

УДК 532.517.4

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

К. Б. Коновалов¹, А. В. Абдусалямов¹, В. Н. Манжай^{1,2},
М. А. Казарян³, В. И. Сачков¹

Проведены гидродинамические и физико-химические исследования нефтерастворимых образцов противотурбулентных присадок коллоидной формы. Установлен компонентный состав дисперсионной среды и содержание активного компонента в каждом образце. Показано, что наибольшей противотурбулентной эффективностью из исследованных агентов снижения гидродинамического сопротивления обладает нефтерастворимая присадка с численным значением “концентрации полуэффекта” $C_{DR_{\max}/2} = 0.0013$ кг/м³. Разработаны рекомендации для оптимального использования противотурбулентных присадок в энергосберегающих технологиях транспорта нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: турбулентное течение, агенты снижения гидродинамического сопротивления, противотурбулентные присадки.

Введение. Для интенсификации трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов [1–4], а также для снижения энергетических затрат на перекачку единицы объёма жидкости в последние четверть века активно применяются противотурбулентные присадки (ПТП) на основе полимеров очень высокой молекулярной массы ($M > 1 \cdot 10^6$). Если на начальном этапе использования таких присадок они имели “телевую” консистенцию (концентрированный раствор полимера), то в последнее десятилетие наблюдается тенденция к применению присадок коллоидной формы (суспензионно-эмульсионной).

¹ Томский государственный университет; 634050 Россия, Томск, пр. Ленина, 36; e-mail: konoiko@tpu.ru.

² Томский политехнический университет; 634050 Россия, Томск, пр. Ленина, 30.

³ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

Причиной такого перехода к агентам снижения гидродинамического сопротивления нового поколения послужили два существенных недостатка, присущих “телевым” присадкам. Во-первых, эти присадки представляют собой концентрированный раствор, который получают при использовании технологии полимеризации мономеров в растворителе. В ходе синтеза в промышленном реакторе образуется вязкий полимеризат [5, 6], в котором содержится не более 10% гидродинамически активного компонента (высокомолекулярного нефтерастворимого полимера). Остальные 90% массы концентрата приходятся на долю дорогостоящего растворителя-балласта (например, гептана), поэтому доставка “телевой” присадки в удаленные места её введения в магистральные нефтепроводы является дорогостоящим мероприятием. Во-вторых, хотя в присадке и содержится не более 10% полезного вещества, но поскольку полимер имеет сверхвысокую молекулярную массу, то вязкость такого концентрата даже при небольшом содержании полимера в нем очень велика. Это обстоятельство технологически затрудняет введение таких высоковязких жидкостей в магистральный трубопровод при больших противодавлениях.

Противотурбулентные присадки коллоидной формы состоят из дисперсной фазы (мелкий порошок полимера) и дисперсионной среды, которая является маловязкой органической жидкостью, не растворяющей полимер, но полностью совместимой с нефтью и нефтепродуктами. Сравнительными реологическими исследованиями на ротационном вискозиметре установили (см. рис. 1), что при существенно большем содержании диспергированного полимера (~30%) в суспензионной присадке Baker, её вязкость в широком диапазоне скоростей сдвига намного ниже вязкости концентрированного раствора (5%-го истинного раствора), приготовленного из полимера, предварительно выделенного из этой же присадки.

Были исследованы физико-химические и реологические свойства четырех импортных образцов присадок коллоидной формы (Baker, Necadd, X-Pand и LiquidPower). Образцы представляют собой устойчивую суспензию белого цвета. Все образцы ПТП содержат ПАВ для стабилизации суспензии.

Для выделения полимерной составляющей из суспензионных присадок растворили образцы в углеводородной жидкости (гептан) и к полученным истинным растворам добавили жидкость-осадитель (этанол). Выпавшие из гептано-этанольной смеси полимерные компоненты были высушены и, по сухому остатку определили массовое содержание диспергированного полимера в этих суспензиях (табл. 1).

