет расходоваться при таких больших объемах, это приведет к нерентабельности предлагаемого способа отмывки АСПО. Добавка ЭАВ в количестве 0,1г позволяет значительно сократить расход толуола.

Таблица 15 – Эффективность отмывки АСПО композиционными составами на основе активированных сплавов алюминия

Соотношение компонентов, мас. %				Эффективн ость отмывки, %	Время отмыва, мин	Температура отмыва, °С
Раствор итель	Толуол	Вода (пластовая)	Rau-85			
АСПО м. Узень						
Гексан	15	38,10	0,35	96,0	60	25
	15	38,10	0,50	99,2	60	25
АСПО м. Восточный Макат						
Нефть КСУ ВМ	5	30	0,1	86,2	120	60
	10	30	0,1	94,0	120	60
	40	30	0,1	99,0	120	60
	10	30	0,1	100	60	80
	5	-	-	55,0	120	60
	10	-	-	76,0	120	60
АСПО м. Ботахан						
Нефть Ботахан, ОГ	10	30	0,1	52,7	120	60
	10	30	0,1	100	18	70
	10	30	0,1	100	6	80

Таким образом в лабораторных условиях было доказано, что композиционные составы на основе активированных сплавов алюминия могут быть применены для растворения АСПО.

3.4 Лабораторные исследование воздействия активированного сплава алюминия на нефтенасыщенные керны при моделировании пластовых условий

В литературном обзоре было отмечено, что существуют различные методы увеличения нефтеотдачи пласта. Одним из наиболее перспективным являются термогазохимические методы. Также обработка ПЗП является сложной проблемой которая требует комплексного подхода в решении данного вопроса. Для изучения возможности применения предлагаемой нами технологии термогазохимической обработки ПЗС активированными сплавами алюминия были проведены опыты на природных и искусственных керновых материалах. Эксперименты проводились в лаборатории петрофизических исследований научно-исследовательского института "Каспиймунайгаз" в городе Атырау. ТГХО нефтенасыщенных кернов активированным сплавом алюминия Rau-85 была проведена с использованием двух различных установок а) приставка с кернодержателем, изготовленная из эпоксидной смолы б) система PLS - 200 с гидростатическим кернодержателем производства фирмы CoreLaboratories Instruments (США). Принципиальная разница этих установок состоит в том, что на установке PLS-200 в отличие от установки из эпоксидной смолы можно создать горное давление до 69 МПа (10 000 фунтов/дюйм²) и установить кожух для обогрева с регулированием температуры до 200⁰С. Перед

проведением опытов все образцы кернового материала были предварительно очищены от нефти и смол методом экстракции, и осуществлены стандартные исследования образцов породы. ФЕС анализ кернов с различной проницаемостью был осуществлен с применением программного обеспечения «Abacus». В качестве энергоаккумулирующего вещества использовался реагент Rau-85 в диспергированной форме, размерами частиц до 0,63 мкм [171].

На начальном этапе были проведены опыты на установке из эпоксидной смолы со спрессованным керновым материалом месторождения Восточный Молдабек. Была использована нефть и пластовая вода месторождения Карсак. Состав модели пластовой воды приведены в таблицах 3-4. Результаты стандартных исследований использованных кернов приведены в первых трех строках таблицы 15. Спрессованные образцы кернового материала использованные для экспериментов отличаются относительно высокой проницаемостью по нефти от 0,49 до 1,39 мкм² и по газам от 1,55 до 2,82 мкм². Соответственно образцы керна обладают относительно высокой пористостью, которые варьируются в пределах от 36,1 до 39,5%. Глубина отбора образцов горной породы в диапазоне от 259,6 до 260,45 метров. Порядок проведения ТГХО описан в экспериментальной части в разделе 2.5. После начала реакции Rau-85 с подкисленной моделью пластовой воды начинается выделение газов. Это способствует вытеснению нефти из порового пространства керна.

Следующим этапом исследований было проведение ТГХО активированными сплавами алюминия при моделировании пластовых условий. Для этого была использована система PLS - 200 с гидростатическим кернодержателем. Обработка осуществлялась на природных кернах нефтяного месторождения Уз. Результаты ФЕС анализа кернов приведены в таблице 15. Образцы керна относятся к терригенной породе и обладают проницаемостью по газу в диапазоне от 0,030 до 2,457 мкм² и проницаемостью по нефти от 0,006 до 1,003 мкм². Исследования были проведены с использованием нефти ряда месторождений Казахстана и пластовой воды месторождения Уз. Состав модели пластовой воды приведены в таблицах 16-17.

Подача пластовой воды и нефти в керн осуществлялась насосами с поршневыми цилиндрами, при этом пластовая вода подавалась снизу вверх, а нефть закачивалась сверху вниз. Для улучшения восстановления смачиваемости породы, нефть закачивалась в подогретом виде (40⁰С), для чего на цилиндрические поршневые емкости надевались специальные нагревательные рубашки. По объему выделенной воды рассчитывалась остаточная водонасыщенность керна. Перед тем как закачать раствор в образец керна его дегазировали, чтобы уменьшить возможность захвата воздуха порами керна.

Результаты исследования фильтрационно-емкостных свойств на образцах природных терригенных кернов различной проницаемости до и после термогазохимического воздействия активированным сплавом алюминия Rau-85 приведены в таблице 15. Скорость фильтрации флюидов была установлена в количестве 0,5 см³/мин.

Таблица 16-Фильтрационно-емкостные свойства кернов месторождений Уаз и Восточный Молдабек

Образец	Глубина отбора керна, м	Сухой вес, г	Объем зерен, см ³	Плотность зерен, г/см ³	Поровый объем, см ³	Пористость(%)	Длина, см	Диаметр, см	Общий объем, см ³	Поницаемость по газу, мкм ²	Проницаемость по нефти, мкм ²
25 (4)	259,6	*-	-	-	90	38,7	14	4,6	90,0	1,78	1,39
25 (7)	259,8	-	-	-	84	36,1	14	4,6	84,0	1,55	0,49
25(9)	260,45	-	-	-	92	39,5	14	4,6	92,0	2,82	1,08
16-(6)	987,74	156,85	59,46	2,64	22,63	27,57	7,43	3,75	82,10	0,058	0,006
16-(4)	987,31	162,32	61,51	2,64	22,72	26,97	7,57	3,76	84,22	0,059	0,008
16-(15)	982,56	157,18	59,47	2,64	22,14	27,13	7,32	3,77	81,62	0,044	0,008
15-(12)	755,57	134,66	50,92	2,64	28,00	35,48	7,22	3,73	78,93	2,457	1,003
16-(14)	982,51	162,52	61,32	2,65	22,16	26,54	7,49	3,77	83,48	0,030	0,010

*данные параметры не определяются для искусственно спрессованного кернового материала

При контакте пластовой воды с реагентом Раи -85в нефтенасыщенных кернах наблюдалось выделение газов, значительное повышение температуры. Вытеснение нефти из нефтенасыщенной породы осуществлялось газами, образовавшимися в результате взаимодействия реагента Раи-85 с пластовой водой.

Выделившиеся газы были проанализированы на хроматографе «Кристалл 5000.2» в соответствии с ГОСТ 14920-79. Состав газов после обработки керна насыщенного нефтью реагентом Раи-85 и подкисленной пластовой водой на установках из эпоксидной смолы и PLS-200 приведены в таблицах 17-18. В составе газов основная доля приходится на водород, также содержатся легкие углеводороды алканового ряда от этана до гептана, из которых значительную долю занимают углеводороды изо-строения.

Таблица 17– Компонентный состав выделившегося газа при ТГХО нефти месторождения Карсак на приставке с кернодержателем из эпоксидной смолы

Компоненты	Объемный %	Масс.%	Мол.%
Сероводород	Менее 0,001	Менее 0,001	Менее 0,001
Двуокись углерода	0,218	0,495	0,219
Кислород	7,537	12,433	7,524
Азот	10,676	15,418	10,653
Водород	80,048	66,201	80,001
Этан	0,035	0,055	0,036
Пропан	0,094	0,213	0,095
изо-Бутан	0,149	0,447	0,153
н-Бутан	0,293	0,879	0,302
нео-Пентан	0,004	0,016	0,005
изо-Пентан	0,373	1,388	0,391
н-Пентан	0,192	0,713	0,202
Гексаны	0,273	1,182	0,296
Гептаны	0,108	0,560	0,123
Всего	100,000	100,000	100,000

Анализ образцов нефти до и после термогазохимической обработки активированным алюминием нефтенасыщенных кернов проведен на жидкостном хроматографе Кристалл 5000 в соответствии с ГОСТ Р 54291-2010. По результатам анализа группового состава нефти выявлено, что после воздействия на нефтенасыщенные керны активированным сплавом алюминия Рау-85, происходит уменьшение содержания углеводородов от С33 до С40 на 2,83% и увеличение легких углеводородов начиная от С11 до С32 на 10,74% (рисунок 20) [171].

Таблица 18-Состав газов после обработки керна насыщенного нефтью реагентом Рау-85 с 5%-ным и 1%-ным раствором HCl пластовой воды

№	Время, мин	Компонент	Массовая доля, %		Объемная доля, %	
			1% HCl	5% HCl	1% HCl	5% HCl
1	1.493	водород	21,28	12.5471	83,22	73,59
2	1.919	диоксид углерода	0,66	2.0526	0,12	0,55
3	2.521	метан	-	0.0250	-	0,02
4	2.419	этан	10,81	0.2599	3,01	0,11
5	4.143	пропан	13,41	2.9934	2,35	0,79
6	7.017	и-бутан	3,37	2.3675	0,44	0,47
7	9.583	н-бутан	7,45	8.2156	0,97	1,60
8	10.857	бутен-2(цис)	3,25	-	0,46	-
9	19.437	и-пентан	2,33	5.7261	0,0013	0,0049
10	24.957	н-пентан	2,35	7.8422	0,0013	0,0066

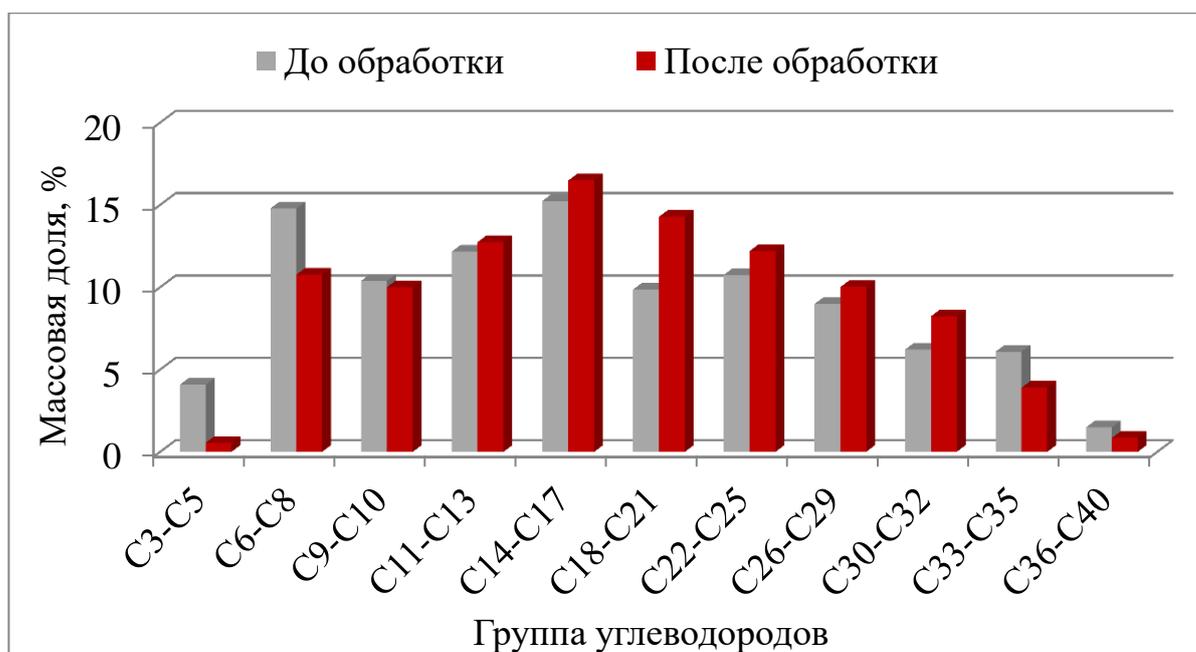


Рисунок 20 - Групповой состав нефти месторождения Акшабулак до и после обработки керн насыщенного нефтью реагентом Rau-85 и 5%-ным раствором HCl пластовой воды

Уменьшение содержания углеводородов C₃-C₅ связано с тем, что они в значительном количестве уносятся вместе с водородом. Уменьшение количества тяжелых углеводородов и увеличение более легких в составе нефти и появления углеводородных газов в газовой смеси вместе с водородом, свидетельствует о протекании сложных процессов деструкции углеводородных молекул. Аналогичные результаты по увеличению легких фракций нефти и появлению углеводородных газов наряду с водородом были зафиксированы в работе [172] при обработке нефти месторождения Кумколь гидрореагирующим сплавом Rau-85. На основе этих показателей и полученных результатах можно предположить, что происходит деструктивный гидрогенолиз тяжелых углеводородов и образование более легких. В этой связи, мы предполагаем, что основную роль в этом процессе играет водород не в виде молекулы а в виде атома.

Заключительным этапом исследований на кернах было апробирование ТГХО активированного сплава алюминия Rau-85 в качестве вытесняющего агента со стороны нагнетательных скважин. На рисунке 21 представлены сравнительные кривые коэффициента вытеснения нефти при ТГХО на двух установках и вытеснением водой. При обработки керн наблюдалось вытеснение нефти за счет выделившегося в ходе реакции газа. Эти данные согласуются с литературными источниками где описывается, что основным преимуществом применения газов для вытеснения нефти является растворение газов и снижение вязкости нефтей, способствующий более полному извлечению из недр.

Коэффициент вытеснения нефти водой рассчитывали по формуле:

$$\beta_{\text{выт}} = \frac{V_{\text{н.выт}}}{V_{\text{н.нач}}}$$

где, $V_{н.выт.}$ - количество вытесненной из модели нефти, см³;
 $V_{н.нач}$ - количество нефти, первоначально содержащееся в модели, см³.

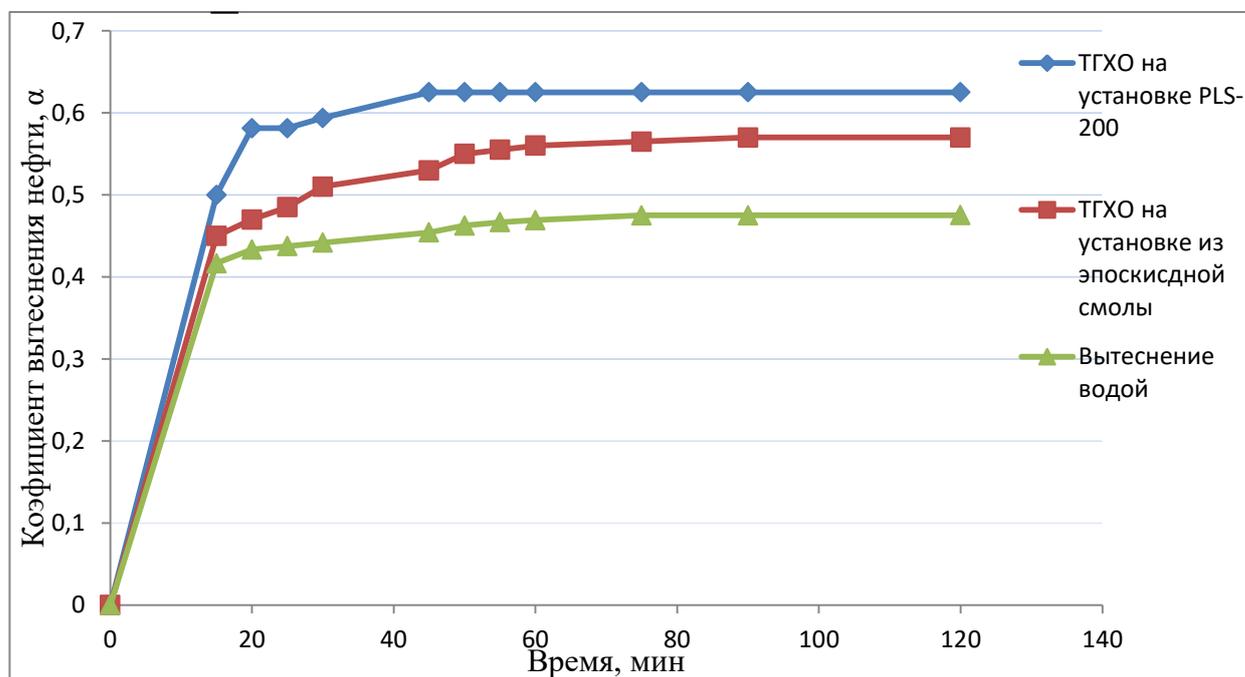


Рисунок 21 -Зависимость коэффициента вытеснения нефти из керна в зависимости от продолжительности процесса

Полученные результаты приведенные на рисунке 21 показали, что коэффициент вытеснения нефти пластовой водой составляет всего 0,47, в то время как со сплавом $Rau-85$ наустановках из эпоксидной смолы и PLS-200 достигает 0,57 и 0,625 соответственно. Эти показатели свидетельствуют, что коэффициент вытеснения нефти при термогазохимической обработке нефтенасыщенного керна активированным сплавом алюминия на 10-15% превышает коэффициент вытеснения нефти пластовой водой.

Таким образом, на образцах нефтенасыщенного керна показано, что при взаимодействии активированного сплава алюминия (реагент $Rau-85$) с пластовыми флюидами выделяется большое количество тепла, атомарного водорода, углеводородных газов. Выявлено, что углеводородные газы от метана до пентана образуются непосредственно в кернах в процессе гидрогенолиза атомарным водородом нефти.

3.5 Опытные промышленные испытания активированного сплава алюминия для обработки призабойной зоны скважин месторождения Карсак

На основе полученных положительных результатах по ТГХО на керновом материале при моделировании пластовых условий [171], при финансовой поддержке АО «Эмбаунайгаз» проведена апробация в опытно-промышленных

условиях термогазохимического способа(ТГХО) очистки призабойной зоны скважины от АСПО воздействием на ПЗС реагентом Rau-85[173, 174]. Исследования проведены на 5 добывающих скважинах № 254, 228, 608, 606 и 111 месторождения Карсак (Атырауская обл.).

Технология проведения ТГХВ состоит из нескольких стадий. Подготовка скважины к обработке, спуск активированного сплава алюминия в герметичном контейнере до интервала перфорации. Установка пакера и опрессовка под давлением 5 МПа на 10м выше интервала перфорации. Затем следует разгерметизация контейнера для реакции сплава с водой. Для качественного проведения процесса в НКТ была прокачена пластовая вода. Вскрытие скважины проводится через 18 часов после начала реакции.

Результаты ОПИ представлены в таблице 19. Наилучший результат наблюдается после проведения термогазохимической обработки ПЗС скважины № 254 когда дебит нефти увеличивается более чем в 20 раз и достигает 7,1 т/сут вместо 0,3т/сут. Кроме того во всех других скважинах наблюдается увеличение дебита нефти. Лишь после ТГХОПЗС скважины № 606 не зафиксировано увеличение дебита нефти. Это можно объяснить слабым цементированием старой скважины, и тем что из-за плохого состояния скважины произошел заколонный переток нефти.

Таблица-19 Сравнительные данные по производительности скважин до и после проведения термогазохимической обработки ПЗП активированными сплавами алюминия

Наименование показателей	Скважина №111		Скважина №228		Скважина №254		Скважина №608 (под пакером, опрессовка под P=30атм.)		Скважина №606 (под пакером, опрессовка под P=10атм.)	
	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки
Дебит скважины (Q _ж), м ³ /сут	1,8	7,1	1,0	5,9	11,2	10,9	30,2	27,5	25	21,4

Продолжение таблицы 19

Наименование показателей	Скважина №111		Скважина №228		Скважина №254		Скважина №608 (под пакером, опрессовка под P=30атм.)		Скважина №606 (под пакером, опрессовка под P=10атм.)	
	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки	До обработки	После обработки

	До обработки	После обработки								
Q _{нефти} , т/сут	0,6	1,6	0,4	2,7	0,3	7,1	0,54	1,5	0,9	0,2
Обводненность %	62,0	75	50,0	2,7	97,0	20	98,0	94,0	96,0	99,0
Показания глубинного манометра, атм	21,4	41\27	24,8	26,5	5,0	35,0	38,2	47,8\24,9	24	28,5
Показания термометра, °С	16,3	74,3	19,5	22,3	21	25	18,8	22,5	16,3	18,9

Для выявления механизма влияния активированных сплавов на пластовые флюиды осуществлен полный сравнительный анализ нефти до и после обработки реагентом Rau-85. Выявлено улучшение физико-химических свойств проб нефти после проведения ОПИ. Изменение плотности нефтей со скважин № 228,254, 606,608 и 111 месторождения Карсак до и после обработки реагентом Rau-85 приведены на рисунке 22. На основе приведенных данных видно, что плотность нефти после проведения ТГХО снижается в трех скважинах. Увеличение плотности нефти скважины 606 как было отмечено выше, можно объяснить плохим техническим состоянием колонны скважины.

