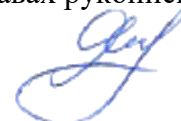


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



КАРПОВ ФИЛИПП АЛЕКСЕЕВИЧ

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТРАНСПОРТИРОВКИ НЕФТИ И
НЕФТЕПРОДУКТОВ ПО МАГИСТРАЛЬНЫМ ТРУБОПРОВОДАМ ЗА
СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК
С УЧЕТОМ ИХ ДЕГРАДАЦИИ**

Специальность 2.8.5. – «Строительство и эксплуатация
нефтегазопроводов, баз и хранилищ»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Мурсалим Мухутдинович Гареев

Уфа-2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Особенности применения противотурбулентных присадок при эксплуатации магистральных трубопроводов.....	11
1.1 Опыт применения противотурбулентных присадок.....	11
1.2 Математическое моделирование течения разбавленных вязкоупругих полимерных растворов	16
1.3 Механическая деструкция противотурбулентных присадок под действием напряжений сдвига при течении в потоке растворителя	31
1.4 Выводы по главе 1	45
2 Аналитическое описание процесса механической деструкции противотурбулентных присадок.....	47
2.1 Обоснование и вывод расчетных соотношений	47
2.2 Анализ математических моделей турбулентного течения вязкоупругих жидкостей	64
2.3 Условие механической деструкции для конечно-растяжимой нелинейно упругой модели полимерной цепи	72
2.4 Выводы по главе 2.....	88
3 Математическая модель распределения давления в магистральном трубопроводе при перекачке с применением противотурбулентных присадок с учетом изменения их эффективности.....	90
3.1 Оценка гидравлической эффективности противотурбулентных присадок	90
3.2 Описание математической модели	95
3.3 Применение математической модели	97
3.4 Выводы по главе 3.....	108
4 Изменение эффективности противотурбулентных присадок в зависимости от технологического режима магистрального трубопровода ..	110

4.1 Факторы, влияющие на эффективность противотурбулентных присадок	110
4.2 Влияние режимов течения на изменение эффективности противотурбулентных присадок	113
4.3 Выводы по главе 4.....	124
Заключение	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Одним из наиболее перспективных методов повышения производительности магистральных трубопроводов является применение противотурбулентных присадок. Несмотря на широкое промышленное внедрение, эффект снижения гидродинамического сопротивления при турбулентном течении жидкостей с добавлением полимеров в малых концентрациях (эффект Томса) является предметом дискуссий как зарубежных, так и отечественных исследователей. В области магистрального транспорта жидких углеводородов до сих пор остается актуальным поиск присадок, обладающих максимальной гидравлической эффективностью.

Особенностью эффекта Томса является снижение его проявления со временем, вызванное деструкцией полимерных цепей. В настоящий момент существует множество гипотез о причинах разрушения полимеров в разбавленных растворах при турбулентном течении, но, тем не менее, вывод о главенствующем значении того или иного фактора деструкции является неоднозначным. Для развития научных представлений о природе полимеров в целом и об эффекте Томса в частности, требуется установить физико-химические аспекты процесса деструкции полимеров в растворах при турбулентном течении. Кроме того, является актуальным получение дополнительных данных об особенностях проявления эффекта Томса в условиях промышленной эксплуатации противотурбулентных присадок.

Степень разработанности проблемы

Современная отечественная литература в области течений разбавленных растворов полимеров и, в частности, применения противотурбулентных присадок в магистральном транспорте жидких углеводородов, определения их эффективности снижения гидродинамического сопротивления представлена работами Абдусалямова А.В., Байбековой Л.Р., Белоусова Ю.П., Валиева М.И., Гареева М.М., Голунова Н.Н., Гольянова А.И., Гумерова А.Г.,

Дусметовой Г.И., Жолобова В.В., Коновалова К.Б., Коршака А.А., Кутукова С.Е., Лисина Ю.В., Лурье М.В., Манжая В.Н., Мастобаева Б.Н., Мирзаджанзаде А.Х., Муратовой В.И., Мягченкова В.А., Несына Г.В., Нечваля А.М., Носикова Ю.Р., Ревель- Муроза П.А., Талипова Р.Ф., Фридлянда Я.М., Худяковой Л.П., Хуссаина М.Н., Хуснуллина Р.Р., Чичканова С.В., Челинцева Н.С., Чэнь Ян, Шагиева Р.Г., Шамсуллина А.И., Шарифуллина А.В., Шаммазова А.М. и др.

Соответствие паспорту заявленных специальностей

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.8.5. «Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ» - п. 2 «Научные основы системного комплексного (мультидисциплинарного) проектирования конструкций, прочностных, гидромеханических, газодинамических и теплофизических расчетов сухопутных и морских систем трубопроводного транспорта для добычи, сбора, подготовки, транспортировки и хранения углеводородов, распределения, газоснабжения и нефтепродуктообеспечения, подземных и наземных газонефтехранилищ, терминалов, инженерной защиты и защиты от коррозии, организационно-технологических процессов их сооружения, эксплуатации, диагностики, обеспечения системной надежности, механической и экологической безопасности.» и п. 4 «Методы и средства информационных технологий, моделирования, мониторинга, прогнозирования, интеллектуального инжиниринга и управления, автоматизации и роботизации, стандартизации и цифровизации технологических процессов проектирования, сооружения, эксплуатации, диагностики, ремонта сухопутных и морских систем трубопроводного транспорта для добычи, сбора, подготовки, транспортировки и хранения углеводородов, распределения, газоснабжения и нефтепродуктообеспечения, а также других газовых, жидкостных и многофазных сред, гидро- и пневмоконтейнерного транспорта с целью повышения эффективности,

надежности и безопасности использования отраслевого потенциала и ресурса трубопроводных конструкций».

Цель диссертационной работы состоит в совершенствовании методов оценки изменения гидравлической эффективности применения противотурбулентных присадок при транспортировке нефти и нефтепродуктов по магистральным трубопроводам.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы и решены следующие **задачи исследования**:

1. Анализ и обобщение известных данных об особенностях проявления механической деструкции полимеров при трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов с добавлением противотурбулентных присадок, а также существующих методов математического моделирования течения жидких углеводородов, обработанных присадками.

2. Аналитическое описание закономерности возникновения механической деструкции противотурбулентных присадок под действием сдвиговых напряжений трения в турбулентном потоке нефти и нефтепродуктов в трубопроводе.

3. Усовершенствование методики расчета распределения давления по длине магистральных нефте- и нефтепродуктопроводов с учетом путевой деградации противотурбулентных присадок.

4. Выявление факторов, влияющих на снижение гидравлической эффективности противотурбулентных присадок под действием касательных напряжений трения при различных технологических режимах работы магистрального трубопровода.

Научная новизна работы

1. Сформулирована и аналитически решена задача определения гидродинамических условий возникновения механической деструкции противотурбулентных присадок в турбулентном потоке нефти и нефтепродуктов.

2. Усовершенствована существующая математическая модель турбулентного течения жидких углеводородов с противотурбулентными присадками с учетом механической деструкции полимера.

3. Установлено влияние изменения гидравлической эффективности противотурбулентных присадок на отклонение фактических параметров технологических режимов работы магистральных нефте- и нефтепродуктопроводов от нормативных значений, и на основании этого усовершенствована методика прогнозного гидравлического расчета трубопроводов с учетом экспериментальных данных о путевой деградации присадок.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в следующем:

1. Получено уравнение, описывающее механическую деструкцию противотурбулентных присадок под действием напряжений сдвига при турбулентном течении углеводородного растворителя, учитывающее физико-химические свойства и концентрацию присадки.

2. Повышена точность прогнозного гидравлического расчета магистрального трубопровода при перекачке нефти и нефтепродуктов с противотурбулентными присадками за счёт введения функции изменения интегральной эффективности присадок на основании экспериментальных данных.

3. Установлено по результатам анализа данных промышленного применения противотурбулентных присадок при трубопроводном транспорте нефтепродуктов, что на изменение гидравлической эффективности присадок по длине магистрального трубопровода в рассматриваемых случаях влияет не только механическая деструкция, но и снижение сдвиговых напряжений трения в результате подключения лупинга и уменьшение объема полимерных клубков, вызванное распадом ассоциатов макромолекул.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Предложено соотношение, которое позволяет проводить аналитическую оценку возникновения механической деструкции противотурбулентных присадок при разработке плановых технологических режимов транспортировки нефти и нефтепродуктов по магистральным трубопроводам без проведения дополнительных турбореометрических и опытно-промышленных испытаний; а также определить требуемые физико-химические свойства присадки, устойчивой к деструкции в заданных гидродинамических условиях, для осуществления ее целенаправленного синтеза.

2. Доказано на основании промышленных данных применения противотурбулентных присадок, что усовершенствованная методика расчета плановых режимов транспортировки нефти и нефтепродуктов с учетом путевой деградации присадки позволяет диспетчерской службе осуществлять более качественный контроль над отклонениями параметров перекачки от нормативных значений.

3. Представленные в работе результаты могут применяться в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению 21.04.01 «Нефтегазовое дело» на кафедре «Транспорт и хранение нефти и газа» в ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Методология и методы исследования

Теоретические исследования проблемы деградации противотурбулентных присадок при трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов представляют собой научный анализ и обобщение данных промышленной эксплуатации присадок и лабораторных экспериментов по изучению закономерностей проявления эффекта Томса.

При разработке условия деструкции противотурбулентных присадок под действием касательных напряжений трения в ламинарном подслое турбулентного потока применена математическая модель вращательного

движения вязкоупругого клубка макромолекулы. Аналитическое выражение, описывающее механическую деструкцию присадок под влиянием турбулентных пульсаций, получено на основании математической модели турбулентного течения конечно-растяжимого нелинейно-упругого тела (FENE-P). Вывод аналитических соотношений основан на гипотезе о том, что механическая деструкция макромолекул противотурбулентных присадок возникает при превышении энергии внешнего воздействия, упруго запасаемой связями между сегментами основной цепи, величины энергии разрыва «слабых» химических связей.

Предложенная методика уточненного прогнозного гидравлического расчета магистрального трубопровода при перекачке нефти и нефтепродуктов с противотурбулентными присадками основана на введении в уравнение баланса напоров функции изменения интегральной эффективности присадок по координате от точки ввода, полученной по результатам аппроксимации данных опытно-промышленных испытаний.

Положения, выносимые на защиту

1. Аналитическое соотношение для определения условия возникновения механической деструкции полимера под действием касательных напряжений трения в ламинарном подслое турбулентного потока при трубопроводном транспорте жидких углеводородов с добавлением противотурбулентных присадок.

