

УДК 541.64:532.135

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4378

Шифр специальности ВАК: 1.4.12

Противотурбулентная эффективность растворов нефтерастворимых полимеров и коллоидных систем при течении в цилиндрическом канале

В.Н. Манжай^{1,2}✉

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск*

² *Институт химии нефти СО РАН, Россия, г. Томск*

✉ mang@ipc.tsc.ru

Аннотация. Актуальность. Использование противотурбулентных присадок при трубопроводном транспорте углеводородных жидкостей по магистральным трубопроводам позволит заметно снизить энергопотребление силовых насосных станций. **Цель:** сравнительный анализ эффективности противотурбулентного действия высокомолекулярных полимеров и композиций поверхностно-активных веществ. **Методы:** лабораторные эксперименты по изучению текучести разбавленных растворов полимеров и дисперсных систем поверхностно-активных веществ через цилиндрический канал турбулентного реометра. **Результаты.** Проведены сравнительные экспериментальные исследования противотурбулентной эффективности предельно разбавленных растворов полимеров и коллоидных систем. Получены результаты, свидетельствующие о более высокой противотурбулентной эффективности высокомолекулярных полимеров по сравнению с мицеллярными системами поверхностно-активных веществ. В качестве образцов при экспериментальном сравнении гидродинамической эффективности использованы растворы высокомолекулярного полибутадиена и полигидроксидикарбокилаты алюминия в бензине. Описана лабораторная установка, на которой проводились исследования, и представлены использованные формулы для количественных расчетов. Рассмотрена структура полимерных растворов и коллоидных систем, и дано теоретическое объяснение предпочтительному использованию в промышленной практике на реальных трубопроводах высокомолекулярных полимеров в предельно малых концентрациях. Установлен различный механизм деградации противотурбулентных свойств полимерных растворов и дисперсных систем поверхностно-активных веществ, обусловленный различным строением макромолярных клубков полимеров с иммобилизованным растворителем и мицелл из низкомолекулярных соединений дифильного строения. Приведены аргументы, которые объясняют деградацию противотурбулентных свойств полимеров не деструкцией карбоцепных макромолекул, а распадом в турбулентном потоке исходных крупных ассоциатов, состоящих из большого числа цепей, на индивидуальные и более мелкие макромолекулярные клубки с иммобилизованным растворителем.

Ключевые слова: противотурбулентные присадки, полимеры, макромолекулы, поверхностно-активные вещества, турбулентное течение, гидродинамическое сопротивление, эффект Томса

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ (НИОКТР № 121031500048-1).

Для цитирования: Манжай В.Н. Противотурбулентная эффективность растворов нефтерастворимых полимеров и коллоидных систем при течении в цилиндрическом канале // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 7. – С. 221–230. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4378

UDC 541.64:532.135

DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4378

Anti-turbulent efficiency of oil-soluble polymer solutions and colloid systems flowing through cylindrical channel

V.N. Manzhay^{1,2}✉

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, Tomsk, Russian Federation

✉ mang@ipc.tsc.ru

Abstract. Relevance. The use of anti-turbulent additives for transporting hydrocarbon liquids through main pipelines allows reducing significantly the energy consumption of pumping power stations. **Aim.** Comparative analysis of the anti-turbulent efficiency of high-molecular polymers and compositions of surfactants. **Methods.** Laboratory-scale experimentation aimed to study the flow of dilute polymer solutions and dispersed surfactant systems through a cylindrical channel of a turbulent rheometer. **Results.** The author has carried out the comparative experimental studies of the anti-turbulent efficiency of extremely dilute solutions of polymers and colloidal systems. The results were obtained that suggest a higher anti-turbulent efficiency of high-molecular-weight polymers compared to micellar surfactant systems. Solutions of high molecular weight polybutadiene and aluminum polyhydroxydicarboxylates in gasoline were used as samples for the experimental comparison of hydrodynamic efficiency. The paper describes the laboratory setup, on which the studies were carried out, and introduces the formulas used for quantitative calculations. The structure of polymer solutions and colloidal systems is considered and a theoretical explanation is given for the preferential use in industrial practice of high-molecular polymers in extremely low concentrations in real pipelines. It was found out that the mechanisms of degradation of anti-turbulent properties of polymer solutions and dispersed surfactant systems are different. This is due to the difference in the structure of macromolar coils of polymer with an immobilized solvent and that of micelles from low molecular amphiphilic compounds. The paper introduces the arguments that explain the degradation of the anti-turbulent properties of polymers not by the destruction of carbon-chain macromolecules, but by decomposition in a turbulent flow of the original large associates, consisting of a large number of chains, into individual and smaller macromolecular coils with an immobilized solvent.

Keywords: anti-turbulent additives, polymers, macromolecules, surfactants, turbulent flow, hydrodynamic drag, Toms effect

Acknowledgements: This research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031500048-1).

For citation: Manzhay V.N. Anti-turbulent efficiency of oil-soluble polymer solutions and colloid systems flowing through cylindrical channel. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 7, pp. 221–230. DOI: 10.18799/24131830/2024/7/4378

Введение

Известно [1–3], что при турбулентном режиме течения разбавленных растворов высокомолекулярных полимеров или концентрированных (мицеллярных) систем поверхностно-активных веществ (ПАВ) наблюдается уменьшение коэффициента гидродинамического сопротивления (λ), которое сопровождается увеличением объёмной скорости течения в цилиндрическом канале или снижением энергетических затрат (DR , %) на перекачку единицы объёма жидкости. Это явление, известное под названием «эффект Томса», или эффекта снижения гидродинамического сопротивления (СГДС), в настоящее время применяется в трубопроводном транспорте нефти [4–10].