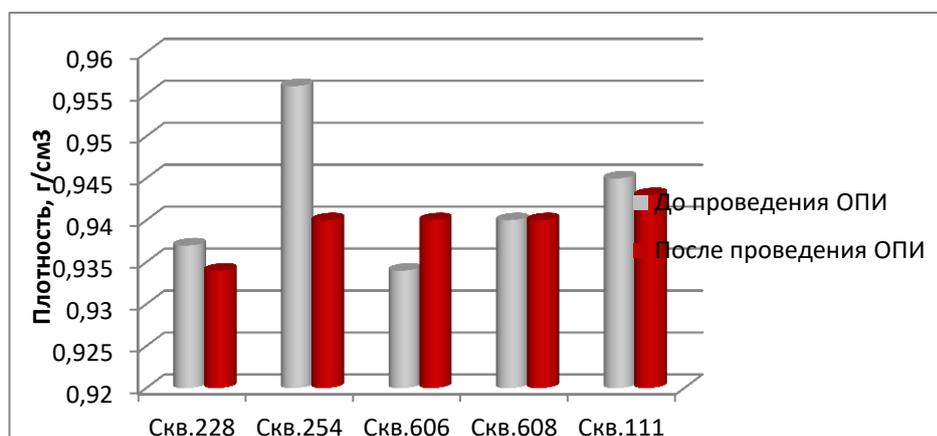


Рисунок 22 Анализ плотности проб нефти со скважин № 228,254, 606,608 и 111 до и после проведения ОПИ

Следует отметить, что характеристики нефти до и после обработки значительно отличаются. Перегонка образцов товарной нефти на АРН-2 осуществлена в Независимом центре экспертизы нефтепродуктов "ORGANIC" г.Алматы и на АРН-2 НАО "КазНИТУ имени К.И.Сатпаева". Результаты фракционного состава представлены на рисунках 23-24. Для получения наглядной картины изменения фракционного состава нефти после обработки были построены кривые ИКТ. Следует подчеркнуть, что после обработки ПЗП

при проведении ОПИ состав и структура нефти претерпевает изменения. Выход светлых фракций нефти со скважины №606 до обработки составляет 51%, со скважины №608- 40%.

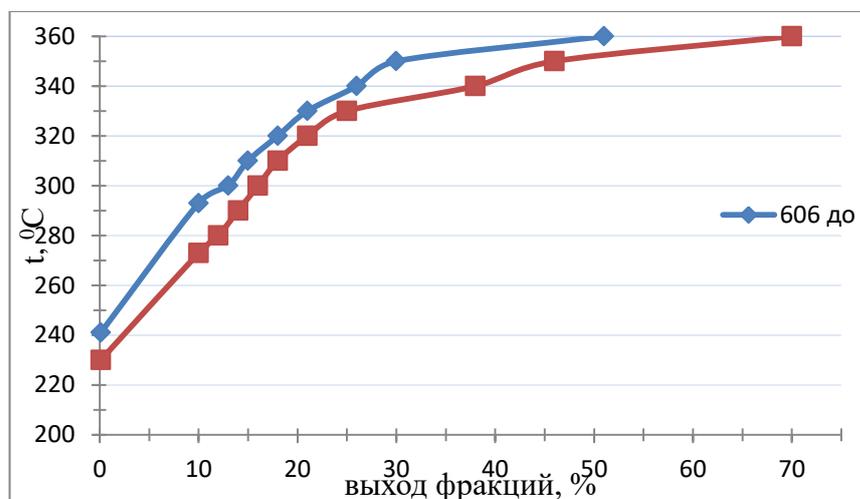


Рисунок 23- Кривые ИТК атмосферной перегонки нефти месторождения Карсак скважина №606 до и после ОПИ

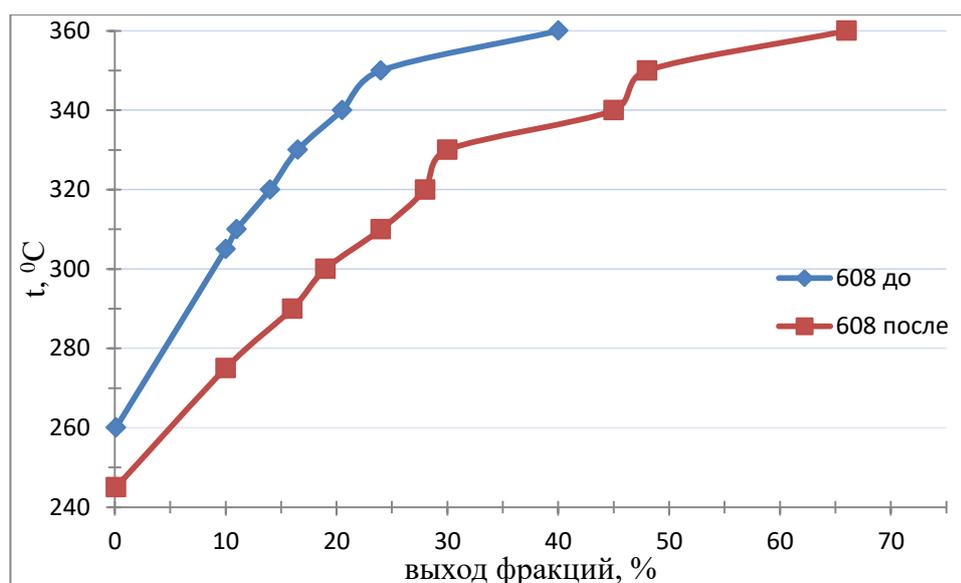


Рисунок 24 -Кривые ИТК атмосферной перегонки нефти месторождения Карсак скважина №608 до и после ОПИ

Так, из анализа следует, что после проведения ОПИ выход светлых фракций нефти, отобранной со скважины №608 увеличивается на 26%, температура начала кипения фракции снизилась с 260 до 245°С, температура отгонки 10% нефти с 305 до 275°С.

Выход светлых фракций нефти, отобранной со скважины 606 увеличился на 19% температура начала кипения фракции снизилась с 241 до 230°С, температура отгонки 10% нефти с 305 до 275°С.

Параллельно с изучением фракционного состава был определен групповой состав нефти скважины №608. В таблице 20 приведены

сравнительные результаты группового состава нефти месторождения Карсак (скважина №608) до и после обработки Rau-85.

Таблица 20 – Изменение группового состава нефти месторождения Карсак скважины №608 до и после обработки Rau-85

Структурно- групповой состав	месторождение Карсак скважина №608	
	до ОПИ	после ОПИ
Содержание мех.примесей, %	2,6	2,7
Содержание асфальтеновых компонентов, %	2,64	2,6
Содержание силикагелевых смол, %	9,8	8,5
Содержание парафинов, %	2,1	2,1
Давление насыщенных паров, кПа	20,9	27,3

Анализ таблицы 18 позволяет сделать вывод о том, что наиболее сильные изменения наблюдаются в содержании смол. После обработки Rau-85 концентрация уменьшилась на 1,3%. Также увеличение давления насыщенных паров нефти после проведения ОПИ свидетельствует о том, что увеличилось содержание более легких и летучих компонентов нефти.

Зависимость кинематической вязкости нефти м.Карсак (скважина № 254) от температуры до и после проведения ОПИ представлена на рисунке 25. Из анализа рисунка следует, что вязкость определенная при температуре 30°C снизилась с 1200 до 800 мм²/с (на 33%).

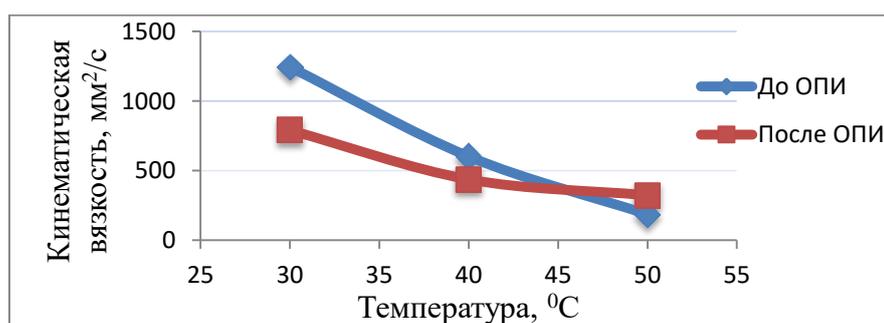


Рисунок 25 - Зависимость кинематической вязкости нефти м.Карсак (скважина № 254) от температуры до и после проведения ОПИ

На основе полученных результатов ОПИ можно сделать вывод, что ТГХО ПЗС активированными сплавами алюминия является высокоэффективным методом для увеличения дебита нефти. Данный метод рекомендуется для обработки скважин, характеризующихся снижением дебита нефти из-за закупоренных АСПО нефтеносных каналов [158, 170]. Одним из основных

преимуществ данного способа это 100% отечественная технология, которая позволит избежать зависимости от зарубежных реагентов и технологий.

3.6 Разрушение аномально стойких водонефтяных эмульсий и нефтяных шламов композиционными составами на основе активированных сплавов алюминия

Опираясь на результаты [171, 172, 173, 175] полученные при изучении влияния выделяющегося атомарного водорода на тяжелые компоненты в составе нефти в работе было исследована возможность утилизации нефтешламов с целью дополнительного извлечения нефти с применением активированных сплавов алюминия. ориентированный на потребности предприятий Казахстана, в частности, ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод», ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», АО «Озенмунайгаз».

3.6.1 Разрушение нефтешлама ТОО «ПНХЗ»

Как следует из литературного обзора, рост производительности нефтеперерабатывающего завода сопровождается возрастанием количества накапливаемого нефтешлама. В среднем на каждые 500 т переработанной нефти получается 1 тонна нефтешлама [176]. Отмечается [3], что во всем мире каждый год накапливается 60 млн тонн нефтешлама и суммарный объем накопленных нефтяных шламов достигает 1 млрд тонн. В связи с этим есть необходимость поиска новых высокоэффективных путей утилизации нефтешламов.

Образец нефтешлама ТОО «ПНХЗ» первоначально оценивали на предмет принадлежности к фазовому состоянию, так как от этого зависят последующие операции разрушения нефтешлама. Если состояние нефтешлама жидкое, то далее следуют операции термообработки для отгонки легких фракций. Если состояние нефтешлама твердое, то разрушение нефтешлама может включать стадию разжижения углеводородным растворителем (нефтью), стадии обработки реагентами, отстой. Для перевода нефтешлама из высокоэластичного в вязко-текучее состояние используют также нагрев, после чего проводят операции по извлечению легких фракций [177].

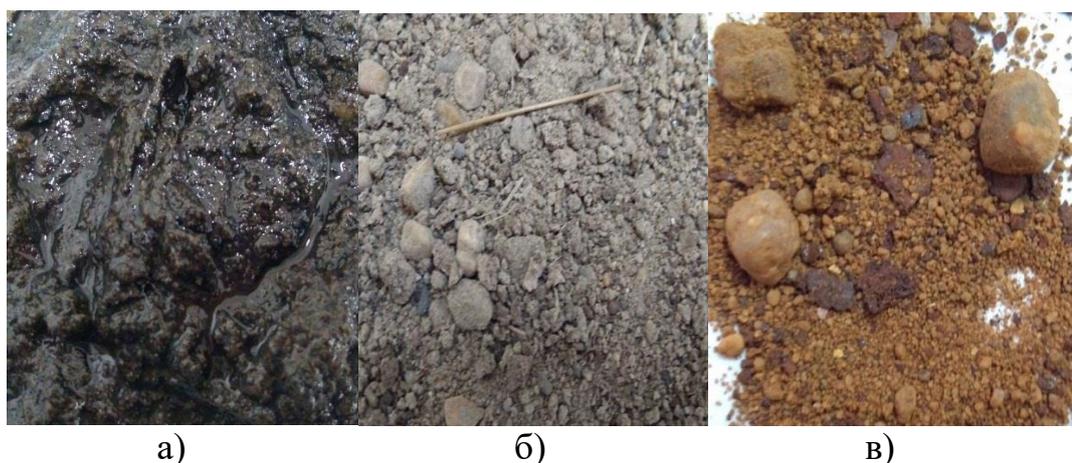
Состав нефтяного шлама резервуарного типа (донные отложения) с резервуара хранения прямогонного мазута Р-2 парк 29-5\1 приведены в таблице 21. Как следует из табличных данных, изучаемая проба характеризуется большим содержанием механических примесей. Пробы нефтешлама ТОО «ПНХЗ» можно отнести к твердым отложениям.

Таблица 21- Состав нефтешлама с резервуара хранения прямогонного мазута Р-2 парк 29-5/1 (проба отобрана 24.07.17)

Наименование	Состав нефтешлама	% масс.
Донный нефтешлам с	вода	12,36

резервуара хранения прямогонного мазута Р-2 парк 29-5/1	механические примеси	70,50
	Нефтепродукты (органическая часть)	17,14

На рисунке 26 приведены фотоснимки образцов нефтешлама до определения механических примесей, после термогазохимической обработки и после выжигания органической части шлама. Исходный нефтешлам представляет густую массу черного цвета, после прокаливания при 600°C осадок приобретает рыжий оттенок и становится рассыпчатым.



а) образец исходного нефтешлама; б) образец нефтешлама после термогазохимической обработки; в) после прокаливания при 600°C

Рисунок 26 - Фотоснимки образцов нефтешлама

Элементный состав механических примесей шлама ПНХЗ был определен на рентгено флуоросцентном спектрометре X -RAYINNOV-X SYSTEMS (таблица 22). Согласно полученным результатам приведенных в таблице, в механических примесях в большом количестве содержится железо 87,9% и следы других элементов Ti, Mn, Ni, Zn, Zr в количествах от 0,04 до 0,61%.

Данные таблицы 23 свидетельствуют, что нефтепродукты в пробе нефтешлама относятся к парафинистому типу (содержит 4,67 % смолы, 1,98 % асфальтена и парафина 6,88%). Содержание обессмоленной нефти 87,07%.

Таблица 22 – Результаты рентгенофлуоросцентного анализа по определению содержания металлов в мех.примесях нефтешлама ПНХЗ

Металлы	Содержание, %
Ti	0,6105
Ti +/-	0,0760
Mn	0,5240

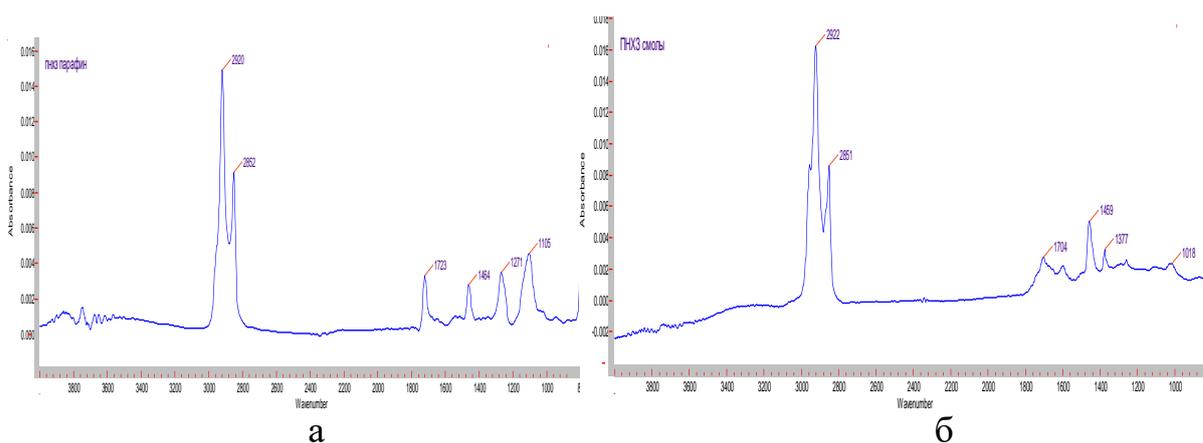
Mn +/-	0,0419
Fe	87,8793
Fe +/-	0,3364
Ni	0,2284
Ni +/-	0,0422
Zn	0,2748
Zn +/-	0,0397
Zr	0,0897
Zr +/-	0,0056

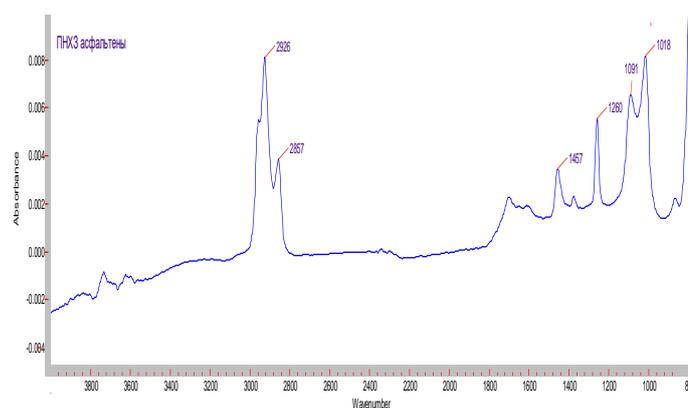
В таблице 23 приведены результаты анализа нефтяной части нефтешлама на содержание силикагелевых смол, асфальтенов и парафинов.

Таблица 23 -Содержание силикагелевых смол, асфальтенов и парафинов в нефтешламе

Показатели	Содержание, % масс
Содержание силикагелевых смол	4,67
Содержание асфальтенов	1,98
Содержание парафинов	6,88

Групповой состав выделенных парафинов, смол и асфальтенов изучены методом ИК-спектроскопии при 20°С на ИК-Фурье – спектрометре марки Cary 660 FTIR.ИК- спектральный метод был привлечен для выявления отличия в составах и структуре групповых компонентов, выделенных из нефшлама. ИК-спектры парафинов,смол и парафиновпредставлены на рисунке 27.





В

а- парафины; б-смолы; в-асфальтены

Рисунок 27- ИК-спектры тяжелых компонентов нефти в составе нефтешлама ТОО «ПНХЗ»

Из ИК-спектра парафина (рисунок 27 а), видно, что в его составе содержится интенсивный набор полос поглощения в области 2920 и 2852 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям С-Н-связей метильных и метиленовых групп. Полосы поглощения в области 1464 см^{-1} обусловлены $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ группами. Полоса поглощения в области 1271 см^{-1} свидетельствует о наличии неразветвленных парафиновых цепей [178].

Из рисунка 27 (б) следует, что смолы характеризуются высоким содержанием С-Н связи насыщенных углеводородов в областях полос поглощений 1377 , 1459 , 2861 , 2922 см^{-1} . Полосы поглощения в ИК-спектрах 1018 и 1704 см^{-1} свидетельствуют о присутствии в образцах как ароматических структур, так и карбонильных групп.

В спектре асфальтенов (рисунок 27 в) наблюдаются ассиметричные и симметричные колебания $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ групп при 2926 , 2857 см^{-1} . Полосы поглощения приблизительно в области 1700 см^{-1} обусловлены наличием карбоксильных групп. Также присутствует полоса деформационных колебаний при 1457 см^{-1} , характерные для валентных колебаний С-С связей метильных групп.

Разрушение нефтешламов известными классическими методами описанными в работе [179] и литературном обзоре не привело к положительным результатам.

В дальнейшем были осуществлены исследования по разрушению нефтешлама термогазохимическим методом. В качестве реагента использовался активированный сплав алюминия Rau-85, в диспергированной форме с размерами частиц до $0,63\text{ мм}$. Разработанная технология состоит из четырех этапов. Первый этап ввод в реактор нефтешлама и органического растворителя для разбавления. Вторым этапом является добавление горячей дистиллированной воды для разогрева смеси и вымывания хлористых солей в составе нефтешлама. Затем введение активированного сплава алюминия (реагент Rau-85) в водный слой смеси для реакции с водой. Заключительным этапом является фильтрация содержимого реактора от механических примесей с последующим отделением водной фазы от нефтяной. Результаты опытов по

подбору наиболее эффективных композиционных составов из органических растворителей и реагента Rau-85 для разрушения нефтешлама термогазохимическим воздействием представлены в таблице 22.