2. Модификация существующей модели турбулентного течения нефти и нефтепродуктов с противотурбулентными присадками, учитывающая механическую деструкцию полимера при изменении конформации под действием турбулентных пульсаций.

3. Методика учета путевой деградации противотурбулентных присадок при расчете распределения давления по длине магистральных трубопроводов для контроля над отклонением от нормативных параметров транспортировки нефти и нефтепродуктов.

Степень достоверности и апробация результатов

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

- первом туре III(XV) Международной научно-технической конференции молодежи ПАО «Транснефть», 2019 г.;
- втором туре III(XV) Международной научно-технической конференции молодежи ПАО «Транснефть», 2021 г.;
- 75-ой Международной молодежной научной конференции «НЕФТЬ И ГАЗ», 2021 г.;
- 73-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ, 2022 г.;
- XVII Международной учебно-научно-практической конференции «Трубопроводный транспорт–2022», 2022 г.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 16 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий в соответствии с требованиями ВАК Министерства образования и науки РФ; из них 1 статья в журнале, также индексируемом в базе данных Web of Science и Scopus.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-38-90221.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, основных выводов, изложена на 155 страницах машинописного текста и содержит 22 рисунка, 13 таблиц и список литературы из 240 наименований.

1 ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

1.1 Опыт применения противотурбулентных присадок

Впервые феномен снижения гидродинамического сопротивления при турбулентном течении разбавленных высокомолекулярных растворов был зафиксирован в 1931 году при изучении течения воды с добавлением в малой концентрации волокон древесной пульпы Форестом и Гриерсоном и описан в работе [150]. В 1940-х годах Томс [220] и Майзелс [188] обнаружили, что добавление в жидкость небольшого количества полимера может резко уменьшить перепад давления, необходимый для создания заданного расхода в турбулентном потоке.

Это явление снижения гидродинамического сопротивления, также известное как «эффект Томса», привлекло внимание множества ученых по всему миру. По состоянию на 1995 год, в соответствии с библиографией [189], количество работ, связанных с изучением турбулентного течения разбавленных полимерных растворов, превышало 2500. В настоящее время интерес авторов к различным аспектам эффекта Томса также не угасает. Наиболее исчерпывающие обзоры публикаций по данной тематике приведены в работах [12, 13, 28, 35, 62, 144, 155].

Актуальность развития исследований природы и закономерностей эффекта Томса обусловлена практическим применением этого феномена при снижении сопротивления при движении морских и речных судов, при течениях в системах водоснабжения и теплоснабжения, при использовании буровых растворов в процессе бурения скважин. Однако наибольшее практическое внедрение получили противотурбулентные присадки при трубопроводном транспорте жидких углеводородов.

Первые в СССР исследования гидравлической эффективности противотурбулентных присадок проводились в 1964 году в Московском институте нефтехимической и газовой промышленности им. И.М. Губкина. В ходе экспериментов установлено, что при добавлении в воду раствора карбоксиметилцеллюлозы снижение коэффициента гидравлического сопротивления составило около 15-20%. Тогда же была разработана методика определения оптимальной концентрации полимера для использования его в качестве агента, снижающего гидродинамическое сопротивление течения, которое могло применяться как для воды, так и для нефтепродуктов [58].

Сотрудниками МИНХ и ГП им. И.М. Губкина и ВТИ им. Ф.Э. Дзержинского [89] проведены сравнительные исследования турбулентного течения керосина с добавлением присадок на основе полиизобутилена марки П-200 и зарубежного аналога марки В-200 при $Re=800...42000$. Экспериментом установлено, что эффективность противотурбулентной присадки пропорциональна не только числу Рейнольдса, но и молярной массе полимера. Авторы работы рекомендовали использовать в качестве противотурбулентных присадок полимеры с молярной массой M более $2 \cdot 10^3$ г/моль. Кроме того, было отмечено, что при прохождении присадки через центробежный насос происходит резкое снижение ее гидравлической эффективности, что, по мнению авторов, связано с деструкцией полимера.

Специалистами СредазНИИГаза установлено снижение потерь напора по длине трубопровода и удельных затрат мощности транспортировки при введении полиизобутилена в поток летнего дизельного топлива и газового конденсата Мубарекского месторождения [2]. При этом гидравлическая эффективность полиизобутилена возрастала с ростом скорости течения растворителя.

В 1972 году фирмой «Сопосо» был запатентован способ снижения гидравлического сопротивления нефте- и нефтепродуктопроводов путем добавления в поток небольшого количества добавок на основе

углеводородных полимеров[135]. В результате проведенных в 1978 году масштабных лабораторных исследований полимеров была разработана противотурбулентная присадка «CDR-101».

Первая промышленная апробация противотурбулентных присадок была проведена в 1979 году при транспорте нефти по Трансаляскинскому нефтепроводу диаметром 1220мм [135]. В 1980 году компания «Сопосо» выпустила усовершенствованную присадку «CDR-102», которая, начиная с 1982 года, после ряда лабораторных и промышленных испытаний стала применяться при транспорте нефти на Трансаляскинском магистральном трубопроводе. Применение данной противотурбулентной присадки в количестве 30 г/т позволило увеличить пропускную способность трубопровода на 16-32 тыс. м³/сут.

Первые промышленные испытания противотурбулентных присадок в СССР были проведены в 1985 году. Гидравлическая эффективность присадки «CDR-102» на конечном участке магистрального нефтепровода «Лисичанск-Тихорецк» составила 24% [60].

Авторами работ [16, 74] исследовалась перспектива применения асфальтенов и смол в малых концентрациях в качестве противотурбулентных присадок при турбулентном течении дизельного топлива и самотлорской нефти. Был сделан вывод о том, что для эффективного снижения гидродинамического сопротивления при течении дизельного топлива требуется более высокая концентрация асфальтенов, чем при течении нефти.

Сотрудниками Азербайджанского института нефти и химии им. Азизбекова производились исследования течения бинагадинской нефти и керосина с добавлением гудрона. Установлено, что гудрон обладает способностью к проявлению эффекта Томса. Авторами [47, 88] отмечено, что существует некоторое пороговое значение концентрации гудрона, при превышении которого эффективность снижения гидродинамического сопротивления падает. Кроме того, установлено, что эффективность

добавления гудрона в малой концентрации в турбулентный поток жидких углеводородов обратно пропорциональна диаметру трубопровода.

Большой вклад в развитие исследований противотурбулентных присадок внесли специалисты Института химии нефти Сибирского отделения АН СССР и УМНЦС. Были выполнены сравнительные эксперименты по применению 40 различных присадок в диапазоне температур от 0 до 50 °С. Отмечено, что при изменении температуры в данном диапазоне, гидравлическое сопротивление изменяется примерно на 10%, а также что использование присадок наиболее эффективно для маловязких нефтей [14, 50, 69].

В 1991-1992 годах успешно проведены опытно-промышленные испытания отечественной полимерной добавки «ВИОЛ» на магистральных нефтепроводах «Александровское-Анжеро-Судженск» [29] и «Тихорецк-Новороссийск» [85]. Гидравлическая эффективность противотурбулентной присадки составила соответственно 21% и 22 %.

Авторами [3] представлены результаты опытно-промышленных и лабораторных исследований применения присадки ПТП-1 на участке Б.Джумангалиева – Барсенгир – Атасу - НПС №9 – Алашанькоу. В статье отмечено снижение гидравлического сопротивления, увеличение пропускной способности нефтепровода. Также в статье исследуется взаимное влияние противотурбулентных и депрессорных присадок на реологические свойства акшабулакской нефти.

Применение противотурбулентной присадки FLO XL при эксплуатации магистрального нефтепровода «Узень-Атырау-Самара» описано в работе [95]. Максимальная производительность трубопровода при добавлении противотурбулентной присадки в концентрации 20 г/т составила 17,3 млн.т./год; снижение удельных энергозатрат составило более 10%.

В работе [41] представлена методика сравнения эффективности противотурбулентных присадок. Было представлено сравнение разработанной присадки NAVA и промышленных противотурбулентных присадок на НГДУ «Азнакаевнефть» с содержанием воды от 10 до 40%. Был сделан вывод, что

присадка NAVA превосходит присадку Baker Hughes при увеличении содержания воды в нефти.

Результаты опытно-промышленных испытаний присадок FLO MXA и FLO XLR компании «Бейкер Хьюз» на напорном нефтепроводе ЦПС – ПСП ООО «Соровскнефть». Повышение пропускной способности нефтепровода до 6500 т/сут достигается добавлением присадки FLO MXA с концентрацией 5,3 г/т и присадки FLO XLR с концентрацией 13,1 г/т [45].

Эксплуатация промысловых трубопроводов с применением противотурбулентных присадок рассматривается в статье [100]. На основании результатов опытно-промышленных испытаний на нефтепроводе от Усть-Тегусского центрального пункта сбора до узла учета нефти Кальчинского месторождения был сделан вывод о том, что применение противотурбулентных присадок эффективно для вязких тяжелых нефтей при сравнительно небольших числах Рейнольдса (5000 – 13000). Эффективность присадки составила 17-31% при концентрации 20-50 г/т.

Авторами [40] была разработана присадка из нанокomпонентов низкомолекулярного полимера и синтетического ПАВ – «Реапон-4В», которая обладает как противотурбулентными свойствами, так и способностью снижать вязкость нефти и нефтепродуктов. Исследования эффективности присадки производились в лабораторных условиях на специальной экспериментальной установке и ротационном вискозиметре DV-II+ Pro. Согласно полученным результатам, увеличение расхода перекачки при добавлении присадки в концентрации 100 г/т составило 21%, что оказалось выше, чем у присадки M- FLOWTREAT при той же концентрации.

Авторы работы произвели [59] оценку снижения энергозатрат при перекачке с противотурбулентными присадками. Также сделан вывод, что энергоэффективность применения добавок возрастает при сокращении количества работающих насосов.

Возможность применения в качестве противотурбулентных присадок высокомолекулярных соединений на основе полиакриламида и

карбоксиметилцеллюлозы при транспортировке светлых нефтепродуктов рассматривается в работе [36]. На основании серии лабораторных исследований был сделан вывод об эффективности применения данных полимеров в качестве противотурбулентных добавок к дизельному топливу и керосину.

1.2 Математическое моделирование течения разбавленных вязкоупругих полимерных растворов

С момента открытия неньютоновского течения полимерных растворов предпринималось множество попыток создать математический аппарат для описания вязкоупругих свойств полимеров. Наиболее полные обзоры математических моделей течения вязкоупругих полимерных растворов приведены в [129, 21].