В промышленной практике для интенсификации перекачки углеводородных жидкостей в основном

используют предельно разбавленные растворы ($C < 10$ г/м³) высокомолекулярных нефтерастворимых полимеров ($M_r > 1 \cdot 10^6$) карбоцепной природы, которые по сравнению с мицеллярными системами, сформированными на основе низкомолекулярных соединений ($M_r < 1 \cdot 10^3$) дифильной структуры, обладают более высокой технологической и экономической эффективностью. Поэтому для получения сравнимого эффекта СГДС при использовании растворов полимеров или систем с ПАВ последние присадки необходимо дозировать в гораздо более высоких массовых концентрациях ($C > 1000$ г/м³), что экономически нерентабельно. Ещё одной из причин предпочтительного использования растворов полимеров по сравнению с мицеллярными системами ПАВ в антитурбулентных технологиях перекачки жидкостей является различная устойчи-

вость присадок той или иной физико-химической природы к деградации при их нахождении в конкретных гидродинамических условиях работающего трубопровода. Следует отметить, что эксплуатация магистральных нефтепроводов обычно осуществляется в турбулентном режиме течения при очень больших значениях чисел Рейнольдса ($Re \sim 1 \cdot 10^4 \dots 1 \cdot 10^6$) и относительно малых величинах напряжения сдвига на стенке трубы ($\tau_w \sim 1 \dots 10$ Па). Поэтому для технологически грамотного и экономически выгодного применения противотурбулентных присадок в промышленной практике необходимо учитывать физико-химическую структуру растворов полимеров и мицеллярных систем, а также влияние на них гидродинамических параметров течения.

Структура полимерных растворов и коллоидных систем

Нефтерастворимые полимерные макромолекулы в растворе имеют ассиметричную нитевидную структуру и состоят из большого числа однотипных мономерных звеньев, ковалентно связанных между собой в линейную цепь энергетически прочными химическими связями ($E_{\text{ков.св.}} \sim 200 \dots 400$ кДж/моль). Звенья под действием теплового движения окружающих молекул растворителя непрерывно совершают вращательное движение относительно друг друга, приводящее к постоянной смене конформаций клубка. Торсионное вращение звеньев цепи вокруг оси ковалентных связей, связывающих соседние атомы, приводит к хаотичному сворачиванию полимерных цепей в рыхлые макромолекулярные клубки больших размеров ($V_k > 1 \cdot 10^{-21}$ м³). Во внутренних полостях объёмов клубков находятся (иммобилизованы) молекулы растворителя, имеющие очень малые размеры ($v < 1 \cdot 10^{-27}$ м³), которые в термодинамически хорошем растворителе для используемого образца полимера составляют более 99 % массы и объёма всего клубка (рис. 1). Следовательно, молекулы растворителя занимают подавляющую долю всего макромолекулярного клубка, матрицей (арматурой) которого является полимерная цепь, определяющая размеры и форму клубка. Звенья полимерной цепи и ближние к ним молекулы растворителя скоординированы между собой слабыми силами межмолекулярного взаимодействия ($E \sim 1 \dots 20$ кДж/моль), поэтому структура клубка, находящегося в покое (равновесном состоянии), частично упорядочена, т. е. система имеет ближний порядок.

Наличие вандерваальсовых сил взаимодействия между молекулами растворителя и звеньями цепей уменьшает степень турбулизации (хаотизации) полимерного раствора при его течения по сравнению с низкомолекулярной жидкостью без полимера. При перекачивании полимерного раствора по цилиндрическому каналу и появлении силы трения

между смещающимися относительно друг друга смежными слоями раствора происходит также и интенсификация внутримакромолекулярного вращения сегментов цепи. Вследствие этого клубки частично деформируются, но при этом не происходит разрушения «армирующего» полимерного каркаса клубков (рис. 1). Из-за большой величины энергии ковалентной связи между соседними атомами основного «хребта» карбоцепных макромолекул деструкция полимерных цепей $(-\text{CHR}\ddagger\text{CH}_2)_n$, приводящая к уменьшению молекулярной массы образца, возможна только при высоких напряжениях сдвига между слоями ($\tau_w > 100$ Па). Но при невысоких величинах напряжения сдвига, характерных для магистральных нефтепроводов ($\tau_w < 10$ Па), разрыва ковалентной связи в цепи не происходит, а упорядоченность клубков при их деформировании лишь незначительно уменьшается вследствие нарушения слабого межмолекулярного взаимодействия между звеньями цепи и молекулами включенного во внутренний объём клубка растворителя. Следовательно, при сдвиговой деформации клубков энтропия таких систем увеличивается. После остановки течения и снятия действия внешней силы трения клубки обратимо восстанавливают свою сферическую форму (энтропия уменьшается). Поэтому принято считать, что упругость макромолекулярных клубков имеет энтропийную природу.

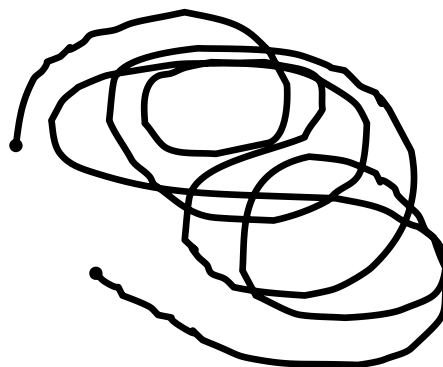


Рис. 1. Полимерная цепь с иммобилизованным растворителем, хаотично свернутая в рыхлый клубок с объёмом (V_k)

Fig. 1. Polymer chain with an immobilized solvent, randomly coiled into a loose coil with a volume (V_k)

Экспериментально установлено [11–16], что при перекачке углеводородных жидкостей с введенными добавками нефтерастворимых полимеров по мере удаления таких жидкостей от пункта дозирования агентов снижения гидродинамического сопротивления наблюдается деградация противотурбулентных свойств полимерной присадки. Наблюдаемому факту можно дать физическое объяснение, если учесть, что дозируемая в турбулентный поток

добавка первоначально находится в консистенции вязкого концентрированного раствора, в котором макромолекулы цепного строения механически переплетены между собой и входят в состав ассоциатов (рис. 2). При турбулентном режиме течения происходит перемешивание жидкости, сопровождающееся распутыванием цепей и распадом крупных ассоциатов (V_{Acc}) на кинетически индивидуальные и более мелкие макромолекулярные клубки с иммобилизованным растворителем ($V_k < V_{Acc}$).