Результаты ТГХО нефтешлама ТОО «ПНХЗ» композиционными составами на основе активированных сплавов алюминия приведенные в таблице 24. Для разжижения нефтешлама были использованы моно- и поликомпонентные органические растворители. Согласно полученным данным [180], композиции с использованием моноконпонентных органических растворителей (гексан, бензол, о-ксилол) отличаются невысокой эффективностью разрушения нефтешлама, степень извлечения нефти которых не превышает 48,4-53,0%. Данные свидетельствуют о том, что лучшие результаты по разрушению нефтешлама были получены при использовании поликомпонентных растворителей 646, уайт-спирит и добавлением гексена в данные растворители. В композиции растворитель-646 при соотношении нефтешлам:растворитель 1:1 и расходе реагента Rau-85 20кг/т, степень извлечения нефти достигает 90,5%. В композиции с применением уайт-спирита максимальная степень извлечения нефти 83,1% была получена при соотношении нефтешлам:растворитель 1:4 и расходе реагента Rau-85 10кг/т.

Таблица 24 – Результаты экспериментов по термогазохимической обработке нефтешлама

Растворитель	Соотн. шлам: раств.	Соотн шлам: вода	Расход Rau-85, кг/т	Остаточное содержание нефти в кеке, %	Степень извлече-ния нефти, %
Уайт-спирит	1:1	1:1	10	6,6	61,5
	1:1,5	1:2	20	4,4	74,3
	1:2	1:2	10	6,1	64,4
	1:2	1:4	20	5,3	69,1
	1: 4	1:4	10	2,9	83,1
Растворитель-646	1:0,5	1:4	20	8,2	52,2
	1:1			1,63	90,5
	1:2			1,88	89,0
Раств.646:Гексен = 95:5	1:2	1:4	20	2,3	86,6
Уайт-спирит:Гексен= 95:5	1:1	1:4	10	4,86	71,6
			20	3,99	76,7

Гексан	1:1	1:4	10	7,13	49,1
			20	6,99	50,3
Бензол	1:1	1:4	10	6,14	51,2
			20	5,35	53,0
О-ксилол	1:1	1:4	10	7,04	48,4
			20	6,28	49,9

При введении порошкообразного сплава на основе активированного алюминия Rau-85 в результате экзотермической реакции с водой происходит бурное газовыделение и разогрев шлама, и затем быстрое разделение нефтешлама на водную и нефтяную фазы с осаждением механических примесей. При фильтровании на фильтре остается нефтяной кек. Результаты прокаливания механических примесей после обработки нефтешлама реагентом Rau-85 приведены в таблице 25.

Таблица 25 -Результаты прокаливания механических примесей (кек) после ТГХО нефтешлама ТОО «ПНХЗ» реагентом Rau-85 в смеси растворителей уайт-спирит: гексен (95:5), температура прокаливания 600°С, 1 час

Проба механических примесей	Навеска до прокаливания, г	Навеска после прокаливания, г	Потери, г	Потери, %
Кек после ТГХО	9,950	9,393	0,557	5,6
Кек после ТГХО после экстракции	8,520	8,168	0,352	4,13

Данные таблицы 25 показывают, что в кеке остаточное содержание нефтепродуктов составляет от 4,13 до 5,6 масс. %. Что свидетельствует о значительном содержании в мех. примесях высокомолекулярных асфальтенов, которые не растворимы в органических растворителях и разлагаются при высоких температурах.

Определение фазового состава механических примесей, выделенных из нефтешлама прокаленных при 600°С в течение 1 часа проводили методом рентгенофазового анализа на рентгенофазовом дифрактометре D8 Advance (Bruker).

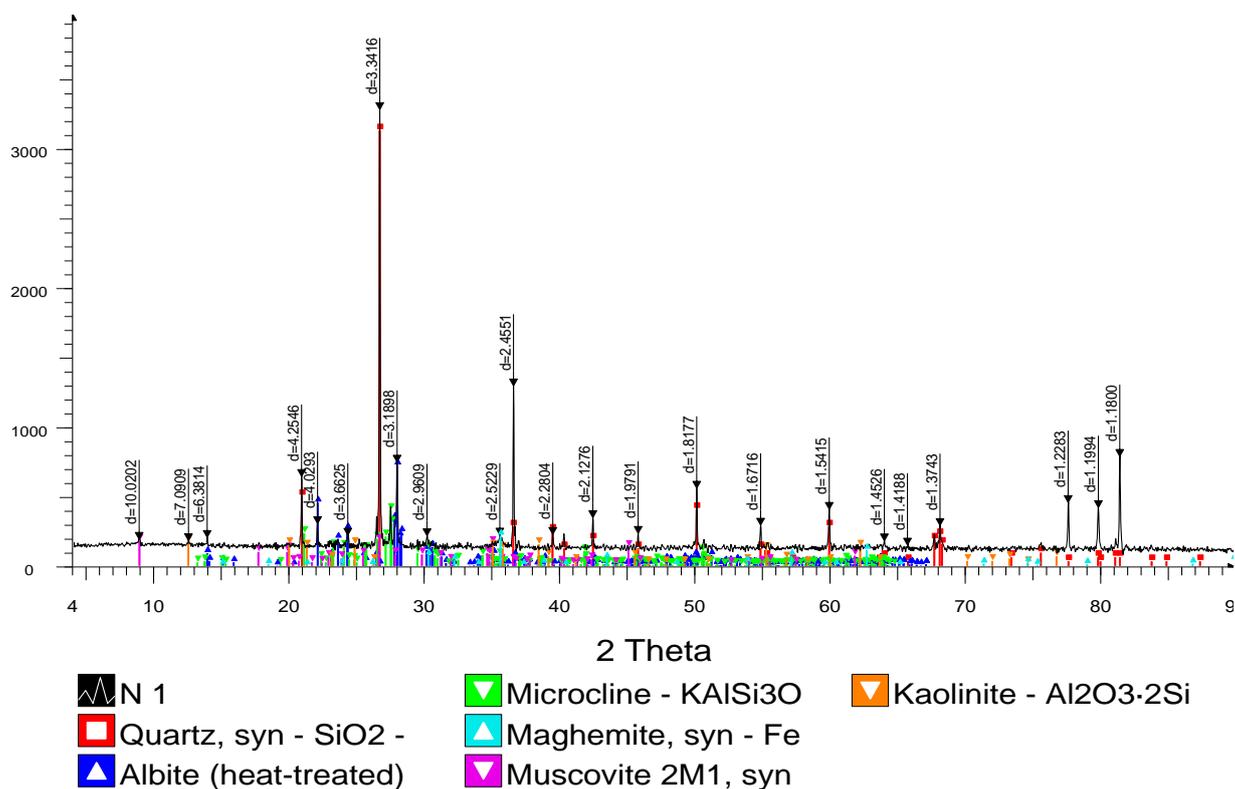


Рисунок 28- Рентгеновский спектр механических примесей нефтешлама ТОО «ПНХЗ»

Результаты фазового состава механических примесей до и после обработки нефтешлама реагентом Rau-85 в смеси растворителей уайт-спирит: гексен (95:5) приведены в таблице 26.

Таблица 26- Результаты рентгенофазового анализа механических примесей (грубый шлам) нефтешлама отобранного с резервуара хранения прямогонного мазута до и после обработки нефтешлама реагентом Rau-85 в смеси растворителей уайт-спирит: гексен (95:5)

Наименование соединения	Формула	Содержание, %
Кварц Silicon Oxide	SiO ₂	63,1
Albite	NaAl(Si ₃ O ₈)	16,5
Microcline	KAl(Si ₃ O ₈)	6,9
Magnetite	FeO·Fe ₂ O ₃	6,4
Muscovite	KAl ₂ (Si ₃ AlO ₁₀)(OH) ₂	4,1
Hematite	Fe ₂ O ₃	-
Clinocllore	Al ₂ Mg ₅ (Si ₃ O ₁₀)(OH) ₈	-
Aluminum Silicate	Al _{1.62} Al _{1.27} Si _{11.33} O ₂₄ ·9	-
Kaolinite	Al ₂ O ₃ ·2 (SiO ₂) 2 H ₂ O	2,9

В результате исследований было выявлено, что основными составляющими минеральной части нефтешлама являются кварцевый песок (63,1%), альбит полевые шпаты (16,5%), Microcline -силикаты (6,9%), магнетит, оксиды железа (6,4%), мусковит, алюмосиликаты калия и алюминия (4,1%), каолин (2,9%).

Минеральная часть исследуемых нефтешламов, как свидетельствуют результаты исследования на фазовый и минеральный состав, пригодна для использования их в качестве наполнителей для композиционных материалов.

На рисунке 29 представлены данные по атмосферной разгонке нефтяной содержимой шлама после обработки реагентом Rau-85. Как видно из кривой ИТК нефтепродукты являются высококипящими с большим содержанием дизельной фракции. Начало кипения составляет 230⁰С и далее до 360⁰С разгоняется 45,8% нефтепродукта.

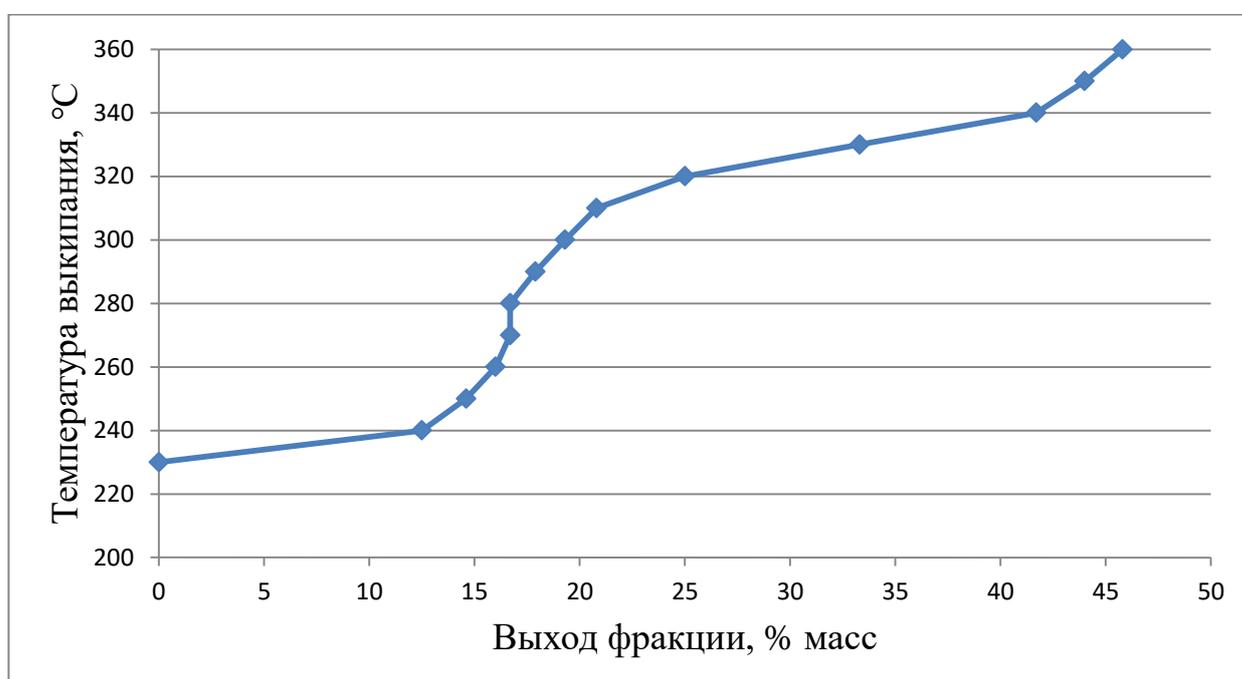


Рисунок 29 - Кривая атмосферной фракционной разгонки (ИТК) нефтяной содержимой шлама после термогазохимической обработки Rau -85

На основе полученных результатов были сформулированы и переданы предложения по использованию активированных сплавов алюминия для разрушения нефтяного шлама ТОО «ПНХЗ»[181].

3.6.2 Разрушение нефтешлама ТОО«АНПЗ»

Согласно ГОСТ 2517-2012 пробы нефтешламов для анализа были отобраны из разных глубин прудов дополнительного отстоя ТОО «АНПЗ» и значительно различаются содержанием нефти, воды и механических примесей.

Для получения подробной информации о нефтешламе с целью подбора наиболее оптимальных условий на начальном этапе был проведен подробный физико-химический анализ всех образцов нефтяных шламов. В таблице

27представлен компонентный состав проб нефтяных шламов. Нижний слой (проба №3) отличается наибольшим содержанием механических примесей 34,65 % и наименьшим содержанием нефтепродуктов 19,65%. Средний (проба №2) и верхний (проба №1) слои имеют содержание нефтепродуктов 36,65 и 32,5% соответственно. Пробы в обычных условиях представляют собой сложную физико-химическую смесь нефтепродуктов, воды, механических примесей и органических соединений, используемых при нефтепереработке, и имеющий пастообразную консистенцию.

Таблица 27 Содержание примесей в образцах нефтешламов отобранных из ПДО ТОО «АНПЗ»

Нефтешлам	Содержание воды, %	Содержание механических примесей, %	Содержание нефтепродуктов, %
Верхний слой (проба №1)	52,4	15,1	32,5
Средний слой (проба №2)	49,95	13,4	36,65
Нижний слой (проба №3)	45,7	34,65	19,65

Нефть из нефтешлама была отделена и обезвожена хлористым кальцием и деэмульгатором, однако определение содержания воды в нефти методом Дина Старка показало, что полного обезвоживания этими методами достичь не удастся, проба содержит остаточную связанную воду. Поэтому эксперименты проводились с частично обезвоженной нефтью пробы №1.

В таблицах 28 и 29 приведены результаты экспериментальных определений плотности при различных температурах и кинематической вязкости пробы №1. после обезвоживания хлористым кальцием в течение 24 часов и деэмульгатором и нагреве в течение 8 часов.

Анализ данных таблиц 28 и 29 свидетельствует, что при повышении температуры от 0 до 90 °С происходит плавное снижение плотности от 870,40 до 805,02 кг/м³ для пробы №1 после обезвоживания с хлористым кальцием и от 876,2 до 809,1 кг/м³ после обезвоживания с деэмульгатором. Кинематическая вязкость уменьшается с повышением температуры от 5 до 80 °С с 34,46 до 2,42 мм²/с для пробы после обезвоживания хлористым кальцием и с 36,11 до 2,96 мм²/с после обезвоживания деэмульгатором соответственно.

Таблица 28 - Изменение плотности пробы №1 в зависимости от температуры

Наименование	Плотность (кг/м ³) при температуре, °С									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Проба №1 после обезвоживания с хлористым кальцием в течение 24 часов	870,4	863,2	854,8	847,1	840,3	834,3	827,3	820,7	814,1	805,0
Проба №1 после обезвоживания с деэмульгатором и нагреве в течение 8 часов	876,2	868,1	856,2	848,8	841,3	845,2	828,6	823,0	818,2	809,1

Таблица 29 - Температурное изменение кинематической вязкости пробы №1

Наименование	Кинематическая вязкость (мм ² /с) при температуре, °С									
	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80
Проба №1 после обезвоживания с хлористым кальцием в течение 24 часов	34,46	25,62	17,03	12,24	7,34	5,35	4,15	3,31	2,81	2,42
Проба №1 после обезвоживания с деэмульгатором и нагреве в течение 8 часов	36,11	28,00	20,43	12,59	7,92	5,81	4,39	3,58	3,12	2,96

Определен фракционный состав нефтяной части нефтешлама пробы №1 после обезвоживания в соответствии с ГОСТ 2177-99. Данные фракционной разгонки нефти приведены в таблице 28.

В процессе разгонки до 340°С (конец кипения) был получен жидкий дистиллят в количестве 81% объем, а оставшиеся 19% остаток представляет собой сыпучее темного цвета вещество.

Приведенные в таблицы 31 данные свидетельствуют о том, что наибольшее содержание механических примесей (32,65%) находится в образце №3, отобранного с нижнего уровня ПДО. Количество механических примесей определенного по ГОСТ 6370-83 и оставшихся после прокаливании имеют разницу в результатах от 2 до 5,6%. Эта разница объясняется тем, что в составе мех. примесей присутствуют высокомолекулярные углеводородные соединения,

которые практически не удаляются методом экстракции органическими растворителями.

Таблица 30- Фракционная разгонка пробы №1

Температура отбора фракции, °С	Выход фракции, %	
	отдельных	суммарный
Н.к (90)-100	1,0	1,0
100-110	1,0	2,0
110-120	2,0	4,0
120-130	2,0	6,0
130-140	0,5	6,5
140-150	0,3	6,8
150-160	0,1	6,9
160-170	0	6,9
170-180	0	6,9
180-190	0	6,9
190-200	0,1	7,0
200-210	0	7,0
210-220	0	7,0
220-230	0,8	7,8
230-240	0,2	8,0
240-250	2,0	10,0
250-260	4,5	14,5
260-270	7,5	22,0
270-280	11,5	33,5
280-290	13,0	46,5
290-300	9,5	56,0
300-310	8,0	64,0
310-320	6,0	70,0
320-330	15,0	75,0
330-340 (к.к)	6,4	81,0
остаток	19	100

Исходные пробы нефтешлама № 1, 2, 3 АНПЗ, были прокалены в муфельной печи Labotherm при температурах 200⁰С, 400⁰С, 600⁰С, 800⁰С. Результаты прокаливания приведены в таблице 29.

Таблица 31 -Результаты прокаливания образцов нефтешлама №2,3,4,5 при различных температурах

Нефтешлам	Потери по массе, %				Несгоревший остаток (мех.примеси),%
	Температура прокаливания				
	200 ⁰ С	400 ⁰ С	600 ⁰ С	800 ⁰ С	
Проба №1	66,9	87,25	89,85	90,5	9,5
Проба №2	83,25	92,35	94,85	91,85	8,15
Проба №3	52,14	60,1	61,45	67,35	32,65

Элементный анализ прокаленного до 350⁰С твердого шлака проводили на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 7400 фирмы «ThermoFisherScientific» (США). Данные приведены в таблице 32.

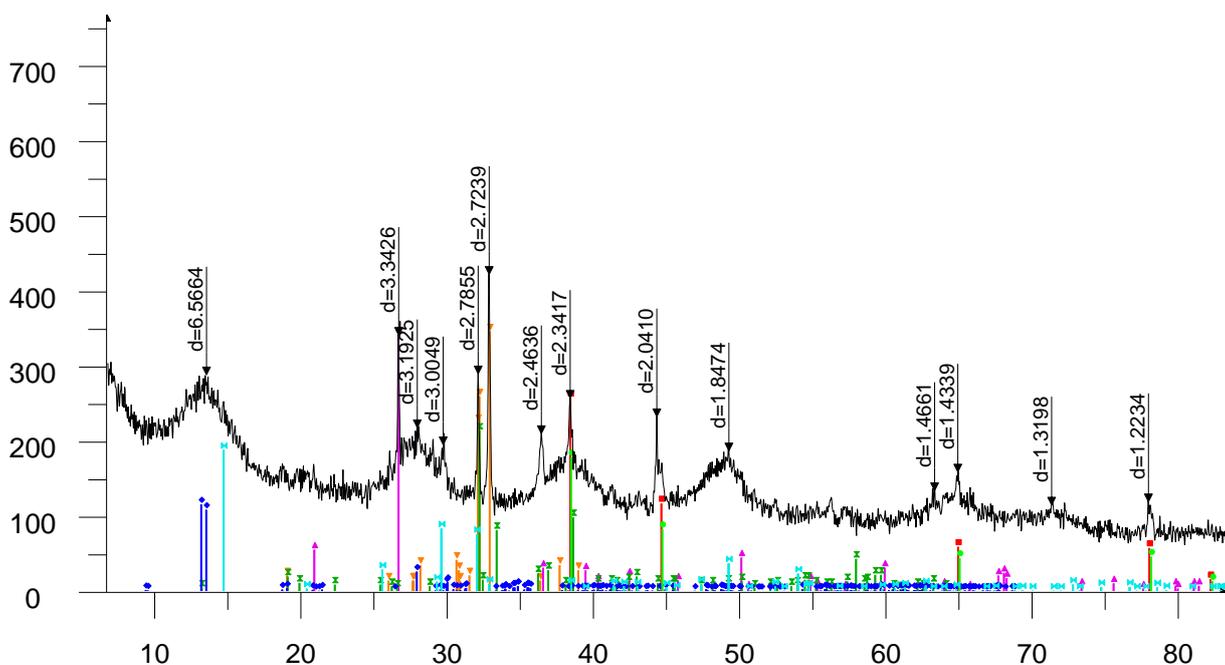
Таблица 32 - Элементный анализ прокаленного до 350⁰С нефтяного шлака пробы №2

По программе для стали		По программе для шлака	
Элементы	Содержание, %	Элементы	Содержание, %
Cr	0,04	Al	2,6
Cu	0,05	Ca	3,54
Fe	28,39	Cr	0,5
Mn	0,14	Cu	0,076
Mo	0,005	Fe	15,33
Ni	0,03	Na	0,41
P	0,5	Ni	0,02
S	0,7	Pb	0,14
Si	0,36	S	3,97
Ti	0,6	Si	0,18
V	0,04	Sn	0,024
		Zn	0,16

По результатам анализа представленных в таблице32, нефтешлам пробы №2характеризуется большим содержанием железа 28,39% по программе для стали и 15,33% для шлака. Также можно отметить наличие в пробе серы до 3,97 %.