При построении линейных вязкоупругих моделей полимерных жидкостей рассматриваются простейшие режимы деформирования, при которых напряжение и деформация изменяются во времени: изменение напряжения при постоянной деформации, изменение деформации при постоянном напряжении, периодический режим деформации по заданному закону.

Запишем уравнения, определяющие изменение напряжений и деформации в зависимости от рассматриваемого режима деформирования.

Изменение напряжения $\tau_{ij}(t)$ во времени при задании в момент времени $t_0 = 0$ постоянной деформации $\gamma = \gamma_0$ в вязкоупругой среде будет описываться следующим соотношением:

$$\frac{\tau_{ij}(t)}{\gamma_0} = \varphi(t) + G_\infty, \quad (1.1)$$

где $\varphi(t)$ – функция релаксации напряжений;

G_∞ – равновесный модуль упругости, который характеризует напряжения, которые сохраняются в материале после завершения процесса релаксации.

Изменение деформации во времени $\gamma_{ij}(t)$ при задании постоянного напряжения $\tau = \tau_0$ в момент времени $t_0 = 0$ в вязкоупругой среде будет описываться следующим соотношением:

$$\frac{\gamma_{ij}(t)}{\tau_0} = I_0 + \psi(t) + \frac{t}{\eta}, \quad (1.2)$$

где $\psi(t)$ – функция ползучести, которая характеризует развитие упругих деформаций во времени;

I_0 – мгновенная податливость, которая определяет деформацию в начальный момент времени $t_0 = 0$;

η – динамический коэффициент вязкости.

Функция ползучести, мгновенная податливость и вязкость линейных вязкоупругих сред не зависят от величины заданного напряжения.

Периодический режим деформирования может задаваться гармоническим законом изменения деформации во времени:

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}, \quad (1.3)$$

где γ_0 – амплитудное значение деформации;

ω – частота гармонических колебаний;

i – мнимая единица.

Напряжения изменяются во времени по следующему закону:

$$\tau(t) = G_\infty \gamma(t) + \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}, \quad (1.4)$$

где τ_0 – амплитудное значение напряжения;

δ – значения фазового угла, на который развитие напряжений отстает от развития деформаций, называемый углом механических потерь (углом запаздывания).

Основной характеристикой периодического режима деформирования является значение комплексного модуля упругости G^* , значение которого определяется следующим выражением:

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = G_\infty + \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G_\infty + \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta + i \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta = G_\infty + G' + iG'', \quad (1.5)$$

где $G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta$ – модуль упругости;

$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta$ – модуль потерь (диссипации).

Для линейной вязкоупругой среды величины модуля упругости и модуля потерь не зависят от значения задаваемой деформации.

Режим периодического деформирования может также задаваться гармоническим законом изменения напряжения:

$$\tau(t) = \tau_0 e^{i\omega t}. \quad (1.6)$$

Тогда деформация изменяется во времени в соответствии со следующим соотношением:

$$\gamma(t) = I_0 \tau(t) + \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)} - i \frac{1}{\omega \eta} \tau(t). \quad (1.7)$$

Основной характеристикой данного режима будет комплексная податливость I^* , равная:

$$\begin{aligned} I^* = \frac{\gamma(t)}{\tau(t)} &= \left(I_0 - i \frac{1}{\omega \eta} \right) + \frac{\gamma_0}{\tau_0} e^{-i\delta} = \left(I_0 + \frac{\gamma_0}{\tau_0} \cos \delta \right) - i \left(\frac{1}{\omega \eta} + \frac{\gamma_0}{\tau_0} \sin \delta \right) = \\ &= (I_0 + I') - i \left(\frac{1}{\omega \eta} I'' \right), \end{aligned} \quad (1.8)$$

где

$$I' = \frac{\gamma_0}{\tau_0} \cos \delta; \quad I'' = \frac{\gamma_0}{\tau_0} \sin \delta. \quad (1.9)$$

Таким образом, линейная теория вязкоупругости основана на анализе трех функций: функции релаксации $\varphi(t)$ при постоянной деформации,

функции ползучести $\psi(t)$ при постоянном напряжении и комплексного модуля упругости при периодическом нагружении.

Основным принципом линейной теории вязкоупругости является принцип суперпозиции Больцмана [130], согласно которому все воздействия на среду являются независимыми и аддитивными, а реакция среды на приложенные воздействия линейна. Любое малое изменение деформации $\Delta\gamma$ в настоящий момент времени $t \geq t'$, где t' – произвольный момент времени в прошлом, для которого определены значения напряжения и деформации, вызывает линейное изменение напряжения $\Delta\tau$, так что:

$$\tau(t) = \tau(t') + \Delta\tau = \tau(t') + \Delta\gamma \left[\varphi(t-t') + G_\infty \right]. \quad (1.10)$$

Аналогично, любое малое изменение напряжения $\Delta\tau$ в момент времени $t \geq t'$ вызывает линейное изменение деформации $\Delta\gamma$, получаем:

$$\gamma(t) = \gamma(t') + \Delta\gamma = \gamma(t') + \Delta\tau \left[\psi(t-t') + \frac{t-t'}{\eta} + I_0 \right]. \quad (1.11)$$

Следуя принципу суперпозиции Больцмана, совокупность всех изменений напряжений $\Delta\tau$ за время t выражается формулой:

$$\Delta\tau(t) = \sum_i \Delta\gamma_i \left[\varphi(t-t') + G_\infty \right]. \quad (1.12)$$

а изменение деформаций:

$$\Delta\gamma(t) = \sum_k \Delta\tau_k \left[\psi(t-t') + \frac{t-t'}{\eta} + I_0 \right]. \quad (1.13)$$

Все изменения напряжений в зависимости от деформаций и все изменения деформации, в зависимости от напряжений, за промежуток времени от $-\infty$ до настоящего времени t , выражаются соответствующими интегральными уравнениями, названными уравнениями Больцмана-Вольтерры [22]:

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t \left[\varphi(t-t') + G_\infty \right] d\gamma = \int_{-\infty}^t \frac{d\gamma(t')}{dt'} \left[\varphi(t-t') + G_\infty \right] dt'; \quad (1.14)$$

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t \left[\psi(t-t') + \frac{t-t'}{\eta} + I_0 \right] d\tau = \int_{-\infty}^t \frac{d\tau(t')}{dt'} \left[\psi(t-t') + \frac{t-t'}{\eta} + I_0 \right] dt'. \quad (1.15)$$

Таким образом, уравнения Больцмана-Вольтерры определяют напряжение в момент времени t как функцию предыстории изменения деформаций, и, наоборот, деформацию в момент времени t , как функцию от всех предыдущих изменений напряжения. Данные соотношения лежат в основе построения линейных моделей вязкоупругости. Рассмотрим их подробнее.

Линейные модели вязкоупругих жидкостей основаны на сочетании закона вязкостного трения Ньютона и закона Гука для упругих тел:

$$\text{Закон Ньютона: } \tau_{ij} = -\eta \dot{\gamma}_{ij};$$

$$\text{Закон Гука: } \tau_{ij} = -C_{ij} \gamma_{ij},$$

где C_{ij} – тензор упругих констант;

γ_{ij} – тензор деформации.

Простейшей линейной моделью вязкоупругости является модель Максвелла [181]:

$$\tau_{ij} + \lambda_1 \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial t} = -\eta_0 \dot{\gamma}_{ij}, \quad (1.16)$$

где $\lambda_1 = \eta_0 / G$ – время релаксации;

η_0 – динамический коэффициент вязкости при нулевой скорости сдвига;

G – мгновенный модуль упругости.

Следующей важной линейной вязкоупругой моделью является модель Кельвина-Фойгта [227]. Результирующее напряжение, действующее на вязкоупругое тело, равно сумме упругой и вязкой составляющих напряжения:

$$\tau_{ij} = \tau_1 + \tau_2 = G_\infty \gamma_{ij} + \eta \dot{\gamma}_{ij}. \quad (1.17)$$

При воздействии постоянного напряжения τ_0 , решение уравнения принимает вид:

$$\gamma_{ij} = \frac{\tau_0}{G_\infty} (1 - e^{-t/\lambda_2}), \quad (1.18)$$

где λ_2 – время ретардации (запаздывания).

Функция запаздывания для модели Кельвина-Фойгта равна:

$$\psi(t) = \frac{1}{G} (1 - e^{-t/\lambda_2}). \quad (1.19)$$

Модель Максвелла стала основой для создания моделей вязкоупругих тел. Дальнейшим развитием этой модели стала модель Джеффри [163]. В данной модели вводятся дополнительные производные по времени от функций τ_{ij} и $\dot{\gamma}_{ij}$

$$\tau_{ij} + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial t} \tau_{ij} = -\eta_0 \left(\dot{\gamma}_{ij} + \lambda_2 \frac{\partial}{\partial t} \dot{\gamma}_{ij} \right). \quad (1.20)$$

Другой метод обобщения модели Максвелла состоит в построении ее «суперпозиции». Уравнение Максвелла записывается для k компонент тензора касательных напряжений используя время релаксации λ_k и коэффициент вязкости η_k для каждой компоненты. Просуммировав все компоненты тензора напряжений, получим:

$$\tau_{ij}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \tau_k(t), \quad \tau_k + \lambda_k \frac{\partial}{\partial t} \tau_k = -\eta_k \dot{\gamma}, \quad (1.21)$$

$$\tau(t) = - \int_{-\infty}^t \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta_k}{\lambda_k} e^{-(t-t')/\lambda_k} \right\} \dot{\gamma}(t') dt', \quad (1.22)$$

$$\tau(t) = + \int_{-\infty}^t \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta_k}{\lambda_k^2} e^{-(t-t')/\lambda_k} \right\} \gamma(t, t') dt'. \quad (1.23)$$

Данные соотношения называются обобщенной моделью Максвелла или моделью Максвелла-Вихерта [234]. Она позволяет учитывать спектр времен релаксации ($\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3 \geq \dots \geq \lambda_k$). Для простоты вычисление k параметров может быть сведено к вычислению 3 параметров в соответствии со следующими выражениями:

$$\eta_k = \eta_0 \frac{\lambda_k}{\sum_k \lambda_k}; \quad \lambda_k = \frac{\lambda}{k^\alpha}, \quad (1.24)$$

где α – безразмерный коэффициент.