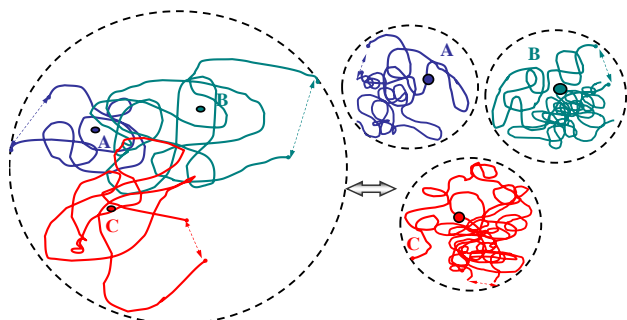


Рис. 2. Схема распада крупного ассоциата при течении раствора на более мелкие кинетически индивидуальные макромолекулярные клубки ($V_{Acc} > V_k$)

Fig. 2. Scheme of dissociation of a large associate into smaller kinetically individual macromolecular coils ($V_{Acc} > V_k$) during a solution flow

В дисперсионной среде коллоидной системы той или иной полярности в отличие от растворов высокомолекулярных полимеров находятся поверхностно-активные молекулы небольшой молекулярной массы и дифильного строения, т. е. они имеют полярную (гидрофильную) функциональную группу и неполярный (гидрофобный) углеводородный заместитель. Молекулы ПАВ при небольшой концентрации находятся в растворенном состоянии, т. е. система является истинным раствором. При увеличении содержания ПАВ в системе и после достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) наблюдается объединение небольших дифильных молекул в крупные агрегаты (мицеллы), и такая дисперсная система становится золем. При приближении концентрации молекул ПАВ к ККМ наблюдается резкое изменение физико-химических свойств системы, а именно: коэффициентов вязкости и диффузии, величины светорассеяния и т. д.

В зависимости от полярности дисперсионной среды мицеллы могут иметь различное строение (рис. 3). Например, в углеводородной среде неполярные части молекул, составляющих мицеллу, обращены в сторону неполярной дисперсионной среды (рис. 3, б). Молекулы малой молекулярной

массы в мицелле связаны между собой энергетически слабыми силами межмолекулярного взаимодействия ($E_{MMB} \sim 1 \dots 20$ кДж/моль), поэтому даже небольшие внешние воздействия (нагревание, трение при течении, действие различных физических полей и т. д.) могут приводить к разрушению мицелл или их агрегированию. Мицеллы структуры (рис. 3, б) такими же слабыми силами межмолекулярного взаимодействия (ММВ) могут в своей внешней рыхлой части удерживать неполярные молекулы нефтяного происхождения и тем самым упорядочивать углеводородную среду и, следовательно, предотвращать возникновение турбулентных вихрей.

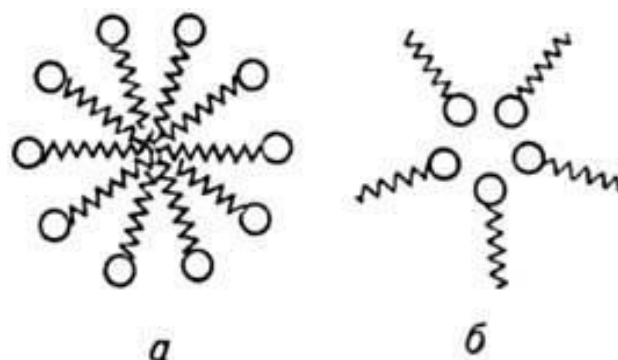


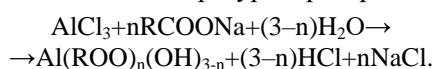
Рис. 3. Мицелла, состоящая из низкомолекулярных молекул дифильного строения, находящихся в полярной (а) и неполярной (б) дисперсионной среде

Fig. 3. Micelle consisting of low-molecular amphiphilic molecules in a polar (a) and non-polar (b) dispersion medium

Технологический интерес к коллоидным системам, в которых проявляется эффект Томса, в отличие от высокомолекулярных полимеров обусловлен их способностью обратимо восстанавливать свою структуру после разрушения под действием сдвиговых нагрузок при течении [2, 10, 17–21]. Мицеллярные системы в настоящее время находят применение в гидравлических системах, в которых жидкость циркулирует по замкнутому контуру и многократно проходит через насосы и местные сопротивления, в которых реализуются большие напряжения сдвига. После разрушения мицелл на этих препятствиях они через непродолжительное время снова восстанавливают свою структуру и, следовательно, способность проявлять противотурбулентную эффективность. Сдерживающим фактором для широкого применения коллоидных систем в энергосберегающей технологии трубопроводного транспорта является необходимость использовать исходные реагенты (ПАВ) в больших количествах. Антитурбулентные свойства ПАВ становятся за-

метными только в случае их применения в концентрации на 2–3 порядка, превышающей концентрацию высокомолекулярных полимеров ($M > 1 \cdot 10^6$).