Фазовый состав механических примесей, выделенных из нефтешлама №2 прокаленных при 600⁰С в течение 1 часа определяли методом рентгенофазового анализа на рентгенофазовом дифрактометре D8 Advance (Bruker). Рентгеновский спектр и результаты рентгенофазового анализа образцов механических примесей нефтешлама ТОО «АНПЗ» пробы №2 приведены на рисунке 30 и таблице 33.

Согласно рентгенограмме, проба содержит смесь кристаллических и плохоокристаллизованных веществ (рисунок 30). Согласно полученным данным приведенным в таблице 31 основными компонентами механических примесей являются силикат кальция (22,9%), кварц (20%), ангидрит (16,2%) и др. примеси.



2 Theta-Scale

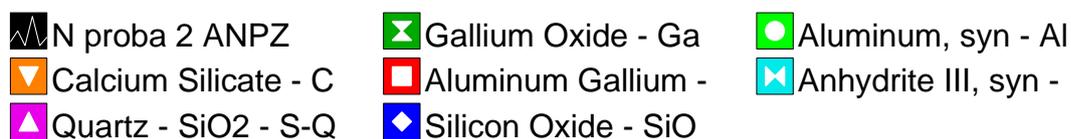


Рисунок 30- Рентгеновский спектр механических примесей нефтешлама ТОО «АНПЗ» пробы №2

Таблица 33- Результаты рентгенофазового анализа механических примесей нефтешлама ТОО «АНПЗ» пробы №2

Соединение	Формула	Содержание, %
Calcium Silicate	Ca ₂ SiO ₄	22,9
Quartz	SiO ₂	20
Anhydrite III, syn	CaSO ₄	16,2
Gallium Oxide	Ga ₂ O ₃	14,1
Aluminum Gallium	Al(0.95)Ga(0.05)	11,6
Silicon Oxide	SiO ₂	8
Aluminum, syn	Al	7,1

Исследования по определению элементного состава механических примесей после обработки нефтешлама пробы №3 активированным сплавом Rau-85 осуществляли на рентгеновском спектрометре PANalyticalAxiosFAST, который позволяет проводить определение химического состава металлов по эмиссионным спектрам представлены в таблице 34.

Таблица 34- Содержание элементов в механических примесях нефтешлама ТОО «АНПЗ» пробы №3

Элементы	Содержание, %
Al	25,838
In	0,182
Ga	0,092
Mg	0,136
Ca	0,556
Cu	0,009
Fe	1,32
Na	0,036
Ni	0,008
Pb	0,031
S	0,624
Si	1,413
P	0,066
Sn	0,212
Zn	0,012
O	40,6
Ti	0,026

Результаты приведенные в таблице 34 свидетельствуют, что основную долю в механических примесях нефтешлама пробы №3 среди перечисленных элементов занимают алюминий (25,838%) и кислород (40,6%). В результате проведенных исследований в нефтешламе №3 обнаружены Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, Ti, Mn, Cr, Cu, Zn, Sn, Ni, V, Si, S, P, Cl

На начальном этапе проведена серия опытов по разрушению нефтешлама промышленными деэмульгаторами. Обработка нефтешлама включала растворение, подогрев нефтешлама до температуры 60°C, добавление деэмульгатора, тщательное перемешивание и отстаивание в течение 30 минут. Для увеличения эффективности разрушения использовали растворитель уайт-спирит в качестве разжижителя в массовом соотношении к нефтешламу 2:1, концентрация деэмульгатора составляла 300ppm. В качестве промышленных деэмульгаторов были использованы: Рандэм Р-2208, Атырау, Диссолван 4908 и Диссолван 4795. После проведения обработки деэмульгатором, разрушение нефтешлама и выделения нефти не обнаружено.

Для разжижения нефтешламов были использованы промышленные моно- и поликомпонентные растворители: бензол, уайт-спирит и растворитель 646. Ранее на примере разрушения нефтяного шлама ТОО «ПНХЗ» было показано, что многокомпонентные растворители имеют высокую эффективность в композиции с энергоаккумулирующими веществами сплав (Rau-85). В таблице 35 представлены результаты экспериментов по

разрушению нефтешлама различными композиционными составами содержащими энергоаккумулирующие вещества (сплав Rau-85).

Таблица 35 Результаты по разрушению нефтяных шламов ТОО «АНПЗ» композиционными составами на основе активированного сплава алюминия Rau-85

Растворитель	Концентрация HCl, %	Расход реагента Rau-85, кг/т	Соотношение шлам:растворитель, (масс,%)	Степень извлечения нефтепродуктов из шлама, %		
				проба №1	проба №2	проба №3
Бензол	0	10	1:1	71,9	73,2	45,6
Уайт-спирит	1	10	1:1	82,3	87,6	73,5
	1	10	1:4	86,4	89,1	76,8
Растворитель 646	1	10	1:1	81,2	75,5	80,0
	1	10	1:4	88,5	88,5	85,8
	0	10	1:1	72,7	74,3	79,1
	0	-	1:1	40,0	61,0	65,9
	1	-	1:1	39,4	49,0	43,5

*Соотношение нефтешлам:вода (1:4)

На основе полученных результатов приведенных в таблице 35 наилучший результат по разрушению для всех образцов нефтешлама АНПЗ пробы №3 были получены в композиционных составах содержащих растворитель в соотношении нефтешлам:растворитель (1:4), реагент Rau-85 при расходе 10кг/т и 1%-ный раствор соляной кислоты. Степень извлечения нефтепродуктов из нефтяного шлама достигает 88,5; 88,5 и 85,8% для проб №1, №2 и №3 соответственно. Высокую эффективность показал также состав содержащий в качестве растворителя уайт-спирит в соотношении шлам:растворитель (1:4), реагент Rau-85 и 1%-ный раствор соляной кислоты. Степень извлечения для образцов №1, №2 и №3 достигает 86,4; 89,1 и 76,8 %. Использование 1%-ного раствора HCl обусловлено тем, что ранее в работах [164, 171] нами было показано что ЭАВ в составе композиций проявляют высокую моющую эффективность АСПО и значительное увеличение скорости и теплового эффекта реакции сплава Rau-85 с дистиллированной водой при незначительном ее подкислении.

Для сравнения приведены результаты по разрушению нефтешлама без применения энергоаккумулирующего сплава, которые показали наименьшую эффективность, степень извлечения нефти составила 39,4; 49,0 и 43,5% для образцов нефтешламов верхнего, среднего и нижнего слоев.

Таким образом, осуществлены исследования по разрушению нефтешлама с использованием многокомпонентных растворителей в композиции с энергоаккумулирующими веществами. В качестве ЭАВ испытан сплав

активированного алюминия (Rau-85). Разработаны наиболее эффективные композиционные составы для разрушения нефтешламов, отобранных из прудов дополнительного отстоя ТОО «АНПЗ»[182, 183].

На рисунках 31-33 приведены результаты по определению группового состава нефтяных шламов ТОО «АНПЗ» отобранных из разных глубин в сравнении до и после проведения ТГХО активированным сплавом алюминия Rau-85. Во всех случаях наблюдается значительное уменьшение содержания смол, асфальтенов и парафинов. Так, для верхней пробы нефтешлама после обработки происходит снижение содержания асфальтенов от 1,07 до 0,59%, смол от 3,76 до 2,37% и парафинов от 1,58 до 0,3%. Для средней пробы нефтешлама после ТГХО наблюдается снижение асфальтенов от 1,09 до 0,59%, смол от 4,25 до 2,35% и парафинов от 1,65 до 0,59%. Содержание компонентов в верхней пробе нефтешлама после проведения обработки снижается и составляет для асфальтенов от 1,16 до 0,55%, смол от 5,4 до 1,93% и парафинов от 1,46 до 0,28%.

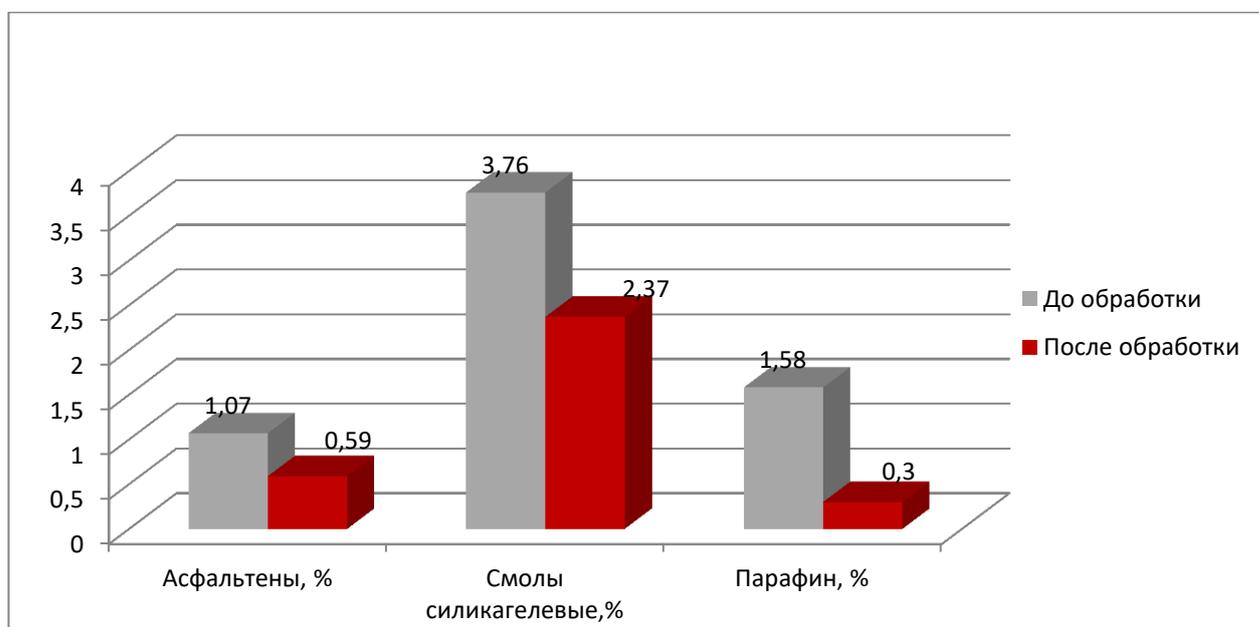


Рисунок 31 - Групповой состав верхней пробы шлама АНПЗ до и после обработки реагентом Rau-85

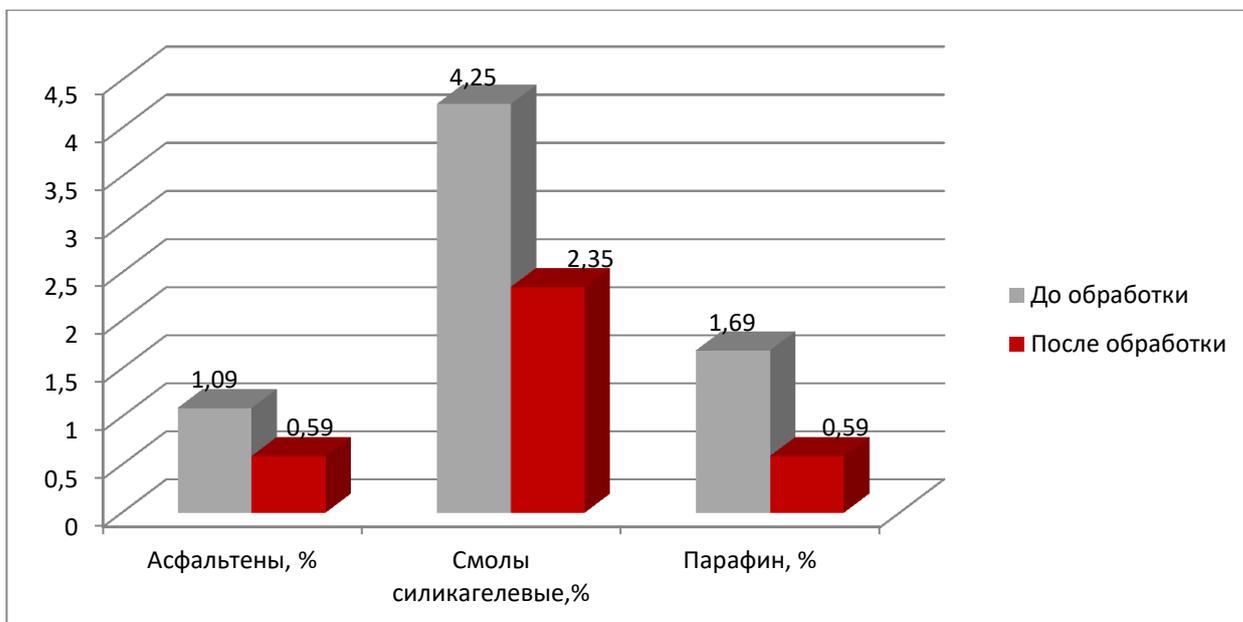


Рисунок 32 - Групповой состав средней пробы шлама АНПЗ до и после обработки реагентом Rau-85

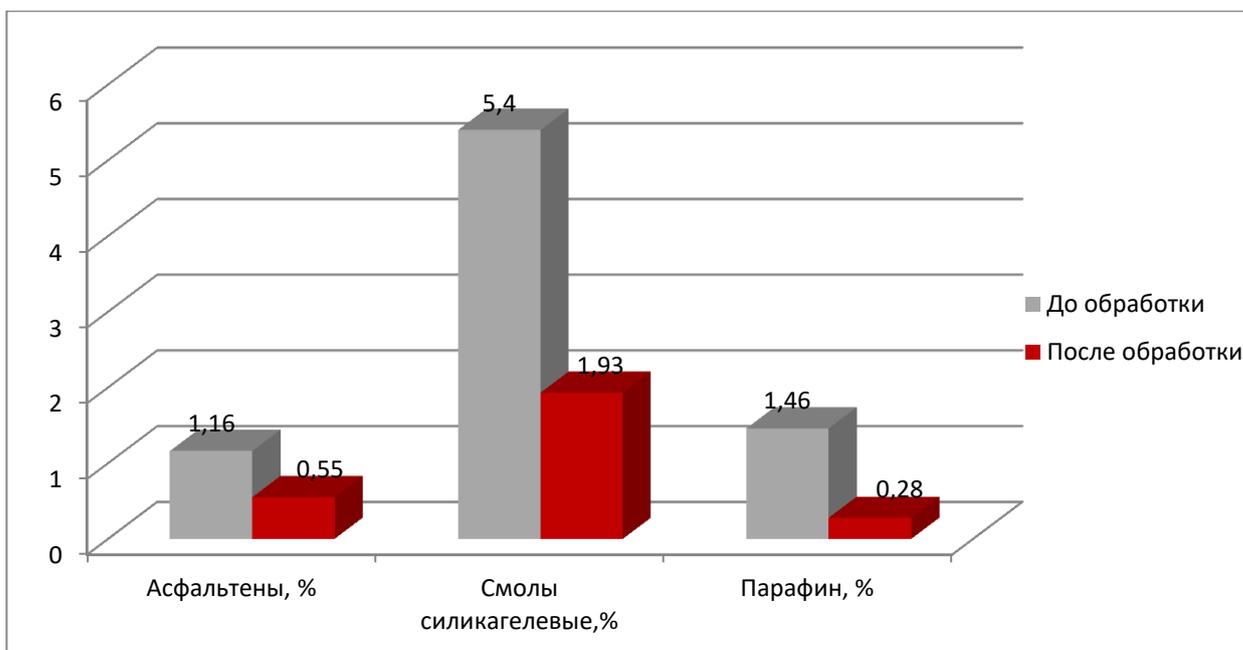


Рисунок 33 - Групповой состав нижней пробы шлама АНПЗ до и после обработки реагентом Rau-85

На рисунке 34 показаны результаты по определению температуры плавления выделенных из проб нефтешлама АНПЗ парафинов до и после проведения ТГХО композиционными составами на основе активированных сплавов алюминия.

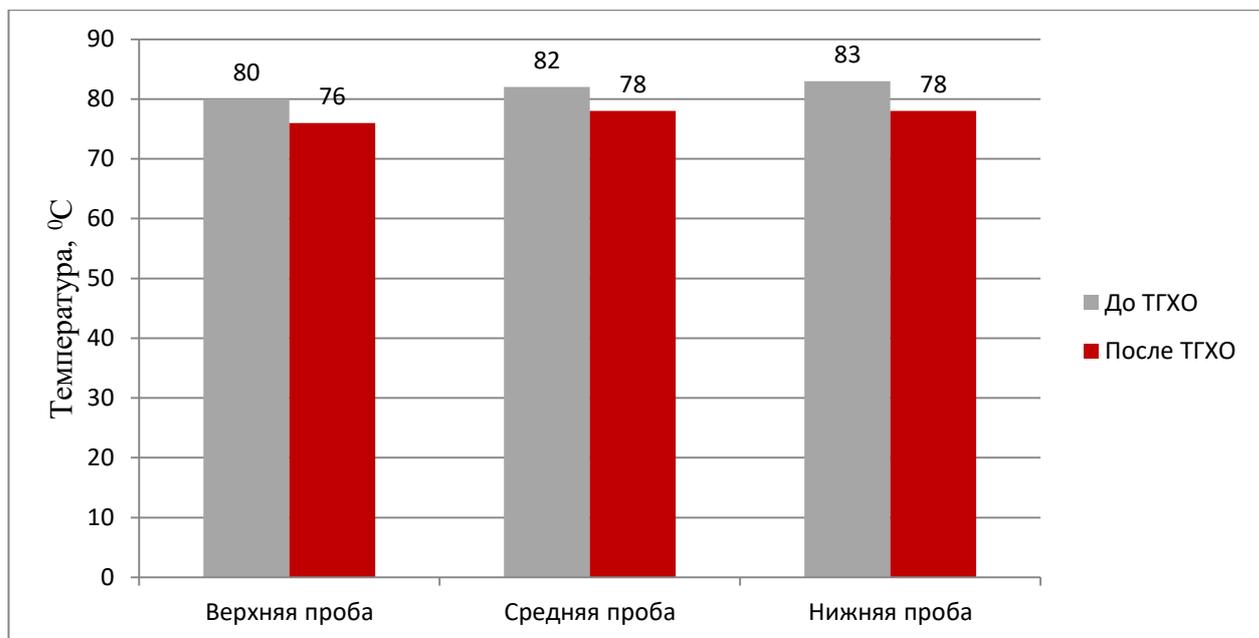


Рисунок 34 - Температуры плавления парафинов шлама АНПЗ до и после обработки реагентом Rau-85

Также из данных рисунка 34 можно заметить, что после ТГХО происходит снижение температуры плавления парафина в составе нефтешлама на 4-5 °С. Все полученные данные в сумме также подтверждают протекание деструктивного гидрогенолиза тяжелых компонентов нефти в процессе ТГХО.

Проведение ТГХО нефтешлама из ПДО ТОО «АНПЗ» является эффективным методом утилизации нефтешлама. Степень извлечения нефти из нефтешлама достигает, 85,8-89,1% при использовании композиционных составов на основе активированного сплава алюминия Rau-85. На основе полученных результатов были сделаны рекомендации для руководства ТОО «АНПЗ».