Интегральные формы моделей Максвелла, Джеффри и обобщенной модели Максвелла можно свести к общей форме:

$$\tau(t) = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt', \quad (1.25)$$

$$\tau(t) = + \int_{-\infty}^t M(t-t') \gamma(t, t') dt', \quad (1.26)$$

где $G(t-t')$ – модуль релаксации;

$M(t-t') = \partial G(t-t') / \partial t$ – модуль памяти.

Данные соотношения являются обобщенной линейно моделью вязкоупругого тела. Таким образом, данная модель учитывает зависимость напряжений от природы вязкоупругой среды через величины λ_k и η_k , которые входят в состав модуля релаксации и модуля памяти, а также свойства потока через величины $\dot{\gamma}(t')$ и $\gamma(t, t')$.

По аналогии с тем, как уравнения состояния линейной вязкоупругой жидкости может быть представлено уравнениями Больцмана-Вольтерры, нелинейные модели вязкоупругого тела могут описываться уравнениями состояния. Предположим, что в произвольной прямоугольной системе декартовых координат X_i , где $i = 1 \dots n$, в некоторый момент времени t задано произвольное поле скоростей $v_i(X_1, X_2, X_3 \dots X_n, t)$. Для данной координатной системы определим кинематические тензоры:

– тензор градиента скорости:

$$\nabla v_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_i} v_j; \quad (1.27)$$

– тензор скорости деформации:

$$\nabla \dot{\gamma}_{ij} = \nabla v_{ij} + \nabla v_{ij}^T = \frac{\partial}{\partial x_i} v_j + \frac{\partial}{\partial x_j} v_i; \quad (1.28)$$

– тензор завихрений:

$$\nabla \omega_{ij} = \nabla v_{ij} - \nabla v_{ij}^T = \frac{\partial}{\partial x_i} v_j - \frac{\partial}{\partial x_j} v_i, \quad (1.29)$$

где $\nabla = \frac{\partial}{\partial x_1} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial x_2} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial x_3} \vec{k} \dots \frac{\partial}{\partial x_n} \vec{n}$ – оператор Набла ($\vec{i}, \vec{j}, \vec{k} \dots \vec{n}$ – линейно

независимые единичные векторы в выбранной системе координат);

∇v_{ij}^T – транспонированный тензор градиента скорости ∇v_{ij} .

Олдройдом Дж. в работе [193] определены тензоры скоростей деформации для конвективной системы координат, то есть для системы координат, которая перемещается вместе с перемещением рассматриваемой точки. Вводятся тензоры скорости деформации первого $\dot{\gamma}_{ij(1)}$, второго $\dot{\gamma}_{ij(2)}$... n -ого порядков $\dot{\gamma}_{ij(n)}$, так что:

$$\dot{\gamma}_{ij(1)} \equiv \dot{\gamma}_{ij}, \quad (1.30)$$

$$\dot{\gamma}_{ij(n+1)} = \frac{D}{Dt} \dot{\gamma}_{ij(n)} - \left(\nabla v_{ij}^T \cdot \dot{\gamma}_{ij(n)} + \dot{\gamma}_{ij(n)} \cdot \nabla v_{ij} \right), \quad (1.31)$$

где $\dot{\gamma}_{ij}^{(n+1)}$ – n -ая конвективная производная тензора $\dot{\gamma}_{ij}$.

Используя результаты, полученные Олдройдом, Ривлин и Эриксон в работе [204] предположили, что тензор напряжений несжимаемой жидкости зависит не только от тензора скорости деформаций, но и от высших производных тензора деформаций. Таким образом, получено уравнение состояния жидкости n -го порядка для путем разложения в ряд тензора напряжений следующим образом:

$$\tau_{ij(n)} = - \left[\sum_{k=1}^n b_k \dot{\gamma}_{ij(k)} + \sum_{k=1}^n \sum_{m=1}^n b_{km} \dot{\gamma}_{ij(k)} \cdot \dot{\gamma}_{ij(m)} + \dots \right], \quad (1.32)$$

где b_k, b_{km} – скалярные параметры рассматриваемого материала.

Порядок жидкости определяется порядком наивысшей конвективной производной тензора $\dot{\gamma}_{ij}$. Для жидкости 1-го порядка уравнение (1.32) примет

вид уравнения Ньютона для вязкого трения, а параметр b_1 – значение динамического коэффициента вязкости. Уравнение для жидкости второго порядка будет иметь вид:

$$\tau_{ij(2)} = -\left[b_1 \dot{\gamma}_{ij(1)} + b_2 \dot{\gamma}_{ij(2)} + b_{11} (\dot{\gamma}_{ij(1)} \cdot \dot{\gamma}_{ij(1)}) \right]. \quad (1.33)$$

Соответственно, для жидкости 3-го порядка:

$$\begin{aligned} \tau_{ij(3)} = & -[b_1 \dot{\gamma} + b_2 \dot{\gamma}_{ij(2)} + b_{11} (\dot{\gamma}_{ij(1)} \cdot \dot{\gamma}_{ij(1)}) + b_2 \dot{\gamma}_{ij(3)} + b_{12} (\dot{\gamma}_{ij(1)} \cdot \dot{\gamma}_{ij(2)} + \dot{\gamma}_{ij(2)} \cdot \dot{\gamma}_{ij(1)}) + \\ & + b_{111} ((\dot{\gamma}_{ij(1)} : \dot{\gamma}_{ij(1)}) \dot{\gamma}_{ij(1)})]. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Перейдем к рассмотрению нелинейных моделей вязкоупругости.

Конвективная производная по времени тензора напряжений равна:

$$\tau_{ij(1)} = \frac{D}{Dt} \tau - (\nabla v_{ij}^T \cdot \tau + \tau \cdot \nabla v_{ij}). \quad (1.35)$$

Конвективная модель Джеффри или модель жидкости второго порядка Олдройда-В [193] получена заменой частных производных по времени в модели Джеффри конвективными производными по времени:

$$\tau_{ij} + \lambda_1 \tau_{ij(1)} = -\eta_0 (\dot{\gamma}_{ij(1)} + \lambda_2 \dot{\gamma}_{ij(2)}). \quad (1.36)$$

При $\lambda_1 = \lambda_2$ жидкость является ньютоновской. При $\lambda_2 = 0$ модель превращается в конвективную модель Максвелла, или модель Максвелла-В [156]:

$$\tau_{ij} + \lambda_1 \tau_{ij(1)} = -\eta_0 \dot{\gamma}_{ij(1)}. \quad (1.37)$$

Дальнейшим развитием нелинейных моделей вязкоупругости «Максвелловского» типа стала модель Вайта-Метцнера [233]. Данная модель основана на конвективной модели Максвелла и учитывает зависимость коэффициента вязкости от скорости сдвига:

$$\tau_{ij} + \frac{\eta(\dot{\gamma})}{G} \tau_{ij(1)} = -\eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}_{ij(1)}, \quad (1.38)$$

где G – модуль упругости

В модели Гиезекуса [153] для полимерных растворов тензор напряжений рассматривается как сумма тензоров напряжений отдельно для растворителя τ_{ijS} и полимера τ_{ijP} :

$$\tau_{ij} = \tau_{ijS} + \tau_{ijP}, \quad (1.39)$$

$$\tau_{ijS} = -\eta_S \dot{\gamma}, \quad (1.40)$$

$$\tau_{ijP} + \lambda_1 \tau_{ijP(1)} - \alpha \frac{\lambda_1}{\eta_P} (\tau_{ijP} \tau_{ijP}) = -\eta_P \dot{\gamma}, \quad (1.41)$$

где η_S и η_P соответственно коэффициенты вязкости растворителя и полимера;

α – безразмерный коэффициент, связанный с анизотропией броуновского движения или гидродинамического сопротивления [129].

Несмотря на широкое развитие математического моделирования течения вязкоупругих разбавленных полимерных растворов, большинство из этих моделей лишь ограничено применимы к турбулентному течению. Кроме того, они не учитывают вероятное возникновение механической деструкции под действием напряжений сдвига, действующих на макромолекулы при течении.

В работе [224] Вирк с соавторами показали, что график распределения скоростей потока при турбулентном течении полимерных растворов при увеличении числа Рейнольдса, концентрации и молекулярной массы полимера отклоняется от закона Прандтля-Кармана до некоторой границы – так называемой, асимптоты Вирка. Кроме того, в работе сделан важный вывод о том, что причинами возникновения эффекта Томса могут быть анизотропия вязкости при течении разбавленного полимерного растворами, а также вязкоупругие свойства полимера.

Таким образом, большинство современных исследований в области снижения гидродинамического сопротивления при турбулентном течении разбавленных полимерных растворов базируются на двух основных конкурирующих гипотезах – о вязкой и упругой природе эффекта Томса [232].

Основная идея «вязкой» гипотезы заключается в том, что при растяжении полимера под действием турбулентных напряжений повышается эффективная вязкость раствора. В турбулентных пристеночных сдвиговых течениях, полимеры в первую очередь растягиваются за пределами вязкого подслоя в так называемом буферном слое. Предполагается, что поля скорости деформации в буферном слое вызывают полное растяжение полимеров, что приводит к увеличению вязкости [159, 184]. Снижение гидродинамического сопротивления при введении противотурбулентных присадок обусловлено увеличением эффективной вязкости за пределами ламинарного подслоя, а также подавлением турбулентных колебаний и увеличением толщины буферного подслоя [176].

Так в работе [207] было получено и экспериментально подтверждено уравнения для расчета эффективной вязкости при растяжении макромолекулы в турбулентном потоке. Работа Львова с соавторами [171] также основана на предположении о том, что увеличение эффективной вязкости, которая зависит от расстояния от стенки, приводит к подавлению турбулентных напряжений Рейнольдса. При этом увеличение диссипации энергии в потоке не оказывает существенного влияния. Авторы предлагают проводить прямое численное моделирование уравнения Навье-Стокса с дополнительным уравнением, характеризующим пространственную зависимость эффективной вязкости, вместо применения определяющих уравнений вязкоупругости. В работе [142] методом прямого численного моделирования показано, что модель Львова с соавторами достоверно демонстрирует снижение гидродинамического сопротивления. Результаты полученные при прямом численном моделировании уравнения Навье-Стокса с уравнением Львова и др., согласуются с аналогичными результатами, полученными при использовании определяющих уравнений модели FENE-P.