Промежуточное положение между полимерами и ПАВ, как по структуре, так и по противотурбулентным свойствам, занимают координационные полимеры, к числу которых относятся нефтерастворимые полигидроксидикарбоксилаты многовалентных металлов, в частности алюминия (Al). Синтез органических солей алюминия подробно описан в работе [21], и его химическая суть сводится к проведению в водной среде следующей реакции при заданной температуре и рН среды:



Растворимость карбоксилатов Al в воде и углеводородном растворителе зависит от степени замещения гидроксильных групп при трехвалентном катионе алюминия на остатки карбоновых кислот, а также от температуры и кислотности среды. Щелочные соли карбоновых кислот – это соли миристиновой, лауриновой, пальмитиновой, стеариновой и некоторых других кислот. Однозамещённые соли Al частично растворяются как в воде, так и в углеводородной среде, т. е. являются типичными ПАВ. Высушенные продукты реакции (двух- и трехзамещённые соли Al) растворяются только в углеводородных жидкостях. Интерес для снижения сопротивления нефти и светлых нефтепродуктов представляют только гидроксидикарбоксилаты, высушенные образцы которых при растворении перестраиваются и превращаются в цепные структуры – полигидроксидикарбоксилаты, которые набухают и медленно растворяются в углеводородах. В результате получают вязкие истинные растворы, подобные растворам синтетических карбоцепных полимеров. Молекулы малой молекулярной массы дизамещённой органической соли $\text{Al}(\text{ROO})_2(\text{OH})$ в процессе растворения вступают в реакцию конденсации через координационную связь дикарбоксилатов $[(\text{ROO})_2\text{Al} \dots \text{OH} \dots \text{Al}(\text{ROO})_2]_m$, величина энергии координационной связи ($E_{\text{КОР.СВ.}}$) имеет промежуточное значение в ряду ($E_{\text{КОВ.СВ.}} > E_{\text{КОР.СВ.}} > E_{\text{ММВ}}$). В результате конденсации образуются цепные структуры полигидроксидикарбоксилатов, центральные «хребты» макромолекул которых обрамлены гидрофобными (углеводородными) боковыми заместителями, потому они и растворяются в нефтепродуктах. Макромолекулы полигидроксидикарбоксилата в растворе сворачиваются в рыхлые клубки, содержащие включенный углеводородный растворитель, и тем самым препятствуют образованию в потоке энергоёмких турбулентных вихрей.

Гидродинамическое описание турбулентного течения и эффекта Томса

Ламинарное течение низкомолекулярных жидкостей в цилиндрическом канале переходит в турбулентный режим при числах Рейнольдса, которые превышают критическое значение ($Re_{\text{КР}} \geq 2300$). Изменение режима течения ньютоновской жидкости сопровождается увеличением коэффициента гидродинамического сопротивления (λ). Турбулизация потока приводит к росту энергетических затрат на перекачку жидкости. Независимо от режима течения функциональная связь между объёмным расходом (Q) и заданным перепадом давления (ΔP) описывается уравнением Дарси–Вейсбаха

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{L}{4\pi^2 \cdot R_w^5} \cdot \rho \cdot Q^2, \quad (1)$$

где $\Delta P = P_1 - P_2$ – потери давления на трение в трубе длины L и радиуса R_w ; ρ – плотность жидкости; η и $\nu = \eta/\rho$ – динамическая и кинематическая вязкости соответственно.

Количественно величину эффекта Томса (DR , %), которая соответствует величине энергосбережения, принято оценивать по относительному изменению коэффициента гидродинамического сопротивления, выраженному в процентах:

$$DR, \% = \frac{\lambda_s - \lambda_p}{\lambda_s} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где λ_s – коэффициент гидродинамического сопротивления чистого растворителя; λ_p – коэффициент гидродинамического сопротивления раствора с добавкой.

Коэффициенты λ_s и λ_p можно рассчитать после проведения экспериментальных исследований по преобразованной формуле Дарси–Вейсбаха

$$\lambda = \frac{4\pi^2 R_w^5 \Delta P}{L \rho Q^2}.$$

В соответствии с уравнением (1) уменьшение величины коэффициента гидродинамического сопротивления λ_p при условии $\Delta P = \text{const}$ должно сопровождаться увеличением объёмного расхода раствора с присадкой Q_p по сравнению с расходом чистой жидкости (растворителя) без присадки Q_s на величину $\Delta Q = Q_p - Q_s$. Используя эти экспериментально определяемые величины (Q_s и Q_p), эффект Томса можно рассчитывать (при $\Delta P = \text{const}$) не только по формуле (2), но также и по выражению (3):

$$DR, \% = \left[1 - \frac{Q_s^2}{(Q_s + \Delta Q)^2} \right] \cdot 100 \%. \quad (3)$$

Экспериментальная часть и анализ результатов

Экспериментальное исследование текучести различных жидкостей (растворителей, полимерных растворов и коллоидных систем) проводили на лабораторном турбулентном реометре (радиус трубки $R_w=1,1 \cdot 10^{-3}$ м, длина трубки $L=0,8$ м). Турбореометр, детально описанный в работе [5], конструктивно подобен капиллярному вискозиметру и позволяет проводить измерения в ламинарном и турбулентном режимах течения. При пропускании жидкости через цилиндрический канал турбореометра задавали фиксированный перепад давления ΔP и измеряли объёмный расход Q . Значения вязкости, плотности и температуры растворов и растворителей были известны до начала экспериментов. Были исследованы растворы полибутадиена (ПБ) в бензине, который имеет повторяющееся звено полимерной цепи $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$, и растворы координационных полимеров, полученных из нефтерастворимых ПАВ. В качестве ПАВ использовали соли алюминия высших карбоновых кислот

(общей формулы $Al(RCOO)_2(OH)$, где углеводородный фрагмент $R=(CH_2)_{10-20}$. Эти ПАВ называют также «алюминиевыми мылами» (Al-мыло). Результаты гидродинамических экспериментов (рис. 4) представлены в виде зависимости $\lambda = f(Re)$.

Анализ полученной зависимости $\lambda = f(Re)$ показывает, что в области ламинарного течения ($Re < 2300$) значения коэффициентов гидродинамического сопротивления λ бензина и растворов полимеров ложатся на кривую Пуазейля (рис. 4, кривая 1). В области чисел Рейнольдса от $Re=2300 \dots 3000$ происходит переход потока в турбулентный режим. Это сопровождается заметным ростом гидродинамического сопротивления бензина и переходом значений величин коэффициентов λ с кривой Пуазейля (рис. 4, кривая 1) на эмпирическую кривую Блазиуса (рис. 4, кривая 2), характерную для течения всех ньютоновских жидкостей при $Re > 3000$.