3.6.3 Разрушение anomalно устойчивой водонефтяной эмульсии и нефтешлама месторождения Узень

Нефтяное месторождение Узень которое эксплуатируется в течении длительного периода времени имеет серьезную проблему в виде накопления трудноразрушаемых anomalно стойких водо-нефтяных эмульсий и нефтяных шламов. Пробы нефтяных шламов были отобраны согласно ГОСТ 2517-2012 и доставлены для дальнейшего изучения физико-химических характеристик и разработки технологии разрушения нефтешлама. Внешний вид образцов нефтешламов представляют собой густую, пастообразную консистенцию и имеют неприятный запах. В таблице 36 представлены данные компонентного состава образцов проб нефтешлама. Все образцы характеризуются большим содержанием воды от 27,7 до 65% и механических примесей от 3,9 до 8,9%.

Таблица 36 – Компонентный состав аномально устойчивой водонефтяной эмульсии месторождения Узень

	Проба №1	Проба №2	Проба №3
Содержание воды, %	39,3	27,7	65,0
Содержание механических примесей, %	8,9	3,9	5,5
Содержание нефтепродуктов, %	51,8	68,4	29,5

Затем были проведены опыты по прокаливанию исходных образцов нефтешлама в муфельной печи при различных температурах с целью изучения температуры разложения и испарения органических компонентов и воды (таблица 37). Из данных таблицы можно заметить, что практически вся органическая часть нефтешлама выжигается при достижении температуры 600⁰С и дальнейшее разогревание печи не приводит к существенному изменению массы нефтешлама. Разница в определении механических примесей по ГОСТ 6370-83 и оставшихся после прокаливания в пределах от 1,6 до 2,8% разъяснено в разделе 3.5.2.

Таблица 37 - Результаты прокаливания проб нефтешлама Узень

Температура прокаливания	Потери по массе, %				Несгоревший остаток (мех.примеси), %
	200 ⁰ С	400 ⁰ С	600 ⁰ С	800 ⁰ С	
Проба №1	51,3	88,3	93,5	93,9	6,1
Проба №2	49,6	89,8	97,3	97,7	2,3
Проба №3	72,4	90,8	96,1	96,2	3,8

На основе полученных положительных результатов разрушения нефтяных шламов ТОО «ПНХЗ» и ТОО «АНПЗ», подобранные композиционные составы использовались для проведения исследования по разрушению нефтешлама Узень ТГХО составами на основе активированного сплава алюминия Раи-85. При расходе реагента 13 кг/т и оптимальных соотношениях растворителя и воды к нефтяному шламу был проведен поиск оптимального растворителя. В качестве поликомпонентных растворителей использовали диз.топливо, уайт-спирит, керосин, бензин и петролейновый эфир (таблица 38).

На основе полученных результатов приведенных в таблице 38, видно что наиболее эффективными растворителями в композиции являются уайт-спирит и дизельное топливо. После подбора растворителя были проведены исследования по уменьшению расхода активированного сплава Раи-85 с целью уменьшения затрат на утилизацию нефтешлама. Результаты поиска оптимального расхода реагента представлены в таблице 39.

Таблица 38 - Степень извлечения нефти при расходе реагента Rau-8513 кг на тонну нефтяного шлама месторождения Узень.

Соотн. шлам:раств, (масс,%).	Соотн. шлам:вода, (масс,%)	Расход Rau-85, кг/т	Растворитель	Степень извлечения Нефти и растворителя, мас.%
1:1	1:4	13,3	Уайт-спирит	89
			Диз.топливо	86
			Керосин	75
			Бензин	43,2
			Петролейный эфир	46

Таблица 39-Зависимость полноты извлечения нефти из шлама от количества сплава

Масса, г Соотн. шлам:раств, (масс,%).	Соотн. шлам:вода, (масс,%)	Расход Rau-85, кг/т	Содержание воды, %	Степень извлечения нефти и раств., %
1:1	1:4	-	0,114	48
		1,33	Отс.	66
		3,33	Отс.	73
		6,67	Отс.	79
		13,3	Отс.	89

В таблице 39 представлены результаты по подбору оптимального расхода реагента. Результаты показаны в сравнении с композицией без применения Rau-85 степень извлечения нефти которой составило 48%. При использовании сплава Rau-85 с расходом от 1,33 кг/т наблюдается увеличение полноты извлечения нефти, которая составляет 66%. С увеличением расхода реагента наблюдается повышение полноты извлечения [184].

Механические примеси нефтешлама Узень до и после проведения ТГХО были анализированы на рентгенофлуоросцентном анализаторе X-Ray Innov-Xsystems результаты которых приведены в таблице 40.

Анализируя данные приведенные в таблице 40 было обнаружено, что в исходном образце мех. примесей нефтешлама содержится железо в количестве 3,87% и примеси других металлов. Содержание металлов в образцах мех. примесей после проведения ТГХО не значительно отличается от исходного образца.

Таблица 40 -Содержание элементов в механических примесях аномально устойчивой водонефтяной эмульсии месторождения Узень проба № 1до и после проведения ТГХО

Элементы	Мех.примеси до обработки	Мех.примеси после обработки
	Массовая доля, %	
Fe	3,8753	3,3721
Fe +/-	0,0203	0,0207
Ti	0,4838	0,5629
Ti +/-	0,0104	0,0158
V	0,2670	0,3456
V +/-	0,0066	0,0106
Re	0,0052	0,1411
Re +/-	0,0014	0,0045
Ga	-	0,4966
Ga +/-	-	0,0108
In	-	0,5903
In +/-	-	0,0124
Sn	-	0,2325
Sn +/-	-	0,0060
Cr	0,0256	0,0206
Cr +/-	0,0031	0,0042
Mn	0,0529	0,0494
Mn +/-	0,0034	0,0038
Ni	0,0079	0,0071
Ni +/-	0,0019	0,0015
Cu	0,0062	-
Cu +/-	0,0022	-
Zn	0,0128	-
Zn +/-	0,0016	-
Остаток	95,21	94,1

Пробу №2 судя по внешнему виду, содержанию воды и мех.примесей можно отнести к аномально стойким водо-нефтяным эмульсиям. Подобранный наиболее эффективный композиционный состав на примере разрушения нефтяных шламов ТОО «ПНХЗ» и «АНПЗ» использован для проведения ТГХО пробы №2 аномально устойчивой водонефтяной эмульсии месторождения Узень. Результаты по разрушению ТГХО нефтешлама пробы №2 представлены в таблице 41. На основании полученных результатов выявлено что композиция с применением растворителя уайт-спирит в соотношении со

шламом 1:1 и расходом Rau-85 10 кг/т отличается наибольшей эффективностью, степень извлечения нефти которой составляет 91,4%.

Таблица 41 – Условия проведения термогазохимической обработки пробы №2

Растворитель	шлам:раств, (масс,%)	соотношение шлам:вода	расход реагента Rau-85, кг/т	Температура проведения обработки	Степень извлечения нефти после обработки, %
Уайт-спирит	1:1	1:4	10	60°C	91,4
			20		90,4
Растворитель-646	1:1	1:4	10		87,3
			20		89,8

Дальнейшим этапом исследований является апробирование сплавов алюминия активированных сплавами Розе и Вуда в композиционных составах для проведения ТГХО с целью разрушения аномально стойких водонефтяных эмульсий и нефтяных шламов. По сравнению со сплавам Rau-85 перечисленные алюминиевые сплавы являются более дешевыми, из-за использования в своем составе более дешевых металлов активаторов, таких как Sn, Bi, Pb и Cd по сравнению с Ga, In и Sn. Поэтому при получении положительных результатов данные сплавы могут значительным образом удешевить предлагаемый нами способ разрушения нефтешламов. В таблицах 42, 43 приведены сравнительные данные по степени извлечения нефти и максимальные скорости выделения газов в процессе ТГХО нефтешлама месторождения Узень пробы №3 различными сплавами активированного алюминия при температурах 60, 70, 80°C.

Таблица 42 - Степень извлечения нефти из нефтешлама Узень пробы №3 после обработки сплавами Розе, Вуда и Rau-85 при различных температурах

Температура, °C	Степень извлечения нефти из нефтяного шлама, %		
	Rau-85	Al:сплав Розе (90:10)	Al:сплав Вуда (90:10)
60	89,7	91,3	94,4
70	87,3	90,7	93,9
80	87,7	89,1	93,2

*Соотношение шлам:уайт-спирит 1:1; шлам:вода 1:3; концентрация кислоты 1% HCl; расход реагента 10кг/т

Таблица 43 – Максимальная скорость выделения газа во время ТГХВ на нефтешлам Узень пробы №3 сплавами Розе, Вуда и Rau-85 при различных температурах

Температура, °С	Максимальная скорость выделения газа, мл/г*мин		
	Rau-85	Al:сплав Розе (90:10)	Al:сплав Вуда (90:10)
60	500	200	160
70	680	400	260
80	1160	480	420

*Соотношение шлам:уайт-спирит 1:1; шлам:вода 1:3; концентрация кислоты 1%HCl; расход реагента 10кг/т

На основании полученных данных которые приведены в таблице 42 можно заметить, что оптимальной температурой для проведения ТГХО с максимальной степенью извлечения нефти является 60⁰С для всех трех сплавов. Дальнейшее увеличение температуры оказывает негативное влияние на полноту извлечения нефти. Также было выявлено, что сплав алюминия активированный сплавом Вуда показывает наивысшую степень извлечения нефти по сравнению со сплавами алюминия активированным сплавом Розеи Rau-85. На основе результатов приведенных в таблице 43 наивысшая максимальная скорость выделения газов наблюдается при использовании сплава Rau-85 и достигает 500, 680 и 1160 мл/г*мин при 60,70 и 80⁰С соответственно. Для остальных двух сплавов максимальная скорость выделения газов не превышает 480 и 420 мл/г*мин даже при 80⁰С.

На основе полученных данных была выявлена закономерность между максимальной скоростью выделения газов и степенью извлечения нефти. Так чем выше скорость выделения газов во время ТГХО нефтешлама, тем ниже степень извлечения нефти. Это может быть связано с тем, что водород выделяется так быстро, что время контакта с нефтешламом недостаточна для протекания реакции гидрогенолиза тяжелых углеводородов в составе нефтешлама. Лишь в одном случае наблюдается незначительное отклонение от тренда во время обработки реагентом Rau-85 при 70⁰С. Этот случай можно объяснить неоднородностью нефтяного шлама и даже при интенсивном перемешивании пробы во время проведения опыта, невозможно добиться абсолютной гомогенности шлама во всем объеме.

Выделенные газы во время проведения ТГХО были собраны в пробоотборнике и осуществлен анализ газов на газовом хроматографе «Кристаллюкс – 4000М» в соответствии с ГОСТ 31371.1-7.2008. Результаты анализа представлены в таблице 44.

Таблица 44 – Хроматографический анализ выделившихся газов при ТГХО нефтешлама Узень проба №3 сплавом Al:Розе (90:10)

Наименование	Содержание, % об.
водород	76,43
пропан	0,87
и-бутан	0,79
н-бутан	2,39
неопентан	0,02
и-пентан	1,82
пентан	0,99
циколпентан	0,05
2,2 диметил бутан	0,93
2,3 диметил бутан	0,05
3 метил пентан	1,25
гексан	0,10
2 метил гексан	9,88
гептан	2,13
углекислый газ	0,08
кислород	0,31
азот	1,92
Сумма:	100,00

* $T=80^{\circ}\text{C}$, расход реагента-10 кг/т, соотн. шлам:уайтспирит-1:1, соотн шлам:вода(1%HCl) - 1:3

На основе данных приведенных в таблице 44 можно сказать, что основным компонентом выделившихся газов в количестве 76,43% является водород. Также в значительном количестве присутствуют легкие углеводороды от пропана до гептана с содержанием в сумме 21,26%. В незначительных количествах присутствуют углекислый газ, кислород и азот. Присутствие легких углеводородов в очередной раз подтверждает протекание реакции расщепления тяжелых углеводородов в более легкие. Содержание остальных примесей, объясняется возможным захватом воздуха во время проведения ТГХО в трехгорлой колбе с кожухом.

Как было отмечено выше, сплавы алюминия активированные сплавами Розе и Вуда были использованы с целью снижения стоимости ТГХО. Результаты представленные в таблицах 42 показали высокую эффективность сплавов алюминия активированные сплавами Розе и Вуда для разрушения аномально стойких водонефтяных эмульсий и нефтяных шламов. Эти результаты объясняются данными приведенными ниже. Для определения химических закономерностей протекания реакции взаимодействия различных активированных сплавов алюминия с подкисленной водой и нефтяными шламами во времени, в зависимости от температуры были определены объемы и скорости выделения газов во времени представленных на рисунках 35-40.

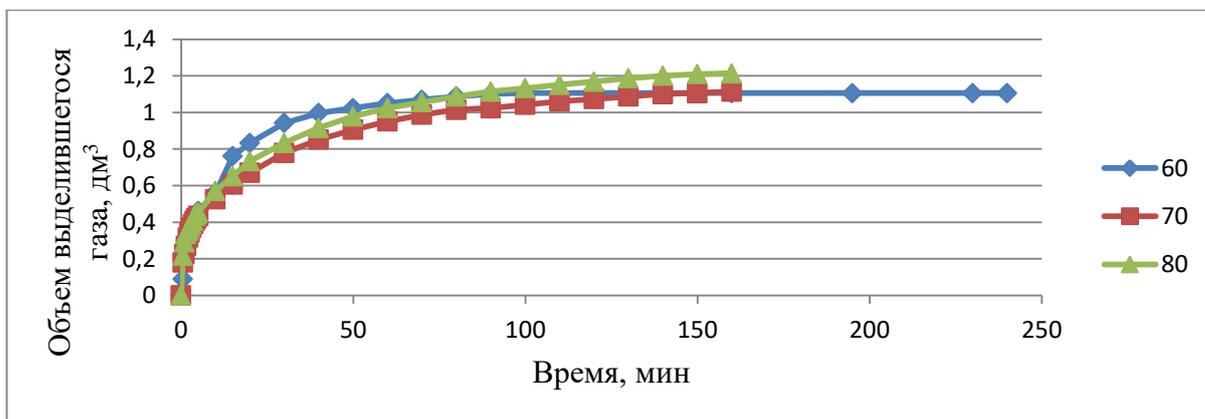


Рисунок 35 - Зависимость объема выделившегося газа от времени обработки нефтешлама Узень пробы №3 с алюминием активированным сплавом Розе (90:10) при различных температурах

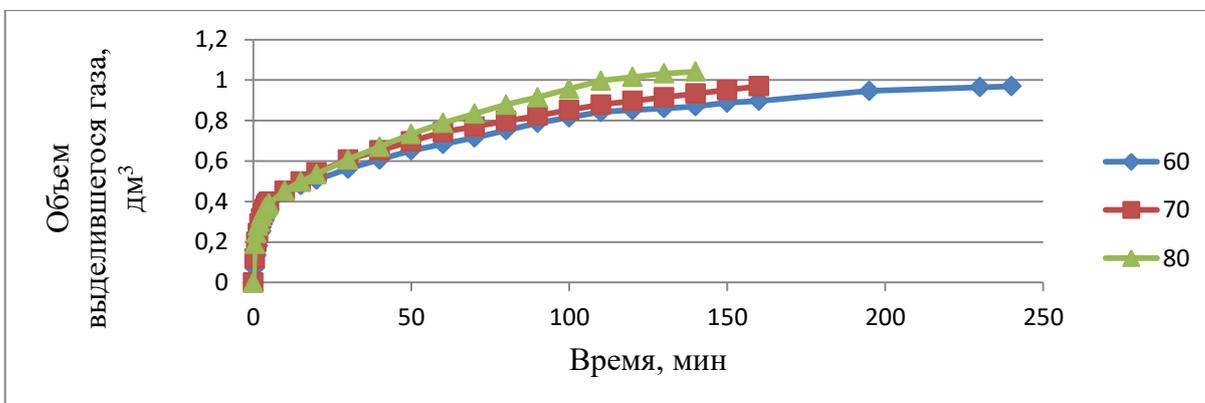


Рисунок 36 - Зависимость объема выделившегося газа от времени обработки нефтешлама Узень пробы №3 с алюминием активированным сплавом Вуда (90:10) при различных температурах

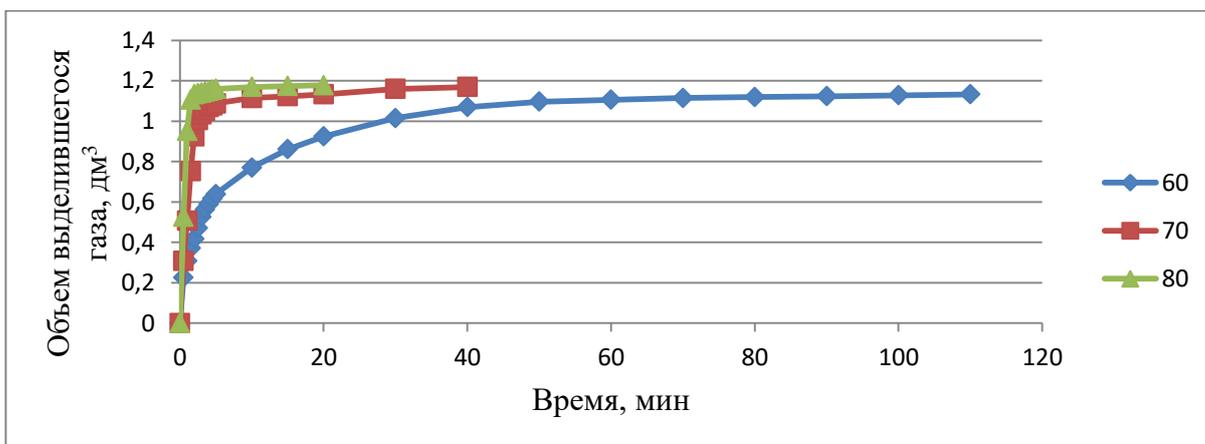


Рисунок 37 - Зависимость объема выделившегося газа от времени обработки нефтешлама Узень пробы №3 со сплавом Рау-85 при различных температурах

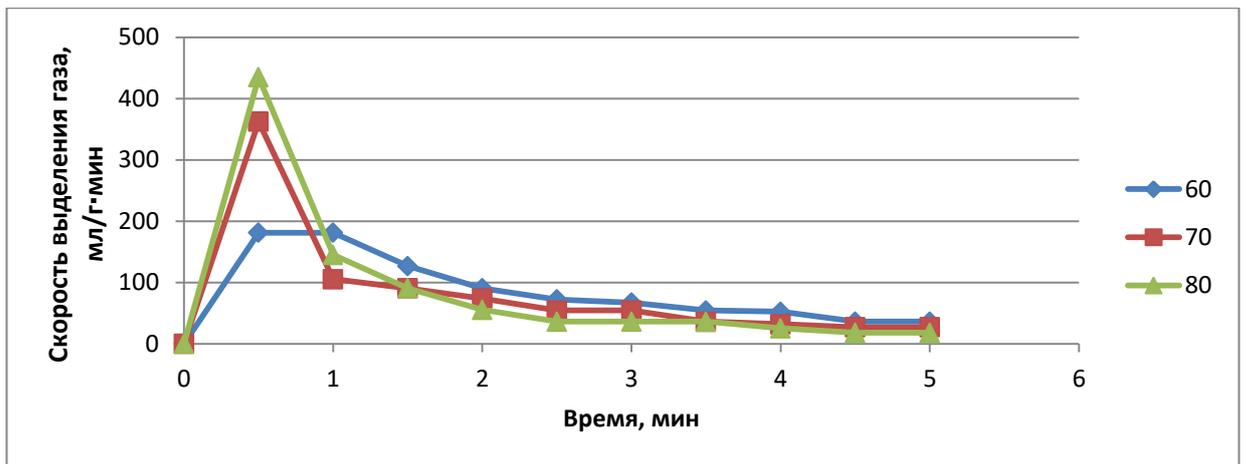


Рисунок 38 – Зависимость скорости выделения газа от времени обработки нефтешлама Узень пробы №3 с алюминием активированным сплавом Розе (90:10)при различных температурах