Одной из первых работ, в которой был предложен механизм проявления вязкоупругих свойств полимеров в турбулентном потоке растворителя, стала работа Савинса [208]. Автор выдвигает гипотезу о том, что молекулярные

клубки полимеров способны упруго запасать энергию потока. При этом, в условиях ламинарного течения в длинной трубе упругая энергия, запасенная в вязкоупругой жидкости, не зависит от времени. Поэтому на перепад давления в таком потоке упругость раствора не влияет. Однако с началом турбулентного течения макромолекулы начинают в явном виде проявлять упругие свойства. С ростом турбулентности, по мнению автора, на движение будет интенсивнее влиять упругая энергия, запасенная макромолекулами, в то время как нелинейная вязкость будет оказывать меньшее влияние.

Метзнер и Парк в работе [183] связывают эффект Томса с отношением упругих сил к вязким. При увеличении концентрации полимера в растворе до определенного оптимального значения наблюдается повышение эффективности снижения гидродинамического сопротивления, но после достижения оптимальной концентрации наблюдается падение эффективности. Данную зависимость авторы объясняют тем, что при течении разбавленных растворов полимеров преобладающее влияние на неньютоновское течение оказывают упругие силы, а при течении концентрированных – вязкие.

В работе [216] Табором и Геннесом предложена теория о преобладающем влиянии упругих свойств полимеров над вязкими свойствами в механизме проявления эффекта Томса. Авторы предполагают, что энергия, упруго запасенная в макромолекулах полимера при турбулентном течении, становится сравнимой с кинетической энергией турбулентных вихрей, что приводит к торможению (гашению) энергетического каскада и утолщению буферного слоя. Идеи Табора и Геннеса были экспериментально подтверждены Сринивасаном и Вайтом в работе [211].

Одной из первых работ, в которой был успешно применен метод прямого численного моделирования турбулентного течения разбавленных растворов полимеров, основанный на решении определяющего уравнения вязкоупругой модели полимерной цепи FENE-P, стала работа Сурешкумара с соавторами [215]. Несмотря на то, что числа Рейнольдса, используемые в моделировании, были ниже, чем числа, соответствующие условиям, при

которых экспериментально наблюдается уменьшение сопротивления, в работе показано, что эффект Томса может быть достигнут при достаточного развитых вязкоупругих свойствах полимера. Результаты данного моделирования также показали, что наличие вязкоупругого взаимодействия приводит к существенному уменьшению продольных турбулентных флуктуаций. В работе [145] Димитрополос с соавторами, используя модели FENE-P и Гизекуса при прямом численном моделировании, подтвердили выводы, сделанные авторами [215], о необходимости применения определяющих уравнений теории вязкоупругости для моделирования эффекта Томса.

В работе [210] автор анализирует различные модели разбавленных вязкоупругих растворов полимеров и математический аппарат для моделирования течений таких растворов. Автор приходит к выводу, что для моделирование турбулентного течения вязкоупругих растворов на основании RANS применимо совместно с реологическими моделями FENE-P и Oldroyd-B.

В работе [185] при помощи метода прямого численного моделирования и на основании теории Табора и Геннеса [216] были впервые получены уравнения переноса кинетической энергии и упругой энергии, запасаемой макромолекулами в процессе турбулентного течения разбавленных полимерных растворов.

В работе [221] турбулентность описывается моделью $k - \varepsilon$ с дополнительной демпфирующей функцией в пристеночной области, вязкоупругая жидкость описывается моделью Гизекуса. Анализ частотной характеристики модели показал, что при большом числе Вайссенберга упругое поведение полимерной жидкости должно влиять на затухание турбулентных вихрей. Данная модель показала адекватную воспроизводимость средней скорости потока и величины эффективности снижения гидродинамического сопротивления. Недостатком модели является превышение значений турбулентной диссипации по сравнению с данными прямого численного моделирования. Исследования аналогичной модели в

работе [229] показали, что она применима для моделирования процесса снижения гидродинамического сопротивления при низких числах Рейнольдса.

В работах [32, 33, 34, 63] обосновывается использование теории турбулентности Т. фон Кармана для расчета гидравлического сопротивления шероховатых трубопроводов и предлагается модифицированная модель, состоящая из дифференциального уравнения для определения краевых условий взаимодействия потока с трубопроводом и распределения скоростей потока по сечению. Данная модель позволяет учесть изменения в структуре потока и в коэффициенте гидравлического сопротивления. Преимуществом данной теории является то, что она позволяет учитывать краевые условия на стенках трубопроводов, поскольку противотурбулентные добавки оказывают влияние не на свойства жидкости, а на взаимодействие турбулентного потока и стенок канала, ограничивающих течение. В работе показано, как учитывается шероховатость при течении жидкости без добавок, а также как учесть наличие противотурбулентных добавок в потоке. В работе предложено экстраполировать полученные в ходе исследования на лабораторных стендах результаты на промышленные трубопроводы. Данная модель пригодна для расчета коэффициента гидравлического сопротивления течения жидкости в поле сдвиговых скоростей в условиях отсутствия детальной информации о механизмах действия присадок. Предложено определять зависимости универсальных функций, входящих в краевые условия модели от концентрации присадки. Данный метод предлагается использовать для проектирования стендов для испытаний присадки, а также для перехода от лабораторных и стендовых испытаний к промышленным.

Математическое моделирование турбулентного течения вязкоупругой жидкости проводилось в работах Дурста и Растоги [148] и Пореха и Хассида [157]. Целью данных работ являлось математическое описание процесса снижения гидродинамического сопротивления с помощью растворов полимеров в турбулентных потоках в трубах и каналах. Область применения этих моделей довольно ограничена, поскольку они требуют

экспериментального определения параметров потока и исследуемой жидкости для каждой пары полимер-растворитель. По существу, данные модели представляют собой модель турбулентности k - ϵ для ньютоновских жидкостей со специальными модификациями коэффициента фон Кармана или демпфирующей функции [148]. Модели Дурста и Растоги и Пореха и Хассида не имеют очевидной связи с неньютоновской реологией, в отличие от модели Мизушина с соавторами [186], которая основана на модификации демпфирующей функции Ван Дриста при помощи определяющего уравнения модели вязкоупругого тела Максвелла. Время релаксации рассчитывалось в соответствии с линейной вязкоупругой моделью Рауза.

Дальнейшим развитием моделирования турбулентного течения полимерных растворов стали работы Малина [177, 178], Круза и др. [139]. В них также используется k - ϵ модель турбулентности, а реологические свойства полимерного раствора моделируются на основании обобщенного закона Ньютона.

Подобный подход в последствии был также применен Ксионгом с соавторами [237] к модели SST k - ω для моделирования процесса снижения гидродинамического сопротивления псевдопластичными жидкостями. По мнению самого автора, несмотря на достижение определенного успеха в моделировании эффекта Томса, в данной модели не учитываются молекулярные особенности полимерных растворов, поэтому она не может в полной мере применяться для моделирования реальных течений.

Используя в качестве определяющего уравнения модифицированную форму обобщенной модели ньютоновской жидкости, Пинхо и др. [195, 140] разработали модель турбулентности для прогнозирования экспериментального поведения четырех различных вязкоупругих жидкостей в турбулентном течении в трубе. Такая модель позволила корректно описать поле скоростей для исследованных двух жидкостей, но показала недостатки в прогнозах для оставшихся двух жидкостей. Тем не менее модифицированная обобщенная ньютоновская модель жидкости не является действительно

вязкоупругой, поэтому она не содержит эффектов памяти и, следовательно, не может предсказать поведение тех же жидкостей в ламинарных потоках.

Указанных недостатков лишены модели, в которых турбулентное течение описывается системой осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса (RANS) для течения вязкоупругих растворов противотурбулентных присадок. Замыкание уравнений RANS происходит в соответствии с выбранной моделью турбулентности (k - ε , k - ω , k - ε - U^2 - f). Макромолекула моделируется в виде конечно растяжимой нелинейно упругой пружины с замыкающими уравнениями Петерлина (FENE-P) [194, 129]. Одной из первых таких моделей стала модель, предложенная в работе [173]. Позднее подобные модели были предложены в работах [162, 179, 180, 182, 196, 199, 200, 201, 202]. Данные модели будут более подробно рассмотрены в разделе 2 настоящей работы.

1.3 Механическая деструкция противотурбулентных присадок под действием напряжений сдвига при течении в потоке растворителя

Деструкция полимерной цепи – фактор, ограничивающий использование противотурбулентных присадок. В общем случае под деструкцией полимеров понимается разрыв химических связей в макромолекуле под действием различных физико-химических факторов. В результате процесса деструкции уменьшается молекулярная масса полимера, степень полимеризации, меняется его строение, а также эксплуатационные свойства.

Согласно определению, приведенному в [121], механическая деструкция полимеров – это снижение молекулярной массы полимеров при механических воздействиях, вызванное разрывами упруго деформированных макромолекул.

Для обозначения механической деструкции присадки зачастую применяется термин «деградация», однако между ними существует разница. Термин «деградация» является общим понятием, характеризующим ухудшение противотурбулентных свойств присадки под воздействием

различных физико-химических факторов, возникающих при эксплуатации, хранении, транспортировке, подготовке к применению, а также по истечению срока годности. Таким образом, в понятие деградации входят [46, 68]:

- термическая деструкция;
- термоокислительная деструкция;
- механическая деструкция;
- химическая деструкция;
- фазовое расслоение полимерного раствора;
- распад ассоциатов полимеров;
- старение полимера и др.

При проектировании магистральных трубопроводов узел ввода присадок располагают по технологической схеме после насосной станции. Связано это с тем, что под воздействием развитых сдвиговых напряжений в рабочих органах центробежных насосов происходит разрыв полимерных цепей с полной утратой присадками противотурбулентных свойств. Кроме того, применение противотурбулентных присадок является целесообразным на коротких участках нефтепроводов поскольку снижение эффективности противотурбулентных присадок наблюдается по длине магистрального трубопровода, что также может быть обусловлено механической деструкцией полимера.

Согласно данным, приведенных в работах [12, 46, 68, 62], механическая деструкция противотурбулентных присадок имеет следующие характерные особенности:

1. При турбулентном течении в трубопроводе жидких углеводородов с добавлением противотурбулентных присадок макромолекулы наиболее подвержены деструкции в пристеночном слое, поскольку в данной области развиты наибольшие сдвиговые напряжения.

2. Молекулы полимеров противотурбулентных присадок устойчивы к механической деструкции под действием сдвиговых напряжений, величина которых ниже определенного критического значения. Величина критического напряжения сдвига зависит от химического строения макромолекул.

3. Механической деструкции наиболее подвержены макромолекулы с большей длиной основной цепи, имеющие большую молекулярную массу.

4. В результате деструкции происходит сужение молекулярно-массового распределения (ММР) полимерного образца, а также снижение максимума кривой ММР и смещение его в сторону меньших значений молекулярных масс.