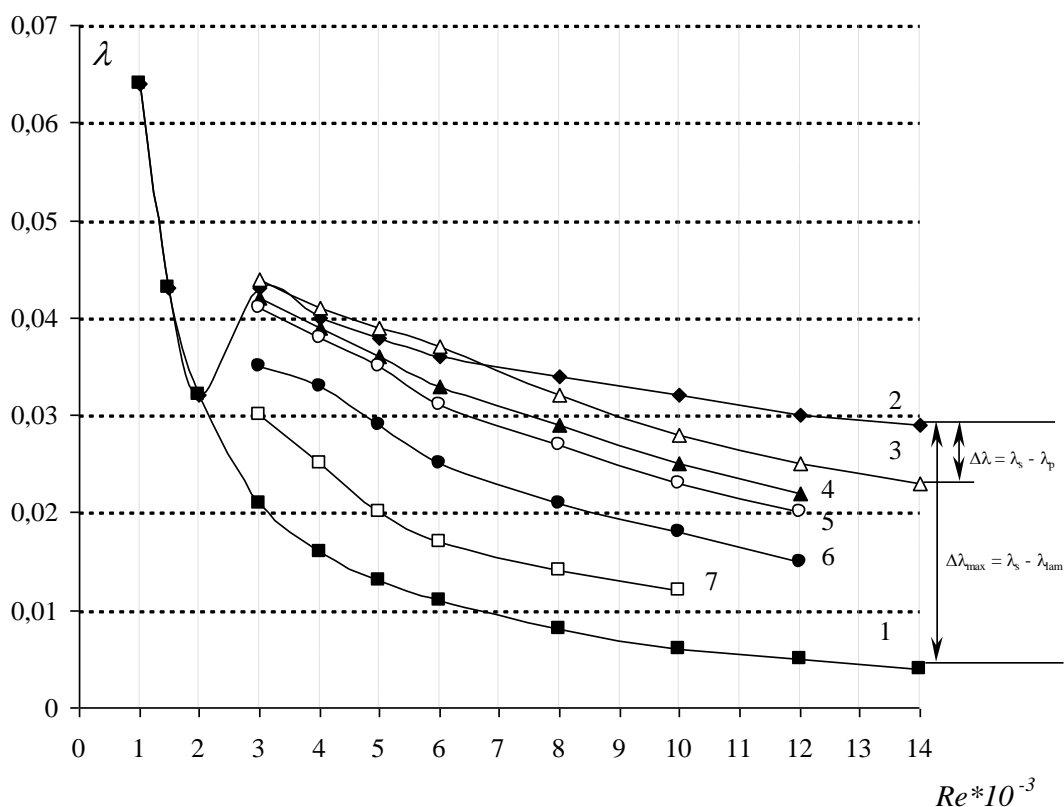


Рис. 4. Зависимость коэффициента гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса для различных систем: 1 – теоретическая кривая Пуазейля для ламинарного течения. $\lambda_{LAM}=64/Re(Re \leq 2300)$; 2 – эмпирическая кривая Блазиуса для турбулентного течения $\lambda_{TUR}=0,3164/Re^{0,25}$; 3 – раствор полибутадиена в бензине ($C=10$ г/м³; $M_r=2,1 \cdot 10^6$); 4 – раствор ПАВ (Al-мыло) в бензине ($C=1000$ г/м³; 5 – раствор полибутадиена в бензине ($C=20$ г/м³; $M_r=2,1 \cdot 10^6$); 6 – раствор ПАВ (Al-мыло) в бензине ($C=2000$ г/м³); 7 – раствор полибутадиена в бензине ($C=50$ г/м³; $M_r=2,1 \cdot 10^6$)

Fig. 4. Dependence of hydrodynamic resistance coefficient on Reynolds number for different systems: 1 – Poiseuille theoretical curve for the laminar flow. $\lambda_{LAM}=64/Re(Re \cdot 10^{-3} \leq 2300)$; 2 – Blasius empirical curve for turbulent flow $\lambda_{TUR} = 0.3164/Re^{0.25}$; 3 – polybutadien solution in gasoline ($C=10$ g/m³; $M_r = 2,1 \cdot 10^6$); 4 – SAS solution (Al-soap) in gasoline ($C=1000$ g/m³); 5 – polybutadien solution in gasoline ($C=20$ g/m³; $M_r=2,1 \cdot 10^6$); 6 – SAS solution (Al-soap) in gasoline ($C=2000$ g/m³); 7 – polybutadien solution in gasoline ($C=50$ g/m³; $M_r=2,1 \cdot 10^6$)

Из рис. 4 следует, что при течении неньютоновских жидкостей (растворов полибутадиена или координационного полимера) в турбулентном режиме происходит уменьшение коэффициента гидродинамического сопротивления λ , т. е. наблюдается эффект Томса, и кривые зависимости $\lambda = f(Re)$ располагаются в области между кривой Блазиуса и гипотетическим продолжением кривой Пуазейля в турбулентную область. Следовательно, снижение коэффициента гидродинамического сопротивления λ в присутствии полимеров характерно только для турбулентного режима. Таким образом, действие антитурбулентных добавок сводится к частичной ламинаризации течения. Из рис. 4 также следует, что для уменьшения коэффициентов λ на одинаковую величину требуется почти на два порядка меньшая концентрация карбоцепного полимера (полибутадиена), чем координационного полимера (Al-мыло).

Для сравнительной оценки эффективности различных антитурбулентных добавок можно использовать графическую зависимость величины эффекта от концентрации добавок $DR=f(C)$. Как видно из рис. 5, при увеличении концентрации добавок любой физико-химической природы величина эффекта быстро растет и достигает максимального значения (DR_{MAX}) при некоторой «оптимальной» концентрации ($C_{опт.}$), характерной для каждого образца. При дальнейшем увеличении концентрации добавки эффект уменьшается. Из рис. 5 следует, что для достижения максимальной величины эффекта DR требуется в 10 раз меньше полибутадиена ($C_{опт1}=200 \text{ г/м}^3$), чем нефтерастворимого ПАВ на основе органической соли алюминия ($C_{опт2}=2000 \text{ г/м}^3$). Чем меньше значения «оптимальной» концентрации, тем большую эффективность проявляют антитурбулентные добавки. По этой причине антитурбулентные добавки на основе карбоцепных полимеров (поли- α -олефины, полиизобутилен, полиизопрен, полибутадиен), в отличие от ПАВ, нашли широкое практическое применение в трубопроводном транспорте нефти.