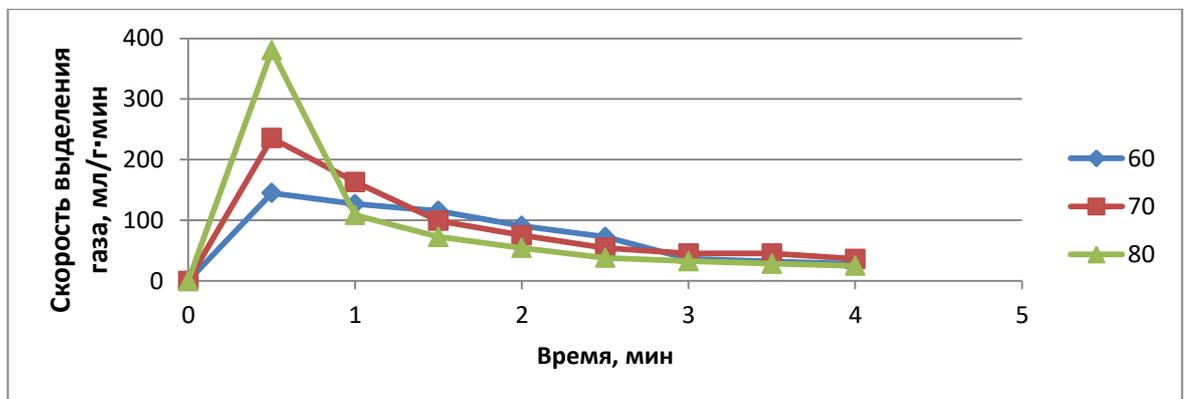


Рисунок 39 – Зависимость скорости выделения газа от времени обработки нефтешлама Узень пробы №3 (PBCN№3) с алюминием активированным сплавом Вуда (90:10)при различных температурах

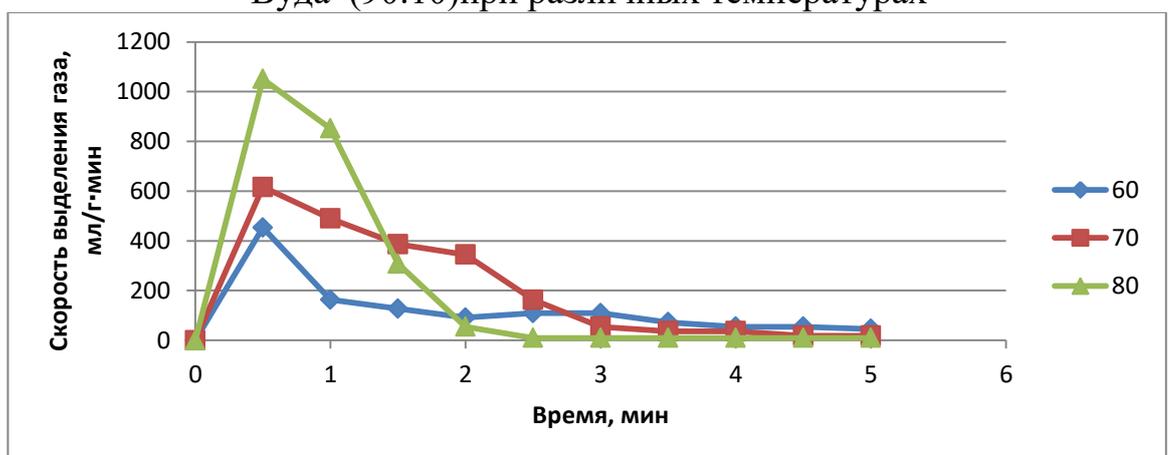


Рисунок 40 – Зависимость скорости выделения газа от времени обработки нефтешлама Узень пробы №3с Rau-85при различных температурах

Анализируя данные по объему выделившихся газов (рис. 35-37) можно заметить, что при проведении ТГХО нефтешлама со сплавами алюминия активированными сплавами Розе и Вуда объем выделившихся газов сопоставим с ТГХО сплавом Раи-85 при одинаковых условиях, хотя скорости выделения газов значительно ниже (рис. 38-40). Но как было отмечено, низкая скорость выделения газов способствует более длительному протеканию процесса ТГХО, соответственно продолжительному времени контакта на единицу выделенного атомарного водорода с нефтяным шламом. Таким образом достигается более полное разрушение и высокая степень извлечения нефти из нефтяного шлама с применением сплавов алюминия с дешевыми активирующими добавками.

Выводы по разделу

Полученные результаты с высокой достоверностью подтверждают что в процессе термогазохимической обработки нефтенасыщенных кернов и нефтяных шламов происходит расщепление длинных углеводородных цепочек в низкомолекулярные. Главенствующую роль в этом играет атомарный водород, выделяющийся во время взаимодействия активированных сплавов алюминия с водой. На основе положительных результатов лабораторных исследований на природных кернах при воспроизведении пластовых условий, получено разрешение на проведение ОПИ на скважинах. Результаты ОПИ свидетельствуют, что произошла очистка ПЗС от АСПО, вследствие чего наблюдалось увеличение дебита нефти. Получены наиболее оптимальные композиционные составы для разрушения нефтешламов отечественных НПЗ и недропользователей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

Теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность и эффективность использования нового поколения энергоаккумулирующих веществ – активированных сплавов алюминия для разрушения асфальтосмолопарафиновых отложений нефтешламов и аномально стойких водонефтяных эмульсий.

Впервые для очистки призабойной зоны скважины с целью повышения притока пластовых флюидов разработана технология, основанная на химическом взаимодействии активированного алюминия и пластовой воды в результате которого образуется большое количество теплоты и водорода.

Выявлено, что реакционная способность многокомпонентных сплавов, содержащих галлий, индий, олово, висмут, кадмий, свинец зависит от природы и количества активирующей добавки, концентрации кислоты и температуры реакции. Установлено, что с помощью каждого из перечисленных параметров можно менять скорость реакции и количество выделившегося водорода в широких пределах.

Впервые выявлена зависимость между общей минерализацией пластовых вод и скоростью взаимодействия активированных сплавов алюминия с пластовыми водами и соответственно скоростью тепловыделения. Показано, что чем выше минерализация и кислотность пластовых вод, тем выше скорость выделения тепла.

На основании петрофизических исследований ТГХО нефтенасыщенных кернов, на установке PLS - 200 с гидростатическим кернадержателем (CoreLaboratoriesInstruments, США) проведенных совместно с ТОО НИИ «Каспиймунайгаз» выявлено уменьшение количества тяжелых углеводородов от C_{33} до C_{40} на 2,83% и увеличивается содержание легких углеводородов от C_{11} до C_{32} на 10,74%. В составе газов, выделившихся во время ТГХО наряду с водородом до 7% присутствуют углеводороды от метана до пентана нормального и изо- строения.

Выделяющиеся газы работают в качестве вытесняющего агента, и увеличивают КИН до 15% по сравнению с вытеснением водой.

Осуществлены опытно-промысловые испытания разработанной ТГХО призабойной зоны скважины на 5 добывающих скважинах месторождения Карсак АО «Эмабамунайгаз». Обнаружено, что после проведения ОПИ снижение вязкости нефти на 33% и плотности на 1,7%. Снижается давление насыщенных паров нефти на 23%, уменьшается концентрация силикагелевых смол на 1,3%. Анализ фракционного состава нефти осуществленный, независимой сертифицированной лаборатории «Organic» свидетельствует о снижении температуры начала кипения нефти до $15^{\circ}C$ и увеличение выхода светлых фракций до 26%. Улучшения физико-химических характеристик нефти после проведения ОПИ ТГХО свидетельствуют о протекании сложных процессов изменения структуры тяжелых углеводородов в нефти.

Разработан инновационный, ресурсосберегающий, термогазохимический метода разрушения нефтешлама с использованием водородной энергетики активированных сплавов алюминия.

Проведены комплексные исследования физико-химических характеристик образцов нефтешламов, отобранных из различных производственных объектов ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод», ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», АО «Озенмунайгаз». Исследуемые нефтешламы содержат в своем составе металлы Fe, Al, Ca, Na, K, Ti, Mn, Cr, Cu, Ni, V, Si, S. Фазовый состав минеральной части нефтешлама резервуарного типа состоит из кварцевого песка (63,1%) и альбита (16,5%). Механические примеси исследуемых нефтешламов по фазовому составу пригодны для использования их в качестве наполнителей для композиционных материалов.

Разработаны композиционные составы на основе активированных сплавов алюминия для разрушения образцов нефтяных шламов. Полнота извлечения нефти в оптимальных условиях составляет значения от 86 до 94,4%.

Выявлено, что нефтяной части нефтешламов значительно уменьшается концентрация асфальтенов, смол и парафинов. Показано снижение температуры плавления парафинов на 4-5⁰С

Осуществленные комплексные исследования образцов нефти, нефтяных шламов, пластовой воды, а также компонентного состава и структуры для получения информации о составе, строении и свойствах углеводородов, которые имеют огромное значение для решения проблем структурирования нефтяных дисперсных систем, изменения их вязкостных свойств, а также практических задач, связанных с извлечением и транспортировкой нефтей.

Полученные данные с большой долей достоверности подтверждают высказанную теорию о главенствующей роли атомарного водорода в улучшении свойств нефти после обработки активированными сплавами алюминия. Гидрогенолиз нефти осуществляется непосредственно при обработке нефтенасыщенного керна в продуктивном пласте и нефтешлама атомарным водородом.

Оценка полноты решения поставленных задач. Поставленные на стартовом этапе работы цель и задачи, согласно проведенным экспериментальным исследованиям, решены полностью. Так, была разработана технология обработки ПЗС ТГХО гидрореагирующими составами на основе активированных сплавов алюминия. Апробирование ТГХО ПЗС было осуществлено в лабораторных условиях, максимально приближенных к пластовым. На основе полученных положительных результатов проведены Опытно-промысловые испытания активированных сплавов алюминия для обработки ПЗС. Разработан термогазохимический способ разрушения

Рекомендация по конкретному использованию результатов исследования. Полученные научные результаты вносят определенный вклад в теорию и практику применения активированных сплавов алюминия в нефтехимической отрасли. На основе полученных результатов ОПИ ТГХО ПЗС активированные сплавы могут быть рекомендованы для использования в качестве реагента для

очистки ПЗС. Также разработанный способ разрушения нефтяных шламов весьма перспективным методом утилизации нефтешламов.

Результаты оценки научно-технического уровня выполненной диссертационной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.

Лучшие достижения в области повышения нефтеотдачи пласта опубликованные авторами в работах [12, 15-17] с применением третичных методов, коэффициент извлечения нефти увеличивается на 12-14%. В данной диссертационной работе увеличение КИН достигает 15% что соответствует лучшим достижениям в данной области.

Научно-технический уровень полученных результатов диссертационной работы по разрушению нефтяных шламов сопоставим с аналогичными мировыми исследованиями в данной области и значительно эффективен по сравнению с рядом исследований по степени извлечения нефти из нефтешлама. Так в работах авторов [37, 42, 46] степень извлечения нефти составляет 53-76%, что значительно ниже полученных нами результатов которые достигают 94%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Shrimali, H.V. Developments in enhanced oil recovery technologies: A review/ H.V. Shrimali // International Journal of Research in Advent Technology. - 2015.-№3. –P. 2321–2963
- 2 Lake, L.W. Enhanced oil recovery/ L.W. Lake// -University of California: Prentice Hall, 1989. -550 p.
- 3 BP Statistical Review of World Energy June 2012, London, 2012, p. 16
- 4.Tahhan, R.A. Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy / R.A. Tahhan, T.G. Ammari, S.J. Goussous, H.I. Al-Shdaifat // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2011. –№65.–P. 130-134.
- 5 Сургучев, М.Л. Методы извлечения остаточной нефти/ М. Л. Сургучев, А. Т. Горбунов, Д. П. Забродин. – М.: Недра, 1991. – 308 с.
- 6 Применение современных методов увеличения нефтеотдачи в России: важно не упустить время. <http://www.ey.com/> 2013.
- 7 Sheng, J. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice Front Cover/ J.Sheng// -Gulf Professional Publishing: Technology & Engineering, 2010. -648 p.
- 8 Rapier, R Power Plays: Energy options in the oge of peak oil front cover/ R. Rapier . –Apress: Business & Economics, 2012. - 272 p.
- 9 Henry, A. Oilfield chemistry and its environmental impact front cover/ A. Henry, J.Craddock // -Wiley & Sons: Science, 2018. - 576 p.
- 10 Андреев, В.Е. Моделирование кислотного воздействия на карбонатные коллекторы с использованием композиционных составов, регулирующих профили отдачи и приемистости скважин/ В.Е.Андреев, Г.С.Дубинский, К.М.Федоров, А.В.Андреев// Нефтегазовые технологии и новые материалы. Проблемы и решения: сб. науч. тр. -Уфа: УГНТУ, 2014. -С. 216-223.
- 11 Сучков, Б.М. Добыча нефти из карбонатных коллекторов/ Б.М. Сучков. –Ижевск: НИЦ РХД, 2005. – 688с.
- 12 Каплан, Л. С. Развитие техники и технологий на Туймазинском нефтяном месторождении / Л. С. Каплан, А. В. Семенов, Н. Ф. Разгоняев. - Уфа: АНК «Башнефть», 1998. - 413с.
- 13 Manrique, E.J. EOR field experiences in carbonate reservoirs in the United States/E.J Manrique, V.E.Muci, M.E.Gurfinkel// SPE Reservoir Evaluation & Engineering.-2007.-№10.–С. 667–686.
- 14 Moritis, G. Future of EOR & IOR: New companies, infrastructure, projects reshape landscape for CO₂ EOR in the United States/ G.Moritis// Oil Gas Journal. - 2001.- №99.P. 68–73.
- 15 Алтунина, Л.К. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов/ Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов // Вестник Санкт-петербургского университета. -2013. -№ 2. –С.46-76.
- 16 Алтунина, Л.К. Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений (обзор)/ Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. // Успехи химии. -2007. -№ 10. P. 1034–1052.

17 Алтунина, Л.К. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ/ Л.К.Алтунина, В.А.Кувшинов. -Новосибирск: Наука, 1995. -196 с.

18 Рузин, Л.М. Методы повышения нефтеотдачи пластов (теория и практика) [Текст] : учеб.пособие / Л. М. Рузин, О. А. Морозюк. – Ухта: УГТУ, 2014. – 127 с.

19 Ильина, Г.Ф. Методы и технологии повышения нефтеотдачи для коллекторов Западной Сибири: Учебное пособие/ Г.Ф.Ильина, Л.К.Алтунина. - Томск: Томский политехнический университет, 2006. -166 с.

20 Басалаева, А.Ш. Перспективные методы повышения нефтеотдачи пластов/ А.Ш.Басалаева, С.М. Гусева // Современные технологии разработки нефтяных и газовых месторождений. –С.49-51.

21 Friedmann, F. Steam-foam mechanistic field trial in the Midway-sunset field/ F.Friedmann, M. Smith, W.Guice// SPE Reservoir Evaluation &Engineering .- 1994. -№ 9 (4). –С. 297–304

22 Jabbour, C. Oil recovery by steam injection: three phase flow effects/ C.Jabbour, M.Quintard, H.Bertin, M.Robin// Journal of Petroleum Science and Engineering.-1996. -№16(1-3).-P. 109-130.

23 Patzek, T.W., Field applications of steam foam for mobility improvement and profile control. SPE Reservoir Engineering, 1996. 11(02): p. 79-86.

24 Fatemi, S.M. and B.Y. Jamaloei, Preliminary considerations on the application of toe-to-heel steam flooding (THSF): Injection well–producer well configurations/ S.M. Fatemi, B.Y. Jamaloei//Chemical Engineering Research and Design.-2011. -№89(11).-P. 2365-2379.

25 Кулюкин, М.В. Применение комплексных методов увеличения нефтеотдачи пластов/ М.В.Кулюкин, Н.М.Сапронов, Ю.М.Рыбальченко//Сборник статей Булатовские чтения – 2018:.. –С.207-209.

26 Xu, N. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling / N. Xu, W. Wang, P. Han, X. Lu // Journal of Hazardous Materials, – 2009. –№171.–P. 914-917.

27 Mrayyan, B. Biodegradation of total organic carbon (TOC) in Jordanian petroleum sludge / B. Mrayyan, M.N. Battikhi // Journal of Hazardous Materials– 2005. –№120.–P. 127-134.

28 Greg, M.H. Paraffinic sludge reduction in crude oil storage tanks through the use of shearing and resuspension / M.H. Greg, A.H. Robert, D. Zdenek // Acta Montan. Slovaca.–2004. –№9.–P.184-188.

29 EPA, Safe, environmentally acceptable resources recovery from oil refinery sludge., in: U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington DC, 1991.

30 Wang, X. Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge / X. Wang, et. al // Bioresource Technology–2012. –№111.–P. 308-315.

31 А.Ф. Ахметов, А.Р. Гайсина, И.А. Мустафин Методы утилизации нефтешламов различного происхождения Нефтегазовое дело 2011, том 9, № 3.

32 Yang, X. Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw method / X. Yang, W. Tan, Y. Bu // Energy & Fuels–2009. – №23.–P. 481-486.

- 33 Kralova, I. Heavy crude oils/particle stabilized emulsions / I. Kralova, et. al // *Advances in Colloid and Interface Science* –2011. –№169.–P. 106-127.
- 34 Ramaswamy, D. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation / D. Ramaswamy, D.D. Kar, S. De // *Journal of Environmental Management* –2007. –№85.–P. 150-154.
- 35 Liu, J. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis / J. Liu, X. Jiang, L. Zhou, X. Han, Zh. Cui // *Journal of Hazardous Materials* –2009. – №161.–P. 1208-1215.
- 36 Mater, L. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil / L. Mater, R.M. Sperb, L.A. Madureira, A.P. Rosin, A.X. Correa, C.M. Radetski // *Journal of Hazardous Materials*. –2006. –№136.–P. 967-971.
- 37 Zubaidy, E.A.H. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction / E.A.H. Zubaidy, D.M. Abouelnasr // *Process. Saf. Environ.* –2010. –№88. –P.318-326.
- 38 Li, C.T. PAH emission from the incineration of waste oily sludge and PE plastic mixtures / C.T. Li, W.J. Lee, H.H. Mi, C.C. Su // *Science of the Total Environment* –1995. –№170.–P.171-183.
- 39 Н.К. Надиров Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. Т.3 Нетрадиционные методы переработки. – Алматы: ҒЫЛЫМ, 2001. 415 с.
- 40 Elektorowicz, M. Removal of heavy metals from oil sludge using ion exchange textiles / M. Elektorowicz, Z. Muslat // *Environmental Technology* –2008. – №29. –P. 393-399.
- 41 Abbas, S. The dematallization of residual fuel oil and petroleum residue / S. Abbas, Z.T. Maqsood, M.F. Ali // *Petroleum Science and Technology* –2010.–№28.–P. 1770-1777.
- 42 Mahboobeh, N. Vanadium recovery from oil refinery sludge using emulsion liquid membrane technique / N. Mahboobeh, S. Mansooreh, K. Ali // *International journal of chemical and environmental engineering* –2012. –№3.–P. 149-152.
- 43 Audrone, Z. Impact of heavy metals on the oil products biodegradation process / Z. Audrone, J. Viktorjia // *Waste Management & Research* –2008. –№26.–P. 500-507.
- 44 J. Dai, Influence of heavy metals on C and N mineralisation and microbial biomass in Zn-, Pb-, Cu-, and Cd- contaminated soils / J. Dai, Th. Becquerb, J. H. Rouiller, G. Reversat, F.B. Reversat, P. Lavelle // *Applied Soil Ecology* –2004. – №25.–P. 99-109.
- 45 Raab, A. Microbial transformation of metals and metalloids / A. Raab, J. Feldmann // *Science progress*. –2003. –№86.–P. 179-202.
- 46 Karamalidis, A.K. Anion leaching from refinery oily sludge and ash from incineration of oily sludge stabilized/solidified with cement. Part I. Experimental Results / A.K. Karamalidis, E.A. Voudrias // *Environmental Science & Technology*. - 2008. -42. -P. 6116-6123.
- 47 Mohammed, A.A. Extraction and separation of vanadium and nickel from fly ash produced in heavy fuel power plants / A.A. Mohammed, S.A. Yahya, Gh.

Ayoup, Kh.Hani, Z.Mahmoud// Chemical Engineering Journal–2011.–№173.–P. 191-197.

48 Nabavinia, M. Vanadium recovery from oil refinery sludge using emulsion liquidmembrane technique / M. Nabavinia, M. Soleimani, A. Kargari // International Journal of Chemical and Environmental Engineering.–2012. –№3.–P.149-152.

49 Hahn, W.J. High-temperature reprocessing of petroleum oily sludges/ W.J. Hahn //SPE Production and Facilities. -1994. -№9:3. –P. 179-182.

50 Al-Zahrani,S.M.Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques / S.M. Al-Zahrani, M.D. Putra // J. Ind.Eng. Chem. –2013. –№19.–P.536-539.

51 Gazineu,M.H.P.Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry / M.H.P. Gazineu, A. A.Araujo, Y.B. Brandao, C.A.Hazin, J.M. Godoy // Journal of Environmental Radioactivity. – 2005. –№81(1).–P. 47-54.

52El Naggar, A.Y. Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge / A.Y. El Naggar, E.A. Saad, A.T. Kandil, H.O. Elmoher // Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels–2010. –№1.–P. 10-19.