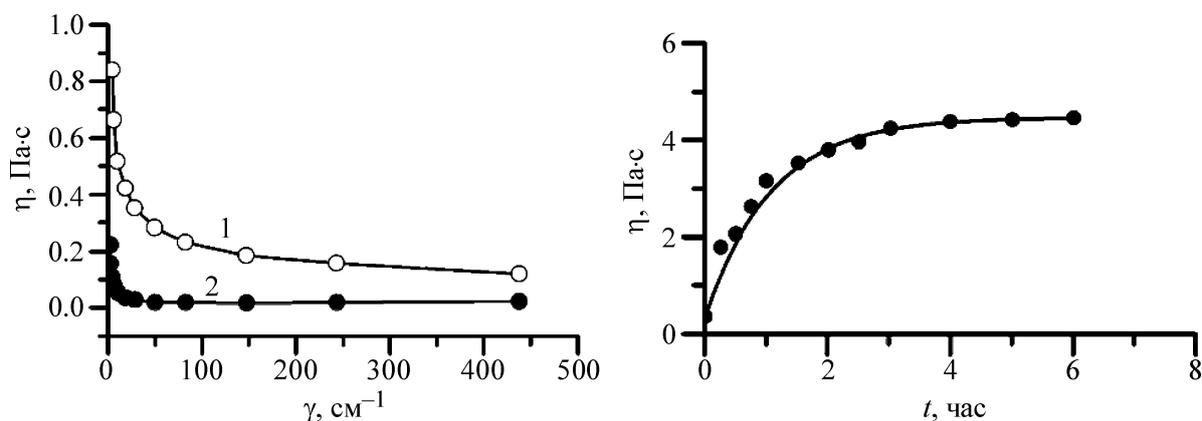


Рис. 1: Зависимость динамической вязкости (η , Па·с) от скорости сдвига (γ , с⁻¹): 1 – раствор в бензине, содержащий 5% полимера (присадка растворного типа); 2 – присадка суспензионной формы, содержащая 30% диспергированного полимера.

Рис. 2: Зависимость динамической вязкости гептана ($\eta_0 = 0.39 \cdot 10^{-3}$ Па·с) от времени растворения (t , час) в нем суспензионной присадки Baker до гомогенного раствора ($C = 0.3\%$ весовых).

Т а б л и ц а 1

Процентное содержание полимера в различных присадках

Названия ПТП	Baker	Necadd	X-Pand	LiquidPower
Содержание твердой фазы (полимера), % мас.	32	30	31	28

Выделенные полимерные образцы были исследованы методом ИК-спектроскопии (прибор ShimadzuFTIR 8400) и установлено, что по своей химической природе они соответствуют поли- α -олефинам. Состав полиолефинов определяли методом ¹³C-ЯМР спектроскопии (прибор Bruker MSL-400, растворитель – дихлорбензол). Из полученных данных сделали вывод, что полимерным компонентом присадок в одних образцах является полигексен, а в других образцах – сополимер гексена с додеценом.

Состав жидкой фазы определяли методом хроматомасс-спектрометрии на приборе VG 7070 HS с кварцевыми капиллярными колонками длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мкм, с программированием температуры от 50 до 280 °С. Температура испарителя составляла 300 °С. Дисперсионная среда всех ПТП представляет собой смесь органических соединений сложного состава, содержащая около десяти компонентов, ос-

новными из которых являются высшие спирты, метиловые эфиры пропиленгликолей и додецен (остаточный и малоактивный мономер, участвующий в сополимеризации).

Скорость растворения суспензионной присадки изучали с использованием вибрационного вискозиметра. Как видно из рис. 2, полное растворение, например, противотурбулентной присадки Baker в гептане происходит в течение 4 часов, поэтому ПТП коллоидной формы целесообразно применять в достаточно протяженных трубопроводах. В коротких трубопроводах (например, при загрузке танкеров) следует использовать присадки “гелевого” типа, которые растворяются в углеводородах достаточно быстро (в течение нескольких минут).