Интерес представляет устойчивость противотурбулентных присадок различной физико-химической природы к деградации. Как видно из рис. 6, построенного после многократного пропускания (N) растворов полибутадиена в бензине (кривая 1) и полигидроксидикарбоксилата алюминия (кривая 2) через цилиндрический канал лабораторного турбореометра при напряжении сдвига $\tau_w=60 \text{ Па}$ интенсивность потери эффективности координационного полимера заметно выше. Это объясняется тем, что такая сдвиговая нагрузка достаточна для разрушения координационной связи в цепи между молекулами ПАВ (полигидроксидикарбоксилат Al), сопровождающегося её деструкцией на более мелкие фрагменты и уменьшением противотурбулентной эффективности. Меньшая скорость потери

противотурбулентной эффективности полибутадиена DR (кривая 1) после каждого очередного прохода полимерного раствора через турбореометр по сравнению с полигидроксидикарбоксилатом объясняется не деструкцией цепи полибутадиена на более мелкие фрагменты, а процессом дорастворения введенного в бензин концентрата и распадом имеющихся надмолекулярных ассоциатов на более мелкие клубки индивидуальных макромолекул (рис. 2).

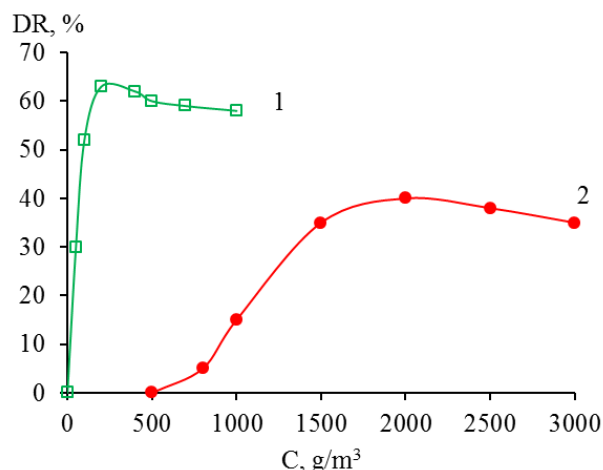


Рис. 5. Зависимость величины эффекта Томса растворов полибутадиена (1) и ПАВ (2) в бензине от концентрации антитурбулентных добавок
Fig. 5. Dependence of the magnitude of the Toms effect for solutions of polybutadiene (1) and surfactant (2) in gasoline on the concentration of anti-turbulent additives

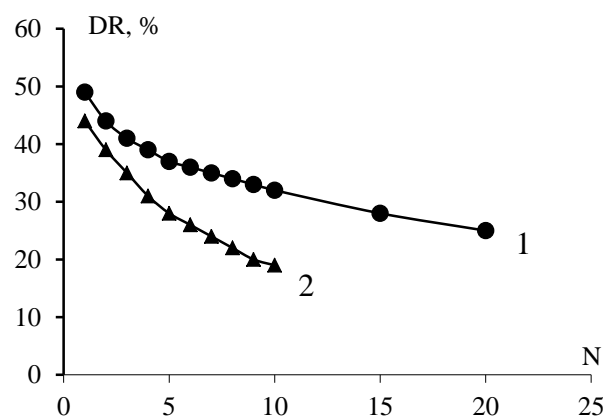


Рис. 6. Зависимость величины эффекта Томса от числа проходов (N) через канал турбореометра растворов противотурбулентных присадок в бензине: 1 – полибутадиен ($C=10 \text{ г/м}^3$); 2 – координационный полимер (Al-мыло)
Fig. 6. Dependence of the Toms effect magnitude on the number of passages (N) of solutions of anti-turbulent additives in gasoline through the channel of turbulent rheometer: 1 – polybutadiene ($C=10 \text{ г/м}^3$); 2 – coordination polymer (Al-soap)

Известно [5, 22], что при развитом турбулентном течении ($Re > 3000$) приращение объёмного расхода при введении полимерной добавки зависит от гидродинамических параметров потока и от физико-химических характеристик раствора и описывается уравнением

$$\Delta Q = \pi R_w^2 \cdot \psi \cdot \tau_w \cdot \sqrt{\frac{V_k}{\rho \cdot kT}}, \quad (4)$$

где $\psi = \frac{[\eta] \cdot C}{1 + [\eta] \cdot C}$ – объёмная доля полимерных клубков в растворе, зависящая от концентрации полимера (C , кг/м³) и характеристической вязкости раствора ($[\eta]$, м³/кг); $\tau_w = \frac{\Delta P}{2L} \cdot R_w$, Па – напряжение сдвига на стенке трубы, имеющей радиус (R_w) и длину (L), между концами которой задан перепад давления (ΔP , Па); V_k , м³ – объём макромолекулярного клубка с иммобилизованным растворителем; ρ , кг/м³ – плотность растворителя или раствора полимера; T , K – температура; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$, Дж/К – постоянная Больцмана.