53 Taiwo, E. A. Oil Recovery from Petroleum Sludge by Solvent Extraction/ E.A.Taiwo, J.A.Otolorin// Petroleum Science and Technology. -2009.-№27. –P. 836-844.

54 Pat. 0042661 US, Oil tank sludge removal method / Meyer D.S., Brons G.B., Perry R., Wildemeersch S.L.A., Kennedy R.J.; –0042661/2006; publ.2006.

55 Taiwo, E.A. Oil recovery from petroleum sludge by solvent extraction / E.A. Taiwo, J.A. Otolorin // Petroleum Science and Technology. –2009. –№27.–P. 836-844.

56 Cambiella, A. Centrifugal separation efficiency in the treatment of waste emulsified oils / A. Cambiella, J.M. Benito, C. Pazos, J. Coca // Chemical Engineering Research and Design. –2006. –№84.–P. 69-76.

57 Christofi,N. A review: Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation / N. Christofi, I.B. Ivshina, // Journal of applied microbiology.–2002. –№93.–P. 915-929.

58 Grasso,D. Micellar desorption of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated soil / D. Grasso, K.Subramaniam, J.Pignatello, Y.Yang, D. Ratte, //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. –2001.– №194.–P. 65-74.

59 Cuypers, C. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl-beta-cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques / C. Cuypers, T. Pancras, T. Grotenhuis, W. Rulkens // Chemosphere.– 2002. –№46.–P. 1235-1245.

60 Prak,D.J.L. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons dissolved in Tween 80 surfactant solutions by Sphingomonas paucimobilis EPA 505 / D.J.L. Prak, P.H. Pritchard // Canadian Journal of Microbiology. –2002. –№48.–P. 151-158.

61 Abdel Azim,A.A. Demulsifier systems applied to breakdown petroleum sludge / A.A. Abdel Azim, A.-R. M. Abdul-Raheim, R. K.Kamel, M.E. Abdel-Raouf // Journal of Petroleum Science and Engineering. –2011. –№78.–P. 364-370.

- 62 Chen, G.H. Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method / G.H. Chen, G.H. He // Separation and Purification Technology–2003. –№31.–P. 83-89.
- 63 Jean, D.S. Expression deliquoring of oily sludge from a petroleum refinery plant / D.S. Jean, D.J. Lee // Waste Management. –1999.–№19.–P. 349-354.
- 64 Lin, C. Freeze/thaw induced demulsification of water-in-oil emulsions with loosely packed droplets / C. Lin, G. He, X. Li, L.Peng, C. Dong, S. Gu, G. Xiao // Separation and Purification Technology –2007. –№56.–P. 175-183.
- 65 Jean, D.S. Separation of oil from oily sludge by freezing and thawing / D.S. Jean, D.J. Lee, J.C.S. Wu // Water Research. –1999. –№33.–P. 1756-1759.
- 66 Isabel, F. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review / F. Isabel, G. Gloria, A. Manuel, A. Javier, A. Jesus // Renewable and Sustainable Energy Reviews. –2012.–№16.–P. 2781-2805.
- 67 Shen, L. An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed / L. Shen, D.K. Zhang // Fuel. –2003. –№82.–P. 465-472.
- 68 Schmidt, H. Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor / H. Schmidt, W. Kaminsky // Chemosphere. –2001. –№45.–P. 285-290.
- 69 Chang, C.Y. Major products obtained from the pyrolysis of oil sludge / C.Y. Chang, J.L. Shie, J.P. Lin, Ch.H. Wu, D.J. Lee, Ch.F.Chang // Energy & Fuels–2000. –№14.–P. 1176-1183.
- 70 Czernik, S. Overview 1364 of applications of biomass fast pyrolysis oil / S. Czernik, A.V. Bridgwater // Energy & Fuels –2004. –№18.–P. 590-598.
- 71 Chiaramonti, D. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass / D. Chiaramonti, A. Oasmaa, Y. Solantausta // Renewable and Sustainable Energy Reviews. –2007. –№11.–P. 1056-1086.
- 72 Appleton, T.J. Microwave technology for energy-efficient processing of waste / T.J. Appleton, R.I. Colder, S.W. Kingman, I.S. Lowndes, A.G. Read // Applied Energy. –2005.–№81.–P. 85-113.
- 73 Tan, W. Study on demulsification of crude oil emulsions by microwave chemical method / W. Tan, X. Yang, X. Tan // Separation Science and Technology. –2007. –№42.–P. 1367-1377.
- 74 Fang, C.S. Microwave heating and separation of water-in-oil emulsion / C.S. Fang, P.M.C. Lai // Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. –1995. –№30.–P. 46-57.
- 75 Fortuny, M. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsion / M. Fortuny, C.B. Z. Oliveira, R. L. F. V. Melo, M.Nele, R.C.C. Coutinho, A.F. Santos // Energy & Fuels–2007. –№21.–P. 1358-1364.
- 76 Ali, M.F. The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields / M.F. Ali, M.H. Alqam // Fuel. –2000. –№79.–P. 1309-1316.
- 77 Virkutyte, J. Electrokinetic soil 1409 remediation - critical overview / J. Virkutyte, M. Sillanpaa, P. Latostenmaa // Science of the Total Environment. –2002. –№289.–P. 97-121.

- 78 Yang, L. Electro-kinetic dewatering of oily sludges / L. Yang, G. Nakhla, A. Bassi // *Journal of Hazardous Materials*. –2005. –№125.–P. 130-140.
- 79 Elektorowicz, M. Effect of electrical potential on the electro-demulsification of oilysludge / M. Elektorowicz, S. Habibi, R. Chifrina // *Journal of Colloid and Interface Science*. –2006. –№295.–P. 535-541.
- 80 Elektorowicz, M. Application of surfactant enhanced elektrokinesis for hydrocarbon contaminated soils / M. Elektorowicz, J. Hatim // *53 th Canadian Geotechnical Conference*. –Montreal, 2000. –P. 617-624.
- 81 Elektorowicz, M. Sustaibable waste management: recovery of fuels from petroleum sludge / M. Elektorowicz, S. Habibi // *Canadian journal of civil engineering*. –2005. –№32.–P. 164-169.
- 82 Li, J. Ultrasonic de-sorption of petroleum hydrocarbons from crude oil contaminated soils / J. Li, X. Song, G. Hu, R.W. Thring // *Journal of environment Science and Health*. –2013. –№48. –P. 1378-1389.
- 83 Pilli, S. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review / S. Pilli, et. al // *Ultrason. Sonochem.*–2011. –№18.–P. 1-18.
- 84 Chung, H.I. Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils / H.I. Chung, M. Kamon // *Engineering Geology*. –2005. –№77.–P. 233-242.
- 85 X. Yang, W. Tan, X. Tan, Demulsification of crude oil emulsion via ultrasonic chemical method / X. Yang, W. Tan, X. Tan // *Petroleum Science and Technology*–2009. –№27.–P. 2010-2020.
- 86 Swamy, K.M. Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound / K.M. Swamy, K.L. Narayana // *Ultrasonic Sonochemistry* –2001.–№8.–P. 341-346.
- 87 Kim, Y.U. Effect of ultrasound on oil removal from soils / Y.U. Kim, M.C. Wang // *Ultrasonic Sonochemistry* –2003. –№41.–P. 539-542.
- 88 Zhang, J. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw / J. Zhang, J.Li, R.W. Thring, X. Hu, X. Song // *Journal of Hazardous Materials*. –2012. –№203-204.–P. 195-203.
- 89 Jin, Y.Q. Oil recovery from oil sludge through combined ultrasound and thermochemical cleaning treatment / Y.Q. Jin, X. Zheng, X. Chu, Y. Chi, J. Yan, K. Cen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*–2012. –№51.–P. 9213-9217.
- 90 Canselier, J.P. Ultrasound emulsification-an overview / J.P. Canselier, H. Delmas, A.M. Wilhelm, B. Abismaïl // *Journal of Dispersion Science and Technology*. –2007. –№23.–P. 333-349.
- 91 Urbina, R.H. Recent developments and advances in formulations and applications of chemical reagents / R.H. Urbina // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*–№24. –P. 139-182.
- 92 Moosai, R. Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily waste water cleanup / R. Moosai, R.A. Dawe // *Separation and Purification Technology* –2003. –№33.–P. 303-314.
- 93 Al-Otoom, A. Bitumen recovery from Jordanian oil sand by frothflotation using petroleum cycles oil cuts / A. Al-Otoom, M. Allawzi, N. Al-Omari, E. Al-Hsienat // *Energy*. –2010. –№35.–P. 4217-4225.

- 94 Stasiuk, E.N. The influence of solvent and demulsifier 1453 additions on nascent froth formation during flotation recovery of Bitumen from Athabasca oil sands / E.N. Stasiuk, L.L. Schramm // *Fuel Processing Technology*. –2001. –№73.–P. 95-110.
- 95 Al-Shamrani, A.A. Separation of oil from water by dissolved air flotation / A.A. Al-Shamrani, A. James, H. Xiao // *Colloids and Surfaces* –2002.–№209.–P. 15-26.
- 96 Scala, F. Fluidized bed combustion of alternative solid fuels / F. Scala, R. Chirone // *Experimental Thermal and Fluid Science*. –2004. –№28.–P. 691-699.
- 97 Zhou, L. Characteristics of oily sludge combustion in circulating fluidized beds / L. Zhou, X. Jiang, J. Liu // *Journal of hazardous materials*. –2009. –№170.–P. 175-179.
- 98 Liu, J. Co-firing of oil sludge with coal–water slurry in an industrial internal circulating fluidized bed boiler / J. Liu, X. Jiang, L. Zhou, H. Wang, X. Han // *Journal of Hazardous Materials*. –2009. –№167.–P. 817-823.
- 99 Wang, R. The slurring properties of slurry fuels made of petroleum coke and petrochemical sludge / R. Wang, J. Liu, F. Gao, J. Zhou, K. Cen // *Fuel Processing Technology*. –2012. –№104.–P. 57-66.
- 100 Sankaran, S. Experimental investigation on waste heat recovery by refinery oil sludge incineration using fluidised-bed technique / S. Sankaran, S. Pandey, K. Sumathy // *Journal of environmental science and health*. –1998. –№33.–P. 829-845.
- 101 Patel Naranbhai K., Salanki Sanjay S. Hazardous, toxic and mixed chemical waste's disposal by incineration / Fifteenth International Conference on Solid Waste Technology and Management.–Philadelphia, USA, 1999.
- 102 Bhattacharyya, J.K. Treatment and disposal of refinery sludges: Indian scenario / J.K. Bhattacharyya, A.V. Shekdar // *Waste Management & Research*. –2003. –№21.–P. 249-261.
- 103 Al-Futaisi, A. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman / A. Al-Futaisi, A. Jamrah, B. Yaghi, R. Taha // *Journal of Hazardous Materials*. –2007. –№141.–P. 557-564.
- 104 Shiva, H. A new electrokinetic technology for revitalization of oily sludge / The Department of Building, Civil, and Environmental Engineering. –Concordia University, Montreal, Quebec, Canada, 2004.–P. 29.
- 105 Malviya, R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review / R. Malviya, R. Chaudhary // *Journal of Hazardous Materials*. –2006. –№137.–P. 267-276.
- 106 Leonard, S.A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings / S.A. Leonard, J.A. Stegemann // *Journal of Hazardous Materials*. –2010. –№174.–P. 463-472.
- 107 Caldwell, R.J. Investigation of solidification for the immobilization of trace organics contaminants / R.J. Caldwell, P. Cote, C.C. Chao // *Hazardous Waste and Hazardous Materials*. –1990. –№7. –P. 273-281.
- 108 Frank, J. Tank-based bioremediation of petroleum waste sludges / J. Frank, P.E. Castaldi // *Environmental Progress*. –2003. –№22.–P. 25- 36.

109 Maga S., Goetz F., Durlak E. Operational test report (OTR): On-site degradation of oily sludge in a tenthousand gallon sequencing batch reactor at Navsta Pearl Harbor, HI / Naval Facilities Engineering Command. – Port Hueneme, California, 2003.

110 Pat. 6652752 US, Biodegradation of oil sludge / Ward O.P., Singh A.; publ. 2003.

111 Bassam, M. Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge / M. Bassam, N.B. Mohammed // Journal of Hazardous Materials. – 2005. –№120.–P. 127-134.

112Ward, O. Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste / O. Ward, A. Singh, J. van Hamme // Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology. –2003. –№30.–P. 260-270.

113 Rahman, K.S.M. Enhanced bioremediation of n-alkane in petroleum sludge using bacterial consortium amended with rhamnolipid and micronutrients / K.S.M. Rahman, T.J. Rahman, Y. Kourkoutas, I. Petsas, R. Marchant, I.M. Banat. // Bioresource Technology–2003. –№90.–P. 159-168.

114 Rajaković, V. Separation of water-in-oil emulsions by freeze/thaw method and microwave radiation / V. Rajaković, D. Skala // Separation and Purification Technology. –2006. –№49.–P. 192-196.

115 Shie, J.L. Oxidative thermal treatment of oilsludge at low heating rates / J.L. Shie, J.P.Lin, Ch.Y.Chang, Ch.H.Wu, D.J. Lee, Ch.F. Chang, Y.H. Chen // Energy & Fuels–2004. –№18.–P.1272-1281.

116В.А. Ольховская, А.М. Зиновьев, С.И. Губанов Способ разработки месторождений высоковязкой нефти с возможностью прогрева пласта // Вестник СГТУ. -2014. № 3 (43). –С.163-173.

117 Пат. 2320862, Российская Федерация, МПК E21B043/22. Способ термохимической обработки призабойной зоны нефтяных скважин / Аглиуллин М.М. – № 2006111111/03; заявл. 05.04.2006; опубл. 27.03.2008. Бюл. № 9.

118 Ген М.Я., Миллер А.В. А.с. СССР № 814432 // Б.И. -1981. № 11. -с. 25.

119 Яворовский НА. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва проводников // Известия вузов. -Физика, 1996. № 4. -с. 114-136.

120 Sedoi, V.S. Synthesis of ultra-fine powders by electrical explosion in low pressure gases/ V.S.Sedoi, V.V. Valevich, N.N.Gerasimova// Physics and chemistry of materials treatment. -1999. -№4. -P. 92-95.

121 Пат. 2108534 Российская Федерация, МПК 6 F42B 4/00, F42B 4/30. Способ производства пиротехнической алюминиевой пудры / Устич С.П., Мананников Н.В., Макаров В.Б. Заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Богословский алюминиевый завод". №:95119232/02. Заявлено 14.11.1995. Опубл. 10.04.1998.

122 Мазалов, Ю.А. Состав и структура ультрадисперсных порошков на основе алюминия/ Ю.А.Мазалов, В.В.Богданова, Л.С.Ивашкевич, Г.Я.Павловец, В.В. Чиннов // Физика горения и взрыва. - 1993. - № 2. - С. 72-75.

123 Ларичев, М.Н. Влияние УЗ поля на окисление водой А1 порошков/ М.Н.Ларичев, Н.С.Шайтура, О.О. Ларичева // Хим. физика. - 2008. -Т. 27.-№ 9. - с. 95-96.

124 Ледовская, Е.Г. Низкотемпературный синтез магний-алюминиевой шпинели / Е.Г. Ледовская, С.В. Габелков, Л.М. Литвиненко, Д.С. Логвинков, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук, Н.С. Полтавцев, Р.В. Тарасов // Вопросы атомной науки и техники. - 2006. - № 1. - С. 160-162.

125 Решение № 12-3\489 от 22.06 2015 на выдачу Иинновационного патента РК по заявке 014/1721 от 2111.14 Способ получения порошков активированного алюминия\ Сармурзина Р.Г., Курапов Г.Г., Карабалин У.С., Бойко Г.И.

126 Ильин, А.П. Применение нанопорошка алюминия в водородной энергетике/ А.П. Ильин, А.В.Коршунов, Л.О. Толбанова // Известия Томского политехнического университета.- 2007.-Т311.-№4.-С.10-14.

127 Патент RU №2240860 Бирюков Ю.А. (RU), Способ синтеза порошковых материалов, преимущественно тугоплавких, и устройство для его осуществления / Богданов Л.Н., Демиденко А.А., Зиатдинов М.Х., Ищенко А.Н., Росляк А.Т. Заявлено 13.03.2003 опубл. 27.11.2004. МПК В01J8/08, В22F9/16

128 Берш, А.В. Перспективы развития водородной энергетики на основе алюминия/ А.В. Берш, В.В.Клейменов, Ю.А.Мазелов, В.Е.Низовцев // Информост радиоэлектроника и телекоммуникации №2(38)2005. –С. 62-64.

129 Патент RU №2142413 С1 Сумито Кемикал Компани от 10.12.1999.

130 Тренихин, М.В., Активированный алюминий:особенности получения и применения в синтезе катализаторов нефтехимии и нефтепереработки/ М.В. Тренихин, А.Г. Козлов, А.И. Низовский, В.А. Дроздов, А.В. Лавренев, А.В. Бубнов, В.П. Финефич, В.К. Дуплякин // Российский химический журнал. - 2007.т.1.1,-№4.-С. 126–132.

131 Патент RU 2407610 : Патент RU 2371284 Порошок активированного алюминия ,способ его получения. Устройство для реализации способа //Дунаевский Г.Е., Евствафьев В.Ф., Богданов Л.Н.,Ищенко А.Н., Лымарь А.М., Бирюков Ю.А., Ивонин И.В.

132 Павловец Г.Я. Технология двойного назначения. Научно-методические материалы СПП при Президенте РАН,1999.вып.6, 80 с.

133 Ильин А.П., Громов А.А. Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора. Томск,1999.133с.

134 Патент EP № 1683592 "Сухие порошки частиц металла и оксида " от 26.07.2006.

135 Патент US 6740424 "Тонкий алюминиевый порошок с покрытием и покрытие на водной основе ,не содержащее хрома, служащее для замедления коррозии " (японская заявка № 2000233883 от 02.08.2000 г.)

136RU №2263006 от 20.04.2004г. фирмы "ТЕТРОНИКС ЛИМИТЕД"(Великобритания).

137 Мазалов Ю.А.,Сороковиков А.И. Направления исследований по разработке технологических основ алюмоэнергетики для обеспечения

энергосбережения на объектах агропромышленного комплекса России.- М.:ГОСНИТИ,2003.-МТС№1.-С.47-4935.

138 Илюхина А.В. Алюминий, активированный сплавами галлия: получение и физико-химические свойства. Авт. дисс. к.х.н., Москва, 2010.

139 Сокольский Д.В., Козин Л.Ф., Бармин В.П., Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Сармурзина Р.Г., Оспанов Е. Сплав на основе алюминия для получения водорода // А.с. СССР № 535364 от 15.11.1976.

140 Сармурзина Р.Г., Пресняков А.А., Сокольский Д.В., Мофа Н.Н., Аубакирова Р.К, Курапов Г.Г. Связь структуры активированного алюминия с кинетикой выделения водорода при взаимодействии сплава с водой // Журнал физической химии. - 1984.-Т. 58.-№ 4. - с.975.

141 Козин Л.Ф., Сокольский Д.В., Сармурзина Р.Г., Подгорный А.Н., Варшавский И.Л., Никитин А.А., Курапов Г.Г., Позняк Э.Л. Способ приготовления композиции // А.с. - СССР №945061. - 1982.

142 Колбенев И.Л., Волынец Н.Ф., Сармурзина Р.Г., Дикое В.В., Савченко Е.А. Исследование кинетики выделения водорода при взаимодействии порошков некоторых алюминиевых сплавов с водой // Проблемы машиностроения. -1988. -Т.29. -с. 61-65.

143 Сармурзина Р.Г, Пресняков А.А, Морозова О.И, Мофа Н.Н. Структура и свойства активированного алюминия // Физика металлов и металловедение. -1988. -Т. 66. -№ 3.-С. 504-508.

144 Козин Л.Ф., Сармурзина Р.Г. Изучение скорости взаимодействия с водой и микроструктуры алюминий-галлиевых сплавов // Журнал прикладной химии. -1981. -Т. 54. -№10. - С. 2176-2180.

145 Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия водой в жидкой фазе // Физика горения и взрыва. -2001. -Т. 37.- № 2. -С. 57-62.

146 Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование.-К.: Наукова думка.1980.

147 Ляшко А.П. и др. Особенности реакции ультрадисперсного алюминия водой в режиме горения/Физика горения и взрыва. - 2000. -Л.Т.36.- №2.-С.60-65.