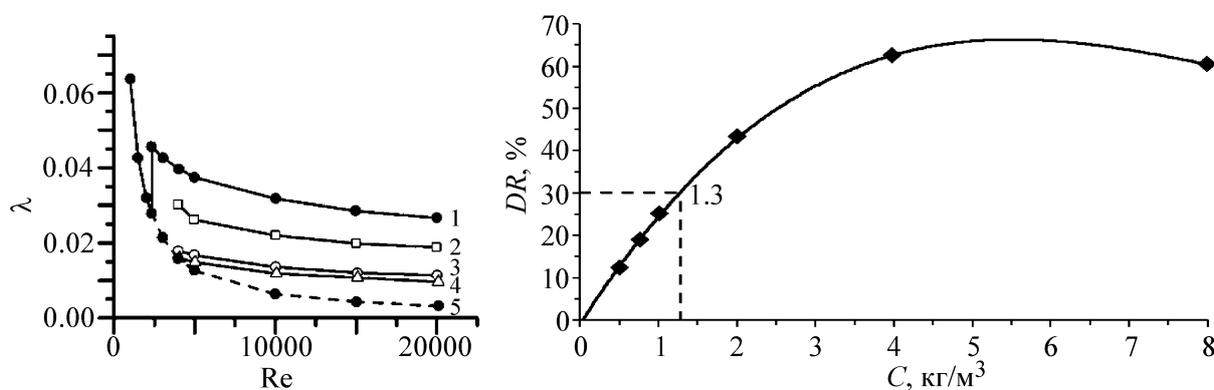


Рис. 3: Зависимость коэффициента гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса для бензина и растворов разной концентрации присадки Baker: 1 – эмпирическая кривая Блазиуса для течения растворителя ($\lambda_{tur} = 0.3164/Re^{0.25}$); 2–4 – растворы присадки Baker в бензине, $C = 0.001 \text{ кг/м}^3$ (2), 0.032 кг/м^3 (3), 0.008 кг/м^3 (4); 5 – гипотетическое продолжение кривой Пуазейля ($\lambda_{lam} = 64/Re$) для больших Re .

Рис. 4: Зависимость величины эффекта Томса ($DR, \%$) от концентрации присадки Baker ($C, \text{кг/м}^3$) в бензине.

Сравнительное гидродинамическое тестирование всех образцов ПТП проводили на турбулентном реометре в диапазоне чисел Рейнольдса от 4000 до 20000 и в интервале напряжений сдвига на стенке цилиндрического канала от 4 до 18 Па. Выбор указанного диапазона напряжений сдвига в лабораторных испытаниях обусловлен тем, что магистральные трубопроводы эксплуатируются при турбулентном режиме течения именно в этом интервале невысоких напряжений сдвига на стенке трубы. Устройство турбореометра и методика исследований подробно описана в работе [6]. Образцы ПТП растворяли в углеводородной жидкости (бензин) и готовили ряд предельно разбавленных

растворов (0.032; 0.016; 0.008; 0.004; 0.002 и 0.001 кг/м³). Измеряли времена истечения (t) постоянных объёмов (V) жидкости с плотностью (ρ) через цилиндрический канал с известными значениями длины (L) и радиуса (R_W). Вытеснение жидкости (чистого растворителя или растворов) через канал происходило под действием задаваемого в турбореометре перепада давления (ΔP). Определяли соответствующие объёмные расходы растворителя и растворов ($Q = V/t$). Затем по преобразованной формуле Дарси–Вейсбаха $\lambda = \frac{4\pi^2 \cdot R_W^5 \cdot \Delta P}{L \cdot \rho \cdot Q^2}$ рассчитывали соответствующие коэффициенты гидродинамического сопротивления для бензина (λ_S) и растворов (λ_P) различных концентраций всех исследуемых присадок и строили графики в координатах $\lambda = f(Re)$. Пример такой зависимости (для трех растворов присадки Baker) приведен на рис. 3.

Для растворов трех других концентраций присадки Baker (0.016; 0.004 и 0.002 кг/м³) кривые графической зависимости $\lambda = f(Re)$, отсутствующие на демонстрационной диаграмме (рис. 3) из-за чрезмерной её скученности, располагаются в области между кривыми 2 и 4. Для растворов остальных присадок (Necadd, X-Pand и LiquidPower) зависимости λ от Re имеют вид, аналогичный рис. 3.

Как следует из зависимостей, представленных на рис. 3, самые низкие значения коэффициентов снижения сопротивления имеют раствор с концентрацией 8 г/м³ ($C = 0.008$ кг/м³). У других растворов, концентрация которых больше или меньше 8 г/м³, величины λ имеют более высокие значения. Поэтому после проведения экспериментального тестирования растворов полимеров обычно строят зависимости эффекта (DR , %) снижения гидродинамического сопротивления от концентрации растворенной присадки (см. рис. 4). Величину снижения гидродинамического сопротивления (эффекта Томса), которая характеризует процент энергетического выигрыша при перекачивании фиксированного объёма жидкости с полимерной добавкой (p) по сравнению с таким же объёмом чистого растворителя (s), принято рассчитывать по формуле $DR = \frac{\lambda_S - \lambda_P}{\lambda_S} \cdot 100\%$.