Выражения (4) и (3) свидетельствуют о том, что приращение объёмного расхода полимерного раствора (ΔQ , м³/с) и величина эффекта (DR , %) тем больше, чем больше объёмы макромолекулярных клубков (V_k), структурирующих жидкую среду и препятствующие образованию турбулентных вихрей, а также чем ниже температура. Из выражений (4) и (3) также следует, что уменьшение объёмов клубков, происходящее вследствие распада ассоциатов, состоящих из нескольких переплетённых макромолекул, будет сопровождаться совместным уменьшением ΔQ и DR , что и наблюдается у разбавленных растворов (рис. 6, кривая 1), у которых имеются области свободного (неиммобилизованного) растворителя. В эти области могут переходить

освободившиеся клубки индивидуальных макромолекул с размерами меньшими, чем у исходных ассоциатов ($V_k < V_{Acc.}$). Поэтому при многократном пропускании разбавленных растворов ($C < C_{опт.}$) через турбореометр происходит распад ассоциатов на более мелкие клубки и наблюдается сопутствующее уменьшение ΔQ и DR .

Заключение

Карбоцепные полимеры очень большой молекулярной массы ($M > 1 \cdot 10^6$) в настоящее время нашли широкое практическое применение при транспорте нефти и нефтепродуктов по магистральным трубопроводам. Экономический интерес к ним обусловлен тем, что их дозирование в турбулентный поток углеводородной жидкости в исчезающе малых количествах ($\sim 10\text{--}50$ г/м³) сопровождается заметным снижением энергетических затрат (20–40 %) на перекачку единицы объёма жидкой среды. Для предотвращения деструкции полимерных цепей и безвозвратной потери ими противотурбулентной эффективности полимеры следует вводить в поток только после насосов нефтеперекачивающих станций, в которых реализуются очень большие напряжения сдвига.

ПАВ в консистенции мицеллярных растворов становятся агентами снижения гидродинамического сопротивления лишь при достаточно больших значениях их концентрации, т. е. после достижения ими ККМ и появления в системе мицелл, способных удерживать в сфере своего влияния мелкие молекулы дисперсионной среды растворителя и тем самым предотвращать энергоёмкое турбулентное вихреобразование в потоке. Достоинством систем ПАВ является их способность через непродолжительное время после прохождения насосов обратимо восстанавливать свою мицеллярную структуру и противотурбулентную эффективность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toms V.A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers // Proceeding of the 1 International Congress on Rheology. – Amsterdam: North Holland Publishing Co, 1949. – Vol. 2. – P. 135–141.
2. Mysels K.J. Early experiences with viscous drag reduction // AIChE Chemical Engineering Progress Symposium Series III. – 1971. – Vol. 67. – P. 45–49.
3. Хойт Д.У. Влияние добавок на сопротивление трения в жидкости // Теоретические основы инженерных расчетов. – 1972. – № 2. – С. 1–31.
4. Гареев М.М., Несын Г.В., Манжай В.Н. Результаты ввода в поток нефти присадки для снижения гидравлического сопротивления // Нефтяное хозяйство. – 1992. – № 10. – С. 30–31.
5. Противотурбулентные присадки для снижения гидравлического сопротивления трубопроводов / М.М. Гареев, Ю.В. Лисин, В.Н. Манжай, А.М. Шаммазов. – СПб.: Недра, 2013. – 228 с.
6. Снижение гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей: теоретические и практические аспекты / Г.В. Несын, В.П. Шибяев, Р.З. Сунагатуллин, А.Я. Малкин // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 309–325.
7. Drag reduction in transportation of hydrocarbon liquids: from fundamentals to engineering applications / G.V. Nesyn, V.P. Shibaev, R.Z. Sunagatullin, A.Y. Malkin // Journal of petroleum science and engineering. – 2018. – Vol. 161. – P. 715–725.
8. Ревель-Муроз П.А., Фридлянд Я.М., Кутуков С.Е. Оценка эффективности технологии перекачки нефти с применением противотурбулентных присадок // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 1. – С. 90–95.

9. Применение полимерных агентов снижения сопротивления в трубопроводном транспорте нефти / Г.В. Несын, В.В. Жолобов, Ф.С. Зверев, А.И. Гольянов, С.Е. Кутуков, А.Ю. Ляпин. – М.: Техносфера, 2022. – 312 с.
10. Лисин Ю.В., Семин С.Л., Зверев Ф.С. Оценка эффективности противотурбулентных присадок по результатам опытно-промышленных испытаний на магистральных нефтепроводах // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2013. – № 3. – С. 6–11.
11. Шагиев Р.Г., Гумеров А.Г., Худякова Л.П. Проблема деградации противотурбулентных присадок в трубопроводах углеводородного сырья // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2017. – Т. 7. – № 3. – С. 41–47.
12. Гареев М.М., Валиев М.И., Карпов Ф.А. Математическая модель распределения давления в магистральном трубопроводе при перекачке с применением противотурбулентных присадок с учетом их деградации // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2021. – № 4. – С. 396–406.
13. Dodge D.V., Metzner A.B. Turbulent flow of non-Newtonian systems // *AIChE Journal*. – 1959. – № 5. – P. 189–204.
14. Factors impacting on DRA efficiency in diesel fuel / M.I. Valiev, I.I. Khasbiullin, F.S. Zverev, G.V. Nesyn // *Science & Technologies: Oil and Oil Products Pipeline Transportation*. – 2018. – Vol. 8. – № 2. – P. 224–231.
15. Карпов Ф.А., Гареев М.М. Условие деструкции противотурбулентных присадок // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2018. – № 1. – С. 24–29.
16. Карпов Ф.А., Гареев М.М. Изменение эффективности применения противотурбулентных присадок в зависимости от технологического режима магистрального трубопровода // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2022. – № 1–2. – С. 16–23.
17. Zakin J.L. Drag reduction by surfactant giant micelles // *Giant micelles: properties and applications*. – London: CRC Press, 2007. – P. 473–492.
18. Sabatini E. Bis-urea-based supramolecular polymer: the first self-assembled drag reducer for hydrocarbon solvents // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26. – № 3. – P. 1482–1486.
19. Несын Г.В., Валиев М.И., Гареев М.М. Устойчивые к деструкции агенты снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – Т. 9. – № 6. – С. 652–659.
20. Несын Г.В. Присадка комплексного действия для сырой нефти // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 6. – С. 94–97.
21. Белоусов Ю.П. Противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей. – Новосибирск: Наука, 1986. – 144 с.
22. Physico-chemical concept of drag reduction nature in dilute polymer solutions (the Toms effect) / V.N. Manzhai, Yu.R. Nasibulina, A.S. Kuchevskaya, A.G. Filimoshkin // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2014. – № 80. – P. 38–42.