5. Полимеры разветвленного строения более устойчивы к механической деструкции, чем линейные полимеры.

6. Гидравлическая эффективность противотурбулентных присадок в результате механической деструкции при турбулентном течении снижается до минимальных значений, зачастую отличных от нуля. Учитывая полидисперсность полимерной части присадки, становится возможным сделать вывод о существовании в заданных гидродинамических условиях при определенной концентрации ввода устойчивых к деструкции макромолекул, обладающих молекулярной массой ниже критического значения.

7. Разрыв полимерных цепей под действием сдвиговых нагрузок при турбулентном течении происходит по «слабым» связям. Расположение таких связей обусловлено химическим строением и условиями полимеризации образцов. «Слабые» связи могут находиться в центре цепи, в концевых и боковых группах, статически случайным образом.

8. Наличие окислителей в полимерном растворе приводит к снижению порога наступления механической деструкции противотурбулентных присадок.

9. Противотурбулентные присадки в «плохом» растворителе более склонны к механической деструкции при низких числах Рейнольдса, однако, при высоких числах Рейнольдса более интенсивный разрыв полимерных цепей происходит в «хороших» растворителях.

10. В трубопроводах с меньшим диаметром механическая деструкция противотурбулентных присадок происходит интенсивнее, чем в

трубопроводах с большим диаметром, при равенстве скоростей турбулентного течения растворителя.

Первые исследования деструкции каучука и целлюлозы под действием механических нагрузок приведены в работах [213, 212].

Я.И. Френкель [152] впервые описал процесс механической деструкции и предсказал существование критического градиента скорости, при котором макромолекула стремится разорваться если растягивающая сила становится равной силе связи. При этом, согласно этой теории, молекула разрывается на две равные части, поскольку макромолекула под воздействием механических сил растягивается и наибольшие напряжения возникают в центре полимерной цепи. При этом согласно данной гипотезы концевые участки продолжают находиться в свернутом состоянии. Теория применяется для объяснения деструкции под воздействием ультразвука.

Максимальная сила в центре полностью растянутой полимерной молекулы макромолекулы согласно результатам работы для модели бисер-стержень согласно [152]:

$$f_{max} = \frac{1}{8} \zeta_0 \dot{\epsilon} L_0 \left(\frac{M}{M_0} \right)^2, \quad (1.42)$$

где $\zeta_0 = 6\pi\eta_0\alpha$ – коэффициент трения бусины;

$\dot{\epsilon}$ – скорость деформации растяжения;

L_{mon} – расстояние между бусинами;

M – молекулярная масса макромолекулы;

M_0 – молекулярная масса бусины;

η_0 – динамический коэффициент вязкости растворителя;

α – гидродинамический радиус бусины.

К выводу о том, что вероятность разрыва в центре цепи полимера выше также пришел автор работы [133] при построении математической модели механической деструкции полимерных расплавов.

Авторами работы [126] проводились эксперименты по продавливанию растворов полиизобутилена в о-дихлорбензоле с концентрациями 5, 10, 15% и различными начальными средневязкостными молекулярными массами от $4 \cdot 10^4$ до $2,3 \cdot 10^6$ через капилляр консистометра диаметром 0,2 мм и длиной 0,25 дюйма при постоянной скорости сдвига 65000 с^{-1} . Каждый раствор подвергался 50 продавливаниям через капилляр. Было выявлено, что растворы с концентрацией 5% и молекулярной массой от $6 \cdot 10^5$ до $2,3 \cdot 10^6$ значительно снизили вязкость после 50 циклов продавливания, при этом, чем больше молекулярная масса, тем большее снижение вязкости было зафиксировано. Вязкость растворов полимера с молекулярной массой до $3 \cdot 10^5$ практически не менялась. Аналогичный результат был получен для концентрации 15%. Авторы делают вывод, что снижение вязкости связано с уменьшением молекулярной массы, вызванного разрывом полимерных цепей. Авторы выдвигают и обосновывают гипотезу о том, что разрыв макромолекулы вызван не концентрацией механической или тепловой энергии на определенной химической связи в цепи, а тем, что часть потенциальной энергии запасается макромолекулами, которые обладают вязкоупругими свойствами. Поскольку распределение временно запасенной потенциальной энергии неравномерно, по мнению авторов, существует вероятность, что энергия будет передана некоторым из связей, и эти связи могут подвергнуться разрыву.

Данная гипотеза далее развивается в работе [128]. Автор приводит данные о влиянии скорости сдвига на изменение молекулярной массы растворов полиизобутилена в цетане. Эксперимент проводился на вышеописанной установке. Так, было выявлено что молекулярная масса полиизобутилена в растворе с концентрацией полимера 10% и с начальной молекулярной массой $1,75 \cdot 10^6$ характеристической вязкостью $[\eta]_0 = 2,88 \text{ дл/г}$ под воздействием сдвиговых нагрузок при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью сдвига от $1,89 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ до $6,55 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ снижается примерно на 10-15% соответственно. При этом течение со скоростью сдвига $9,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ не вызывает снижение

молекулярной массы. Автор предлагает оценивать скорость деструкции по аналогии с уравнением Аррениуса, при помощи константы скорости деструкции K :

$$K = A \cdot \exp(-E / aJ), \quad (1.43)$$

где E – энергия разрыва химической связи;

A, a - эмпирические коэффициенты;

J – интенсивность подвода энергии сдвига;

aJ – среднее количество упруго-запасенной энергии.

Деструкция раствора полиизобутилена в смеси керосина и минерального масла с концентрацией полимера 0,25 г/дл в аппарате с вращающимся диском под действием механических напряжений была описана в работе [205]. Авторы приходят к выводу, что молекулярная масса в процессе механической деструкции под действием постоянных скоростей сдвига 1200 с^{-1} снижается от значения $2 \cdot 10^6$ до $1,3 \cdot 10^6$ и далее не меняется со временем. Аналогично при скорости сдвига $1,2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ молекулярная масса снизилась до значения $1,1 \cdot 10^6$. Контроль молекулярной массы осуществлялся вискозиметрическим методом.

В работе [127] растворы полиизобутилена в *n*-гексадекане концентрацией 10%-20% подвергали механической деструкции при развитом турбулентном течении в капилляре. Автор, рассуждая об энергетических затратах, необходимых для разрыва полимерной цепи, выдвигает гипотезу о накоплении части энергии турбулентного течения внутри макромолекул, что в конечном итоге приводит к их разрушению.

Авторы работы [198] проводили исследование механической деструкции при турбулентном течении раствора полиизобутилена в декалине в различных концентрациях через капилляр лабораторного стенда при различных скоростях сдвига. Контроль изменения молекулярной массы до и после деструкции проводился вискозиметрическим методом на вискозиметрах Оствальда и Уббелоде. Авторами установлен факт снижения молекулярной массы образцов полиизобутилена под воздействием сдвиговых нагрузок, превышающих 200 Па. Установлено, что в условиях турбулентного течения

молекулярная масса полимера снижается до определенного предельного значения, ниже которого деструкция прекращается. Кроме того, авторами выявлено, что при одном и том же напряжении сдвига достигнутая конечная молекулярная масса не зависит от начальной молекулярной массы или температуры. Для растворов с более высокой концентрацией полимеров характерно менее выраженное проявление процесса деструкции.

Разбавленные (около 2 %) растворы полистирола с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$ – $6 \cdot 10^6$ в метилэтилкетоне, бензоле и толуоле подвергали капиллярному течению с высокой скоростью сдвига $4 \cdot 10^4$ – $50 \cdot 10^4$ с⁻¹ и исследовали разрыв цепи в работе [124]. Установлено, что в одном и том же растворителе разрыв цепи и понижение молекулярной массы происходят прямо пропорционально скорости сдвига. Полимер в «плохом» маловязком растворителе более подвержен деструкции, чем в «хорошем» высоковязком растворителе.

Исследователи [190] подвергли механической деструкции раствор полиакриламида, имеющего молекулярную массу $5 \cdot 10^6$. Экспериментом установлено, что при частоте вращения рабочего органа перемешивающего аппарата равной 4000 об./мин молекулярная масса, определенная вискозиметрическим методом, достигает значения $3,2 \cdot 10^6$ и далее не зависит от времени перемешивания, а при частоте 7000 об./мин – $2,5 \cdot 10^6$. Авторы делают вывод о механической деструкции полимерных цепей под действием высокоскоростного перемешивания.

Изменение характеристической вязкости растворов полистерена в толуоле (концентрация 0,1 %) под действием сдвигового течения в капиллярах исследовалось в работе [141]. Растворы имели начальную характеристическую вязкость 0,144 – 3,515 дл/г. Применялись два капилляра: 1 – диаметром 0,01 дюйма и длиной 4,44 дюйма ($\tau=80$ Па); 2 – диаметром 0,0067 дюйма и длиной 5,36 дюйма ($\tau=175$ Па). Замеры вязкости проводились после первого и после 20 проходов через капилляр. Для растворов с начальной $[\eta]$ равной 0,666 – 3,515 дл/г во всех случаях снижение характеристической вязкости наблюдалось не более чем на 17%, при чем наиболее интенсивное снижение

возникло после первого прохода раствора через капилляр по сравнению с 20 проходами. Раствор с начальной $[\eta]$ равной 0,144 дл/г не показал снижение характеристической вязкости ни в одном из проведенных экспериментов. Авторы делают вывод о влиянии деструкции на входе в капилляр на общее снижение характеристической вязкости.

В работе [219] исследовали течение раствора полиэтиленоксида в капилляре малого диаметра при $Re=9000$. Контроль молекулярной массы осуществлялся косвенным вискозиметрическим методом. Авторы выявили снижение молекулярной массы в зависимости от количества проходов через капилляр. Авторы выдвинули гипотезу о влиянии диссипации механической энергии в пристеночной области капилляра на деструкцию полимера. Также была введена интегральная функция диссипации механической энергии на стенке трубы:

$$E = \int_0^l \tau_w \dot{\gamma}_w dt, \quad (1.44)$$

где τ_w – касательное напряжение на стенке трубы;

$\dot{\gamma}_w$ – скорость сдвига на стенке трубы.