Экспериментально установлено [7–9], что величина DR при увеличении содержания добавки в растворе вначале возрастает практически по линейному закону, достигает максимального значения (DR_{\max}) при некоторой “оптимальной” концентрации (C_{opt}) и при дальнейшем увеличении концентрации полимера медленно уменьшается. Таким образом, для всех полимеров, независимо от их химической природы, концентрационные кривые эффекта являются кривыми не с насыщением, а с экстремумом. Численное значение “оптимальной” концентрации (C_{opt}), при которой достигается максимальная величина эффекта, является критерием эффективности той или иной присадки (на

рис. 4 величина $C_{\text{opt}} \approx 4 \text{ г/м}^3$). Чем меньше значение “оптимальной” концентрации, тем более эффективной является полимерная присадка. Но задача нахождения C_{opt} , при которой наблюдается максимальный эффект (DR_{max}), является трудоемким занятием и зачастую не дает требуемой точности. Для определения этой концентрации необходимо получить 5–10 экспериментальных точек в области экстремума концентрационной кривой, что связано с большой продолжительностью анализа и большим расходом растворителя. Поэтому для сравнения качества ПТП нами было предложено использовать величину “концентрации полуэффекта”, т.е. концентрации, при которой образец противотурбулентной присадки позволяет получить эффект снижения гидродинамического сопротивления, составляющий половину от величины максимального эффекта (DR_{max}). Например, для всех исследованных образцов она составляет $DR_{\text{max}} \sim 60\%$. Соответственно, половина максимального эффекта равна 30% и это значит, что концентрация полимерной присадки в растворе, соответствующая в наших экспериментах 30%-му снижению сопротивления, является концентрацией полуэффекта ($C_{DR_{\text{max}}/2}$). Эта концентрация располагается между величинами $C = 0$ и $C = C_{\text{opt}}$, т.е. на восходящей части концентрационной кривой снижения гидродинамического сопротивления. Для точного определения концентрации полуэффекта были дополнительно приготовлены растворы присадки с концентрациями 0.00075 и 0.0005 кг/м³ и измерены времена истечения всех растворов (рис. 4).

На рис. 4 максимальная величина эффекта $DR_{\text{max}} = 60\%$ при заданном напряжении сдвига $\tau_W = 10 \text{ Па}$, а “концентрация полуэффекта” $C_{DR_{\text{max}}/2} = 0.0013 \text{ кг/м}^3$.

Как упоминалось ранее, чем меньше $C_{DR_{\text{max}}/2}$, тем эффективнее полимер в качестве агента снижения гидродинамического сопротивления. Используя эту методику, мы экспериментально определили величины “концентраций полуэффекта” у четырех исследованных присадок. Результаты тестирования представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Численные значения “концентрации полуэффекта” для импортных ПТП

ПТП	Baker	Necadd	X-Pand	LiquidPower
$C_{DR_{\text{max}}/2}, \text{ кг/м}^3$	0.0013	0.0015	0.0017	0.0018

Таким образом показано, что наибольшей противотурбулентной эффективностью из исследованных агентов снижения гидродинамического сопротивления обладает нефтерастворимая присадка Baker с численным значением “концентрации полуэффекта” $C_{DR_{\text{max}}/2} = 0.0013 \text{ кг}$. Незначительно присадке Baker по противотурбулентным свой-

ствам уступают другие образцы, которые по уменьшению эффективности можно расположить в ряд: Baker > Necadd > X-Pand > LiquidPower.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0022, идентификатор RFVEFI57514X0022.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Ч. Мут, М. Монахен, Л. Песето, Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, № 7, 60 (1986).
- [2] М. М. Гареев, Г. В. Несын, В. Н. Манжай, Нефтяное хозяйство, № 10, 30 (1992).
- [3] V. N. Manghai, A.V. Pyushnikov, M. M. Gareev, G. V. Nesyn, Journal of Engineering Physics and Thermophysics **65**(5), 1041 (1993).
- [4] Г. В. Несын, В. Н. Манжай, Е. А. Попов и др., Трубопроводный транспорт № 4, 28 (1993).
- [5] V. N. Manghai, A. V. Pyushnikov, M. M. Gareev, G. V. Nesyn, Journal of Engineering Physics and Thermophysics **76**(3), 640 (2003).
- [6] М. М. Гареев, Ю. В. Лисин, В. Н. Манжай, А. М. Шаммазов, *Противотурбулентные присадки для снижения гидравлического сопротивления трубопроводов* (СПб., Недра, 2013), 228 с.
- [7] V. N. Manzhai, L. G. Echevskaya, A. V. Pyushnikov, Russian Journal of Applied Chemistry **3**(77), 449 (2004).
- [8] V. A. Myagchenkov, S. V. Chichkanov, Russian Journal of Applied Chemistry **4**(78), 521 (2005).
- [9] V. N. Manzhai, Y. R. Nasibulina, A. S. Kuchevskaya, A. G. Filimoshkin, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **80**, 38 (2014).

Поступила в редакцию 8 июля 2015 г.