Информация об авторах

Владимир Николаевич Манжай, доктор химических наук, профессор кафедры геологии и разработки нефтяных месторождений Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; ведущий научный сотрудник Института химии нефти СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. mang@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию: 06.09.2023

Поступила после рецензирования: 18.10.2023

Принята к публикации: 31.05.2024

REFERENCES

1. Toms B.A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers. *Proceeding of the 1 International Congress on Rheology*. Amsterdam, North Holland Publishing Co, 1949. Vol. 2, pp. 135–141.
2. Mysels K.J. Early experiences with viscous drag reduction. *AIChE Chemical Engineering Progress Symposium Series III*, 1971, vol. 67, pp. 45–49.
3. Hoyt J.W. The effect of additives on fluid friction. *Theoretical foundations of engineering calculations*, 1972, no. 2, pp. 1–31.
4. Gareev M.M., Nesyn G.V., Manzhay V.N. The results of adding an additive to reduce hydraulic resistance into the oil flow. *Oil industry*, 1992, no. 10, pp. 30–31. (In Russ.)
5. Gareev M.M., Lisin Yu.V., Manzhay V.N., Shammazov A.M. *Anti-turbulent additives to reduce the hydraulic resistance of pipelines*. St. Petersburg, Nedra Publ., 2013. 228 p. (In Russ.)
6. Nesyn G.V., Shibaev V.P., Sunagatullin R.Z., Malkin A.Ya. Reducing the hydrodynamic resistance of hydrocarbon liquids: theoretical and practical aspects. *Science and technology of pipeline transportation of oil and oil products*, 2018, vol. 8, no. 3, pp. 309–325. (In Russ.)
7. Nesyn G.V., Shibaev V.P., Sunagatullin R.Z., Malkin A.Y. Drag reduction in transportation of hydrocarbon liquids: from fundamentals to engineering applications. *Journal of petroleum science and engineering*, 2018, vol. 161, pp. 715–725.
8. Revel-Muroz P.A., Fridlyand Ya.M., Kutukov S.E. Assessment of the efficiency of oil pumping using anti-turbulent additives. *Oil industry*, 2020, no. 1, pp. 90–95. (In Russ.)
9. Nesyn G.V., Zhobolov V.V., Zverev F.S., Golyanov A.I., Kutukov C.E., Lapin A.Yu. *Application of polymeric resistance reduction agents in oil pipeline transport*. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2022. 312 p. (In Russ.)

10. Lisin Yu.V., Semin S.L., Zverev F.S. Evaluation of the effectiveness of anti-turbulent additives based on the results of pilot tests on main oil pipelines. *Science and Technology of Pipeline Transportation of Oil and Oil Products*, 2013, no. 3, pp. 6–11. (In Russ.)
11. Shagiev R.G., Gumerov A.G., Khudyakova L.P. The problem of degradation of anti-turbulent additives in pipelines of hydrocarbon raw materials. *Science and Technology of Pipeline Transportation of Oil and Oil Products*, 2017, vol. 7, no. 3, pp. 41–47. (In Russ.)
12. Gareev M.M., Valiev M.I., Karpov F.A. Mathematical model of pressure distribution in the main pipeline during pumping with the use of anti-turbulent additives, taking into account their degradation. *Science and Technology of Pipeline Transportation of Oil and Oil Products*, 2021, no. 4, pp. 396–406. (In Russ.)
13. Dodge D.V., Metzner A.B. Turbulent flow of non-Newtonian systems. *AIChE Journal*, 1959, no. 5, pp. 189–204.
14. Valiev M.I., Khasbiullin I.I., Zverev F.S., Nesyn G.V. Factors impacting on DRA efficiency in diesel fuel. *Science & Technologies: Oil and Oil Products Pipeline Transportation*, 2018, vol. 8, no. 2, pp. 224–231.
15. Karpov F.A., Gareev M.M. Destruction condition of anti-turbulent additives. *Transport and storage of oil products and hydrocarbon raw materials*, 2018, no. 1, pp. 24–29. (In Russ.)
16. Karpov F.A., Gareev M.M. Change in the effectiveness of the use of anti-turbulent additives depending on the technological regime of the main pipeline. *Transport and storage of oil products and hydrocarbon raw materials*, 2022, no. 1–2, pp. 16–23. (In Russ.)
17. Zakin J.L. Drag reduction by surfactant giant micelles. *Giant micelles: properties and applications*. London, CRC Press, 2007. pp. 473–492.
18. Sabatini E. Bis-urea-based supramolecular polymer: The first self-assembled drag reducer for hydrocarbon solvents. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 3, pp. 1482–1486.
19. Nesyn G.V., Valiev M.I., Gareev M.M. Destruction-resistant agents for reducing the hydrodynamic resistance of hydrocarbon liquids. *Science and Technology of Pipeline Transportation of Oil and Oil Products*, 2019, vol. 9, no. 6, pp. 652–659. (In Russ.)
20. Nesyn G.V. Additive of complex action for crude oil. *Oil industry*, 2020, no. 6, pp. 94–97. (In Russ.)
21. Belousov Yu.P. *Anti-turbulence additives for hydrocarbon fluids*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1986. 144 p. (In Russ.)
22. Manzhay V.N., Nasibulina Yu.R., Kuchevskaya A.S., Filimoshkin A.G. Physico-chemical concept of drag reduction nature in dilute polymer solutions (the Toms effect). *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2014, no. 80, pp. 38–42.

Information about the authors

Vladimir N. Manzhay, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the SB RAS, 4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. mang@ipc.tsc.ru

Received: 06.09.2023

Revised: 18.10.2023

Accepted: 31.05.2024