А также нормализованная молекулярная масса полимерной добавки:

$$M_R = \frac{M_w}{M_w^0}, \quad (1.45)$$

где M_w , M_w^0 – текущая и начальная молекулярная масса противотурбулентной присадки;

Нормализованная молекулярная масса является гиперболической функцией диссипации механической энергии:

$$M_R = \frac{1}{1 + K_1 E}. \quad (1.46)$$

Далее в работе [219] вводится индекс механической деструкции:

$$K_d = \frac{K_1}{[\eta]}. \quad (1.47)$$

Таким образом уравнение (1.46) приводится к форме:

$$M_R = \frac{1}{1 + K_d [\eta] E}, \quad (1.48)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

Анализ уравнения (1.48) свидетельствует, что при $E \rightarrow \infty$ молекулярная масса стремится к нулю $M_R \rightarrow 0$, что противоречит тому, что существует конечная молекулярная масса M_c . Поэтому более корректной формой зависимости молекулярной массы от диссипированной механической энергии является:

$$\frac{M_R - M_R^L}{1 - M_R^L} = \frac{1}{1 + K_d [\eta] E}, \quad (1.49)$$

где $M_R^L = M_w^L / M_w^0$ – нормализованная финальная молекулярная масса.

Параметр K_d имеет размерность энергии на единицу молекулярной массы, и поэтому является мерой энергии, вовлеченной в механическую деструкцию единицы молекулярной массы конкретной полимерной добавки.

Критическая молекулярная масса M_c определялась [122] методом гельпроникающей хроматографии при различных напряжениях сдвига. Эксперименты проводили с водными растворами полиакриамида при различных температурах (40 и 25 °С) и концентрациях (0,2 и 0,7 %). Зависимость M_c от напряжения сдвига τ может быть представлено в виде следующего уравнения:

$$M_c = 3,59 \cdot 10^8 / \tau^{0,41}. \quad (1.50)$$

В работе [209] представлены результаты серии экспериментов по механической деструкции водорастворимых полимеров путем повторных пропусков раствора полимера через лабораторные трубки. Один из экспериментов был направлен на изучение влияния напряжения сдвига на деструкцию полиэтиленоксида. После сравнения результатов опытов по течению полимерного раствора с концентрацией $C=10$ ppm в трубе диаметром 0,39 см и длиной 1,5 м при перепадах давления 100, 200 и 400 кПа, авторы

выявили, что с возрастанием напряжений сдвига снижается противотурбулентная эффективность данного полимера. В работе также отмечено, что при течении с перепадом давления 80 кПа снижение эффективности не наблюдалось. В данной статье не упомянуто о способах контроля молекулярной массы в опытах по изучению деструкции.

Значения средневязкостной молекулярной массы водного раствора полиэтиленоксида с концентрацией 50 ppm, подвергнутого течению в турбореометрической установке дискового типа получены в работе [154]. Эксперимент проводился при частоте вращения 1800 об./мин, диск диаметром 12,7 см. Выявлено снижение средневязкостной молекулярной массы, сопровождающееся падением противотурбулентной эффективности для образцов полимера, имеющих начальную молекулярную массу более $4 \cdot 10^6$. При этом деструкция образца с начальной молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ не была выявлена в условиях эксперимента.

Механическую деструкцию раствора полистирола в хлороформе с концентрацией полимера 50 ppm при турбулентном течении провели авторы [160] в трубе внутренним диаметром 0,7 см и длиной 244 см. Измерение молекулярной массы до и после проведения экспериментов проводилось методом эксклюзионной хроматографии. В первом опыте пик начального молекулярно-массового распределения раствора полистирола был равен $9 \cdot 10^5$. Данный образец подвергался турбулентному течению с перепадом давления $\Delta P = 8,61$ МПа и числом $Re = 7,3 \cdot 10^5$, что соответствовало сдвиговым напряжениям $\tau = 3 \cdot 10^3$ Па. После завершения течения пик молекулярно-массового распределения раствора снизился до $4,5 \cdot 10^5$. Во втором случае аналогичный эксперимент провели с раствором с начальной молекулярной массой $3,84 \cdot 10^6$, который после двух экспериментов по турбулентному течению с перепадом давления 2,12 МПа и 4,05 МПа имел пик молекулярно-массового распределения в обоих случаях $\approx 2 \cdot 10^6$. Данные экспериментов подтверждают выводы [152] о растяжении макромолекул под действием

достаточно высоких сдвиговых нагрузок и разрыве полимерной цепи преимущественно посередине.

В работе [192] проведены экспериментальные исследования турбулентного течения раствора монодисперсного атактического полистерена. На основании полученных данных об изменении молекулярной массы авторами был сделан вывод о том, что при достаточно сильном растяжении макромолекулы происходит разрыв химических связей посередине цепи. Последнее обосновывается тем, что конечная молекулярная масса после завершения механической деструкции под воздействием сдвигового поля, примерно вдвое меньше первоначальной. Механическая деструкция изучалась при скоростях сдвига $1 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$.

Уменьшение противотурбулентной эффективности разбавленных полимерных растворов, сопровождавшееся снижением молекулярной массы, было выявлено в работе [167]. Деструкция растворов полистирена в хлороформе, бензоле и толуоле при числах Re соответственно $2,58 \cdot 10^6$, $1,36 \cdot 10^6$ и $1,47 \cdot 10^6$ изучалась на установке с вращающимся диском. Молекулярная масса измерялась при помощи хроматографа до и после воздействия гидродинамического поля скоростей.

Снижение эффективности полимерных присадок на основе негидролизованного полиакриламида, гидролизованного полиакриламида и полиэтиленоксида при течении с числами Re до $2,0 \cdot 10^5$ в цилиндрической трубе с подключенным насосом было выявлено в работе [143]. Установлено что вид насоса влияет на снижение эффективности присадок: эффективность присадок снижалась интенсивнее при подключении центробежного насоса, чем при подключении дискового. Однако, в работе не проводилось измерение молекулярной массы до и после воздействия турбулентного потока, поэтому невозможно установить факт разрыва полимерных цепей в условиях эксперимента.

В работе [172] проводились эксперименты по деструкции полиизобутилена, растворенного в керосине в аппарате с вращающимся

диск. При помощи эксклюзионного хроматографа, было определено, что молекулярная масса раствора полиизобутилена с концентрацией 100 ppm под действием перемешивания с частотой вращения диска 1800 об./мин изменилась от начального значения $3 \cdot 10^6$ до $1,25 \cdot 10^6$ в течении 30 минут.

В работе [149] исследовалось развитое турбулентное течение раствора полиэтиленоксида вдоль длинной шероховатой пластины со скоростью течения 20 м/с и числом $Re=2,2 \cdot 10^8$. Измерение молекулярной массы проводилось вискозиметрическим способом. Установлено уменьшение молекулярной массы исследуемого образца до некоторого конечного значения, ниже которого деструкция не наблюдалась.

Авторами [223] получено уравнение для максимальной силы растяжения макромолекулы, необходимой для разрыва полимерной цепи:

$$F_{max} = A^{3/2} \frac{\pi \eta^2 Re^2 L^2}{4 \rho d^2 \ln\left(\frac{L}{a}\right)}, \quad (1.51)$$

где $Re = \rho U d / \mu$ – число Рейнольдса;

L – контурная длина макромолекул;

a – диаметр макромолекулы;

U – средняя скорость потока;

d – диаметр трубы;

η – динамический коэффициент вязкости;

ρ – плотность;

A – константа, определяемая из результатов экспериментов.

Молекулярные характеристики негидролизованного и гидролизованного полиакриламида и полиоксиэтилена до и после воздействия сдвигового гидродинамического поля также были исследованы в работе [51] при градиентах скорости $3 \cdot 10^3$ или $6 \cdot 10^3$ с⁻¹. Методами седиментации, светорассеяния и вискозиметрии было установлено, что под воздействием сдвигового поля молекулярная масса полимеров не изменилась. На основе анализа экспериментальных данных об эффективности снижения

гидродинамического сопротивления данными полимерами, авторы сделали вывод о том, что при данных условиях течения, несмотря на снижение эффективности присадок при увеличении скорости сдвига, разрыв макромолекул не происходит. Вероятной причиной частичной потери эффективности, авторы называют образование внутри- и межмолекулярных сшивок, которые ограничивают конформационные преобразования макромолекул, снижая их гибкость. Аналогичные выводы были сделаны в работе [65].

Механическая деструкция полидисперсного полиизобутена и монодисперсного полистирола в нефти различной вязкости в диапазоне концентраций от 0,1% до 1% изучалась с использованием высокосдвигового вискозиметра с концентрическими цилиндрами [239]. Молекулярно-массовые распределения полимеров в растворах измеряли с помощью гелепроникающей хроматографии. В результате проведенных экспериментов было установлено, что деструкция полидисперсных растворов полиизобутена сужает молекулярно-массовое распределение в основном за счет разрушения крупных молекул. Деструкция монодисперсного полистирола расширяет молекулярно-массовое распределение при более низких напряжениях сдвига. При более высоких напряжениях сдвига распределения расширяются не так сильно, но все же шире, чем у исходного полимера. Установлено, что степень механической деструкции обратно пропорциональна концентрации при относительно высокой молекулярной массе и прямо пропорциональна концентрации при меньшей молекулярной массе. Следует отметить, что деструкция в условиях эксперимента была достигнута при напряжениях сдвига в диапазоне 500-10000 Па, поэтому выводы, полученные в данной статье, могут быть лишь ограничено распространены на турбулентное течение полимерных растворов в цилиндрических трубах.

В работе [165] по результатам исследований течения разбавленных водных растворов частично гидролизованного полиакриламида установлено, что в заданных условиях течения существует критическое значение скорости

потока, ниже которого механическая деструкция полимерных цепей не наблюдается. При чем, значение критической скорости тем больше, чем больше диаметр трубы. Для данных эксперимента критическое значение скорости потока составило 3,7 м/с для трубы диаметром 6 дюймов.

Деструкцию полиизобутилена исследовали при числах Re 15000, 30000 и 50000 в растворителях различного качества с концентрацией 100 и 20 ppm в капиллярных трубках с внутренним диаметром 1,54 мм в работе [187]. В качестве «хорошего» растворителя использовали циклогексан, а в качестве «плохого» – толуол. Результаты показали, что противотурбулентная эффективность полиизобутилена увеличивалась с возрастанием числа Рейнольдса до некоторого максимального значения. При превышении этого значения эффективность снижения гидродинамического сопротивления ухудшалась. Путем измерения молекулярно-массового распределения с использованием метода гелепроникающей хроматографии было обнаружено, что в турбулентном течении происходит более интенсивное снижение эффективности полиизобутилена в «плохом» растворителе при низких числах Рейнольдса, тогда как при высоких числах Рейнольдса наблюдается противоположный эффект. Таким образом, термодинамическое качество растворителя может иметь влияние на процесс деструкции полимера. В «плохих» растворителях при турбулентном течении в трубах механическая деструкция полимера возникает при высоких числах Рейнольдса, тогда как в «хороших» растворителях – при более низких. Результаты измерения молекулярно-массового распределения показали, что конечная молекулярная масса при деструкции в «хорошем» растворителе примерно вдвое меньше исходного значения. В «плохих» растворителях такое значения конечной молекулярной массы достигается при более высоких числах Рейнольдса. Такое различие в механизмах дегградации авторы связывают с конформационными преобразованиями полимера.