148 Долгих Т.Н., Трошенькин Б.А. Исследование образования водорода при взаимодействии сплавов алюминия с водой Исследование образования водорода при взаимодействии сплавов алюминия с водой.-М. Проблемы машиностроения,1983.-Вып.20.-С.70-72.

149 Ларичев М.Н., Лейпунский И.О., Пшечепков П.А., Ларичева О.О., Школьников Е.И. Взаимодействие алюминиевых частиц с жидкой водой и водяным паром при нагревании // Тяжелое машиностроение. -2007. -№ 7. -с.19-24.

150 Лурье Б.А., Чернышев А.Е., Перова Н.Н., Светлов Б.С. Кинетика взаимодействия алюминия с водой и водными растворами щелочей // Кинетика и катализ -1976. -Т. 17. -№ 6. -с. 1453-1458.

151 Ратько А.И., Романенков В.Е., Болотникова Е.В., Крупенькина Ж.В. Гидротермальный синтез пористой металлокерамики Al_2O_3/Al . I. Закономерности окисления порошкообразного алюминия и формирование структуры пористого композита $Al(OH)_3/Al$ // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 154-161.

152 Тихое С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И. Физико- химические основы синтеза пористых композитных материалов через стадию гидротермального окисления порошкообразного алюминия // Кинетика и катализ. -2005. -Т. 46. -№ 5.- С. 682-700.

153 Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б., Бутягин П.Ю. Механическая активация алюминия. 3. Кинетика взаимодействия алюминия с водой // Коллоидный журнал. -2005. -Т. 67. -№ 5. -С. 694-701.

154 Жук А.З., Клейменов Б.В., Школьников Е.И., Шейндлин А.Е. и др. Алюмоводородная энергетика. -Под ред. А.Е. Шейндлина. - М.: ОИВТ РАН. - 2007. -278 с.

155 Жук А.З., Школьников Е.И., Сармузина А.В., Ларичев М.Н. и др. Итоговый отчет о научно-исследовательской работе в рамках выполнения Госконтракта № 02.516.11.6115 от 8.08.07 "Разработка технологий источников энергии мощностью до 1 кВт, включающих топливные элементы и генераторы водорода на основе реакций окисления в присутствии воды". -№ Госрегистрации 0120.0 800218. -Москва. 2008. -101 с.

156 Порядок проведения лабораторных испытаний химических реагентов СТ-17-03-02. – Электронное издание. - ОАО АНК «Башнефть». 2011. – 83с.

157 . J. Evertsson, F. Bertram, F. Zhang, L. Rullik, L. Merte, M. Shipilin, M. Soldemo, S. Ahmadi, N. Vinogradov, F. Carl`a, J. Weissenrieder, M. G`othelid, J. Pan, A. Mikkelsen, J.-O. Nilsson, E. Lundgren, The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals, Appl. Surf. Sci. 349 (2015) 826–32.

158 Сармурзина Р.Г., Бойко Г.И., Карабалин У.С., Любченко Н.П., Байгазиев М.Т., Акчулаков Б.У. Новое поколение энергоаккумулирующих веществ на основе активированного алюминия: тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. – Т 3. – С.383.

159 <http://newtimes.kz/ekonomika/item/275-zapasy-alyuminiya-v-kazakhstane-otsenivayutsya-v-809-mln-tonn>

160 Jiaxing Cai, Lei Zang, Lipeng Zhao, Jian Liu , Yijing Wang Dehydrogenation characteristics of $LiAlH_4$ improved by in-situ formed catalysts Journal of Energy Chemistry 25 (2016) 868–873

161 Influence of In and Sn compositions on the reactivity of $Al-Ga-In-Sn$ alloys with water T.T. He , W. Wang , W. Chen , D.M. Chen ,, K. Yang i n t e r n a t i o n a l journal of hydrogen energy xxx (2 0 1 6) 1 e1 1

162 Reaction of Aluminum with Water to Produce Hydrogen A Study of Issues Related to the Use of Aluminum for On-Board Vehicular Hydrogen Storage U.S. Department of Energy Version 1.0 - 2008 P -26

163 Отчет о научно-исследовательской работе в рамках выполнения проекта по Грантовому финансированию на 2018-2020 годы № AP05130541

«Водородная энергетика активированных сплавов металлов в решении сложных экологических проблем».

164 Baigazyev, M.T. New generation of energy accumulating substances on the basis of activated aluminum / R.G. Sarmurzina, G.I. Boyko, M.T. Baigazyev, U.S. Karabalin, N.P. Lubchenko // Journal of chemical technology metallurgy. – 2018. – №1. – С.119-124.

165 Байгазиев М.Т., Исабаев Е.А., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Бойко Г.И. Окисление активированного сплава алюминия Раи-85 растворами электролитов, моделирующих пластовую воду: труды Международных Сатпаевских чтений «Научное наследие Шахмардана Есенова». – Алматы: КазННТУ, 2017. – С. 1157-1160

166 Гладков П.Д. Особенности реализации систем заводнения в условиях продуктивных горизонтов неокотского комплекса западной сибирей/ П.Д.Гладков, М.К.Рогачев//Нефтегазовая геология. Теория и практика. -2012. - №1. –С. 1-13. http://www.ngtp.ru/rub/4/2_2012.pdf

167 Исабаев, Е.А. Химический состав и свойства пластовых вод нефтегазовых месторождений Западного Казахстана/ Е.А., Исабаев, Г.И.Бойко, Н.П. Любченко, Р.Г.Сармурзина, Е.М.Шайхутдинов, К.М.Касымгалиев// Вестник КБТУ. – 2015. – № 3. – С. 72-78.

168 Бойко Г.И., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Исабаев Е.А., Байгазиев М.Т. Анализ пластовых вод нефтяных месторождений Казахстана и современные методы их очистки энергоаккумулирующими веществами (на английском): труды IX Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии. – Алматы: КазНУ, 2016. – С. 270-273

169 Galina Boiko, Nina Lyubchenko, Hervé Muhr, Yerzhan Issabayev, Meirzhan Baigazyev, Raushan Sarmurzina, Yerengaip Shaikhutdinov. New organophosphorus inhibitor to prevent scaling and coagulants for water purification. In: Kongress“Société Française de Génie des Procédés”. – Nancy, France (Французско-немецкий конгресс , Нанси, Франция 12 июля 2017г.).

170Байгазиев М.Т., Бойко Г.И., Андреев В.Е., Сармурзина Р.Г.,Любченко Н.П., Касымгалиев К.М. Карабалин У.С. Эффективность применения активированных сплавов алюминия для очистки призабойной зоны скважины от асфальтосмолопарафиновых отложений: тезисы докладов XXIV международной научно-практической конференции «Новая геофизическая техника и технологии для решения задач нефтегазовых компаний». – Уфа: ООО «Новтек Бизнес», 2018. – С. 63-67. /

171Байгазиев, М.Т. Исследование воздействия активированного сплава алюминия на керны насыщенные нефтями месторождений Казахстана / М.Т. Байгазиев, Н.Д. Сарсенбеков, Г.И. Бойко, Р.Г. Сармурзина, Н.П. Любченко, У.С. Карабалин, Б.У. Акчулаков // Нефтяное хозяйство. – 2018. – №7. – С. 86-89.

172 Байгазиев, М.Т. Термохимическая обработка нефти месторождения Кумколь гидрореагирующими составами на основе активированных металлов/ Б.Ш. Молдабеков, Г.И. Бойко, Р.Г. Сармурзина, Н.П. Любченко, М.Т. Байгазиев // Вестник КБТУ. – 2015. – № 3. – С. 66-71.

173 Иннов.пат. 30257 Республика Казахстан. Способ удаления асфальтосмолопарафиновых отложений нефти / Р.Г. Сармурзина, У.С. Карабалин, Г.И. Бойко, Г.Г. Курапов, Н.П. Любченко, Б.Ш. Молдабеков, М.Т. Байгазиев; заявл. 16.09.14; опубл. 17.08. 15, Бюл. № 8. – 4 с.

174 Айткалиева Г.С., Алиев Э.Ф., Н и Г.Ф., Байгазиев М. Растворяющая композиция для АСПО месторождения Узень: труды Международных Сатпаевских чтений «Роль и место молодых ученых в реализации стратегии «Казахстан-2050», посвященные 80-летию КазНТУ имени К.И. Сатпаева. – Алматы: КазНТУ, 2014. –Том II. – 161-163.

175 Молдабеков Б. Ш., Карабалин У.С., Сармурзина Р.Г., Курапов Г.Г., Бойко Г.И., Любченко Н.П., Байгазиев М.Т. Метод увеличения нефтеотдачи пласта: материалы международной научно-практической конференции «Стратегия будущего». – Санкт-Петербург, 2014. – Т. I. – №7. – С. 105-108.

176 J. A. C. M. Van Oudenhoven, G. R. Cooper, G. Cricchi, J. Gineste, P. Otlz and D. E. Martin, Oil Refinery Waste, Disposal Methods and Costs 1993 Survey, Conservation of Clean Air and Water in Europe (CONCAWE), Brussels, 1995. pp. 1-39

177 Патент ЗФ 2193578. C10G7\00. C10G31\06 Способ переработки нефтесодержащих шламов \ \ Решетов В.А., Павлов В.Т., Павлов А.Т., Лихачев М.П., Болотский А.Н.опубл. 27.11.200248

178 Г.И. Бойко, Г.С. Айткалиева, Е.М. Шайхутдинов, Н.П. Любченко, Т.П.Маймаков, Р.Г. Сармурзина, К.М. Касымғалиев, У.С. Карабалин Оценка состава асфальтосмолопарафиновых отложений и нефти месторождения Кумколь методами термического и ИК-спектроскопического анализов Нефтяное хозяйство 6 (2015) 80-82

179 Байгазиев М.Т., Елеубеков М.К., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Бойко Г.И. Анализ литературных источников по разрушению аномально устойчивой водонефтяной эмульсии и нефтешламов: труды Международных Сатпаевских чтений «Научное наследие Шахмардана Есенова». – Алматы: КазНТУ, 2017. – С. 1160-1163

180 Panova, Ye.S. Analysis of oil sludge and selection of solvents for the extraction method of petroleum products recovery/ PanovaYe.S., Issabayev Ye.A., Baigazyev M.T. Boiko G.I., Lubchenko N.P., Sarmurzina R.G.// Bulletin of the Karaganda University, Chemistry series, -2018. -№4.

181 Байгазиев, М.Т. A thermogasochemical destruction method of oil sludge / М.Т. Байгазиев, Г.И. Бойко, Р.Г. Сармурзина, У.С. Карабалин, Д.С. Тиесов, Н.П. Любченко // Нефть и газ. – 2018. – №6.

182 Байгазиев М.Т., Бимуратов А.Е., Набидоллаев С.Е., Елеубеков М.К., Любченко Н.П., Сармурзина Р.Г., Бойко Г.И., Козырев Д.В. Разрушение аномально стойких водонефтяных эмульсий Западного Казахстана энергоаккумулирующими веществами: труды Сатпаевских чтений «Инновационные решения традиционных проблем: инженерия и технологии». – Алматы: КазНТУ имени Сатпаева, 2018. – С. 250-253.

183 Бойко Г.И., Сармурзина Р.Г., Любченко Н.П., Шайхутдинов Е.М. Утилизация нефтяных шламов с применением активированного сплава

алюминия: материалы международной научно-практической конференции «Современные тренды высшего образования и науки в области химической и биохимической инженерии». – Алматы, 13-14 сентября 2018. – С.44-47

184 Отчет о научно-исследовательской работе в рамках выполнения проекта по программно-целевому финансированию на 2018-2020годы.№ BR0523630 "Разработка условий разрушения аномально стойких водонефтяных эмульсий и изучение роли активированных сплавов в процессах разложения нефтешламов (НШ). Анализ нш до и после обработки активированными сплавами алюминия (АСА) ".

Приложение А

Акт проведения ОПИ на скв 228 месторождения Карсак

Месторождение Карсак

02.09.2014

АКТ проведения
испытания обработки скважины №228 месторождение Карсак

Мы, ниже подписавшиеся,

Начальник ПТО НГДУ «ДоссорМунайгаз»
Зам. начальник ЦДН «Карсак»
Мастер ПРС «Карсак»
Мастер ЦИР «Карсак»
Профессор КазНТУ
PhD докторант КазНТУ
Магистрант КазНТУ
Бакалавр КазНТУ

Муканов Н.А.
Салиев М.
Нуржанов К.
Айдаболов А.
Курапов Г.Г.
Молдабеков Б.Ш.
Байгазиев М.Т.
Туребеков А.Г.

Составили АКТ о том, что после обработки скважины №228 месторождение Карсак реагентом Рау-85 наблюдалось следующее:

1. 27.08.14. произвели спуск подземного оборудования. Скважина пущена в ход;
2. Дебит скважины до обработки: жидкость 1 м³/сут., вода 0,5 м³/сут., нефть 0,4 т/сут., содержание воды 50 %;
3. 28.08.14. Дебит после обработки скважины: жидкость 5,9 м³/сут., вода 3,2 м³/сут., нефть 2,7 т/сут., содержание воды 66 %;
4. 29.08.14 Дебит после обработки скважины: жидкость 2,5 м³/сут., вода 1,25 м³/сут., нефть 1,1 т/сут., содержание воды 50 %;
5. 30.08.14 Скважина остановлена для накопления жидкости;
6. 31.08.14 Дебит после обработки скважины: жидкость 1 м³/сут., вода 0,5 м³/сут., нефть 0,4 т/сут., содержание воды 50 %.
7. 01.09.14 Скважина остановлена для накопления жидкости.

Начальник ПТО НГДУ «ДоссорМунайгаз»

Зам. начальник ЦДН «Карсак»

Мастер ЦИР «Карсак»

Мастер ПРС «Карсак»

Профессор КазНТУ

PhD докторант КазНТУ
Магистрант КазНТУ
Бакалавр КазНТУ



Муканов Н.А.

Салиев М.

Айдаболов А.

Нуржанов К.

Курапов Г.Г.

Молдабеков Б.Ш.
Байгазиев М.Т.
Туребеков А.Г.

Приложение Б

Акт проведения ОПИ на скв 254 месторождения Карсак

Месторождение Карсак

02.09.2014

АКТ проведения
испытания обработки скважины №254 месторождение Карсак

Мы, ниже подписавшиеся,

Начальник ПТО НГДУ «ДоссорМунайгаз»
Зам. начальник ЦДН «Карсак»
Мастер ПРС «Карсак»
Мастер ЦИР «Карсак»
Профессор КазНТУ
PhD докторант КазНТУ
Магистрант КазНТУ
Бакалавр КазНТУ

Муканов Н.А.
Салиев М.
Нуржанов К.
Айдаболов А.
Курапов Г.Г.
Молдабеков Б.Ш.
Байгазиев М.Т.
Турбеков А.Г.

- Составили АКТ о том, что после обработки скважины №254 месторождение Карсак реагентом Рау-85 наблюдалось следующее:
- 30.08.14. произвели спуск подземного оборудования. Скважина пущена в ход;
 - Дебит скважины до обработки: жидкость 11,2 м³/сут., вода 10,9 м³/сут., нефть 0,3 т/сут., содержание воды 97 %;
 - 31.08.14. Дебит после обработки скважины: жидкость 10 м³/сут., вода 2 м³/сут., нефть 7,1 т/сут., содержание воды 20 %.
 - 01.09.14 Скважина остановлена для накопления жидкости

Начальник ПТО НГДУ «ДоссорМунайгаз»

Зам. начальник ЦДН «Карсак»

Мастер ЦИР «Карсак»

Мастер ПРС «Карсак»

Профессор КазНТУ

PhD докторант КазНТУ
Магистрант КазНТУ
Бакалавр КазНТУ



Муканов Н.А.

Салиев М.

Айдаболов А.

Нуржанов К.

Курапов Г.Г.

Молдабеков Б.Ш.

Байгазиев М.Т.

Турбеков А.Г.

Приложение В
Акт проведения ОПИ на скв 606 месторождения Карсак

Месторождение Карсак

22.10.2015

Акт

проведения испытания обработки скважины № 606 месторождения Карсак

Мы, нижеподписавшиеся,

Начальник ПТО НГДУ «Доссормунайгаз»
Начальник ЦДН «Карсак»
Мастер ПРС «Карсак»
Мастер ЦИР «Карсак»
Профессор КазНИТУ им. К.И. Сатпаева
Доцент КазНИТУ им. К.И. Сатпаева
PhD докторант КазНИТУ им. К.И. Сатпаева
Магистр технических наук им. К.И. Сатпаева

Муканов Н.А.
Бисалиев Л.К.
Айдабулов А.
Тулегенова Ж.
Курапов Г.Г.
Баймухаметов М.А.
Байгазиев М.Т.
Жабаев Н.К.

Составили Акт в том, что в скважину № 606 месторождения Карсак реагентом Рау-85 наблюдалось следующее:

1. 20.10.2015 произвели спуск подземного оборудования. Скважина запущена в работу на прежнем режиме;
2. Дебит скважины до обработки: жидкость 25 м³/сут., вода 24 м³/сут., нефть 0,9 т/сут., содержание воды 96 %;
3. 21.10.2015 Дебит скважины после обработки: жидкость 24,4 м³/сут., вода 23,9 м³/сут., нефть 0,2 т/сут., содержание воды 99 %;

Начальник ПТО НГДУ «Доссормунайгаз»

Начальник ЦДН «Карсак»

Мастер ПРС «Карсак»

Мастер ЦИР «Карсак»

Профессор КазНИТУ им. К.И. Сатпаева

Доцент КазНИТУ им. К.И. Сатпаева

PhD докторант КазНИТУ им. К.И. Сатпаева

Магистр технических наук им. К.И. Сатпаева


Муканов Н.А.
Бисалиев Л.К.
Айдабулов А.
Тулегенова Ж.
Курапов Г.Г.
Баймухаметов М.А.
Байгазиев М.Т.
Жабаев Н.К.

Приложение Г

Акт проведения ОПИ на скв 608 месторождения Карсак

Месторождение Карсак

22.10.2015

Акт

проведения испытания обработки скважины № 608 месторождения Карсак

Мы, нижеподписавшиеся,

Начальник ПТО НГДУ «Доссормунайгаз»
Начальник ЦДН «Карсак»
Мастер ПРС «Карсак»
Мастер ЦИР «Карсак»
Профессор КазНИТУ им. К.И. Сатпаева
Доцент КазНИТУ им. К.И. Сатпаева
PhD докторант КазНИТУ им. К.И. Сатпаева
Магистр технических наук им. К.И. Сатпаева

Муканов Н.А.
Бисалиев Л.К.
Айдабулов А.
Тулегенова Ж.
Курапов Г.Г.
Баймухаметов М.А.
Байгазиев М.Т.
Жабаев Н.К.

Составили Акт в том, что в скважину № 608 месторождения Карсак реагентом Рау-85 наблюдалось следующее:

1. 16.10.2015 произвели спуск подземного оборудования. Скважина запущена в работу на прежнем режиме;
2. Дебит скважины до обработки: жидкость 30 м³/сут., вода 29,4 м³/сут., нефть 0,54 т/сут., содержание воды 98 %;
3. 17.10.2015 Дебит скважины после обработки: жидкость 27,5 м³/сут., вода 25,9 м³/сут., нефть 1,5 т/сут., содержание воды 94%;
4. 18.10.2015 Дебит скважины после обработки: жидкость 19,9 м³/сут., вода 19,1 м³/сут., нефть 0,7 т/сут., содержание воды 96%;
5. 19.10.2015 Дебит скважины после обработки: жидкость 29,1 м³/сут., вода 27,4 м³/сут., нефть 1,6 т/сут., содержание воды 94%;
6. 20.10.2015 Дебит скважины после обработки: жидкость 28,6 м³/сут., вода 27,7 м³/сут., нефть 0,8 т/сут., содержание воды 97%;
7. 21.10.2015 Дебит скважины после обработки: жидкость 28,8 м³/сут., вода 27,6 м³/сут., нефть 1 т/сут., содержание воды 96%.

Начальник ПТО НГДУ «Доссормунайгаз»
Начальник ЦДН «Карсак»
Мастер ПРС «Карсак»
Мастер ЦИР «Карсак»
Профессор КазНИТУ им. К.И. Сатпаева
Доцент КазНИТУ им. К.И. Сатпаева
PhD докторант КазНИТУ им. К.И. Сатпаева
Магистр технических наук им. К.И. Сатпаева


Муканов Н.А.
Бисалиев Л.К.
Айдабулов А.
Тулегенова Ж.
Курапов Г.Г.
Баймухаметов М.А.
Байгазиев М.Т.
Жабаев Н.К.