1.4 Выводы по главе 1

1. Ухудшение противотурбулентных свойств присадок в процессе эксплуатации существенным образом ограничивает их применение. Деградация присадок, приводящая к снижению их эффективности, наблюдается как в насосном оборудовании, так и по длине трубопровода. Несмотря на приверженность многих исследователей к установлению механической деструкции полимерных цепей под действием сдвиговых напряжений главным фактором снижения эффективности противотурбулентных присадок при турбулентном течении, данный вопрос до сих пор является дискуссионным. Равнозначное влияние на ухудшение противотурбулентных свойств присадок могут оказывать конформационные преобразования при течении полимерных растворов, образование межмолекулярных сшивок в макромолекулах, распад ассоциатов, окислительные реакции. Для уточнения природы снижения гидравлической эффективности противотурбулентных присадок, необходимо сформулировать условия проявления факторов, влияющих на механическую деструкцию полимерных цепей.

2. Многие отечественные и зарубежные ученые склонны считать, что вязкоупругие свойства полимеров обуславливают способность противотурбулентных присадок к снижению гидродинамического сопротивления. В связи с этим для математического моделирования турбулентного течения жидких углеводородов с добавлением полимеров в малых концентрациях предложен ряд моделей течения вязкоупругих жидкостей. Однако, несмотря на широкое развитие исследований в этом направлении, современные математические модели нуждаются в аналитическом описании механической деструкции, которая существенным образом влияет на эксплуатационные свойства противотурбулентных присадок.

3. Деграция противотурбулентных присадок, приводящая к снижению их гидравлической эффективности по длине магистрального трубопровода, может стать причиной возникновения отклонений основных параметров транспортировки нефти и нефтепродуктов от нормативных значений. В этих условиях является актуальным усовершенствование методики расчета плановых режимов работы магистрального трубопровода с учетом путевой деграции присадок.

4. Несмотря на широкое практическое применение противотурбулентных присадок при трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов, современные отечественные и зарубежные исследования эффекта Томса находятся на стадии накопления экспериментальных данных. Поэтому в настоящее время является актуальной оценка влияния различных факторов на гидравлическую эффективность противотурбулентных присадок в условиях эксплуатации.

2 АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК

2.1 Обоснование и вывод расчетных соотношений

Для построения математических соотношений, описывающих механическую деструкцию полимерной цепи при турбулентном течении углеводородного растворителя с добавлением противотурбулентной присадки, необходимо сформулировать ряд допущений и ограничений, накладываемых на рассматриваемую модель.

Нефть и нефтепродукты с противотурбулентными присадками являются разбавленными полимерными растворами. В целях исключения из рассмотрения химической деструкции полимерных цепей сделаем допущение, что между макромолекулами, а также между макромолекулами и молекулами растворителя отсутствуют химические взаимодействия.

В начальный момент времени, до приложения сдвиговых нагрузок, изолированная макромолекула имеет конформацию статистического клубка. Рассмотрим линейную полимерную цепь, в которой отсутствуют взаимодействия между сегментами.

Произвольную макромолекулу, изображенную на Рисунке 2.1а, принято заменять простейшей моделью свободно-сочлененной цепи, которая представляется в виде $N-1$ кинетически независимых сегментов Куна [170] (жестких невесомых стержней), которые последовательно соединены N шарнирными сочленениями (бусинами). Данная модель была впервые рассмотрена Крамерсом в работе [169] и называется «цепью Крамерса», а также моделью «ожерелья» или моделью «бусина-стержень» [129] (Рисунок 2.1б). Конформация цепи в произвольный момент времени определяется набором векторов \vec{r}_i , которые сонаправлены с сегментами цепи. Конформация

макромолекул изменяется вследствие теплового движения сегментов цепи, а также под воздействием внешних сил.

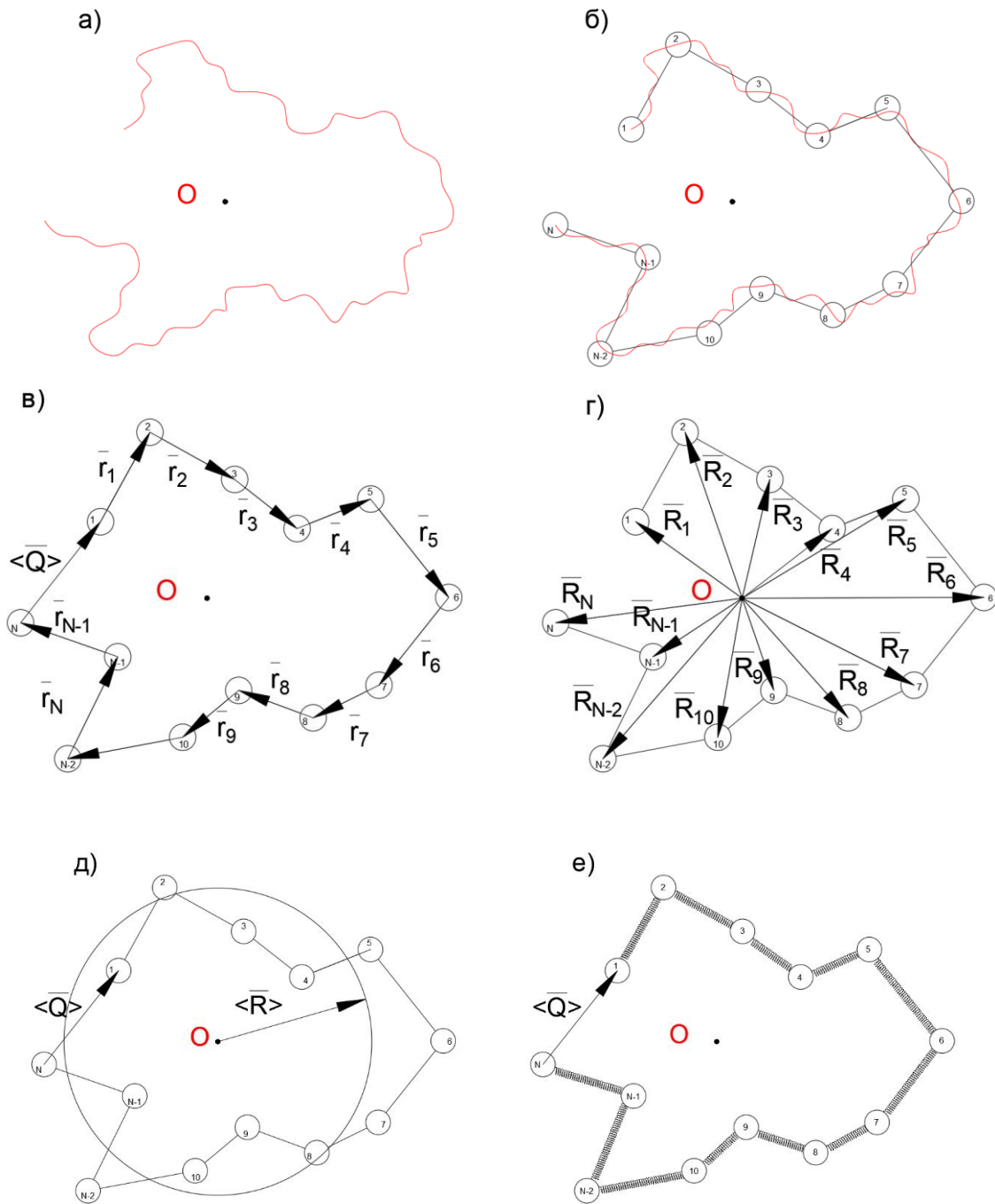


Рисунок 2.1 – Схемы моделей макромолекул линейного полимера

- а) схематическое изображение произвольной макромолекулы;
- б) модель свободно-сочлененной цепи Крамера [169];
- в-д) схемы к определению количественных характеристик конформации макромолекулы;
- е) модель Каргина-Слонимского-Пауза [206, 48].

Количественной характеристикой конформации является вектор $\langle \bar{Q} \rangle$, соединяющий концы полимерной цепи, длина которого равна среднеквадратичному расстоянию между концами цепи:

$$\langle \bar{Q}^2 \rangle = \left\langle \sum_{ij} \bar{r}_i \bar{r}_j \right\rangle. \quad (2.1)$$

Другой характеристикой конформации является средний квадрат радиуса инерции, который определяется по формуле:

$$\langle R^2 \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N \langle R_i^2 \rangle, \quad (2.2)$$

где $\langle R_i^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между i -й бусиной центром масс макромолекулы.

Полимерные растворы обладают вязкоупругими свойствами [129, 21]. Согласно гипотезе, развиваемой в работах [208, 216 и др.] на возникновение явления снижения гидродинамического сопротивления при добавлении полимеров в турбулентный поток растворителя преимущественно влияет способность макромолекул упруго запасать механическую энергию.

Вязкоупругое течение описывается моделью Каргина-Слонимского-Рауза, также называемой моделью «бусина-пружина» [206, 48], схема которой изображена на Рисунке 2.1е. В целях учета упругих свойств в данной модели, сегменты представлены в виде пружин, сила упругости которых описывается законом Гука, трение бусин описывается законом Стокса.

Экспериментально установлено [231, 102], что введение полимера в турбулентный поток ньютоновской жидкости в пристеночной области приводит к более интенсивному проявлению эффекта Томса, чем при введении полимера в ядро турбулентного потока. Данный факт может быть связан с тем, что в пристеночной области в ламинарном подслое при течении в трубопроводе развиваются наибольшие касательные напряжения [4].

Таким образом, для определения условий возникновения механической деструкции полимерной цепи в турбулентном потоке растворителя

целесообразно рассмотреть ламинарное течение в пристеночном слое. При этом необходимо в первом приближении сделать допущение об отсутствии взаимодействия полимерной цепи с мелкомасштабными турбулентными вихрями. Изолированная макромолекула движется в ламинарном потоке со скоростью растворителя.

Рассмотрим модель движения клубка в пристенном слое, предложенную в работе [134] и в дальнейшем развитую в [72]. Как было продемонстрировано на Рисунке 2.1д, конформация макромолекулы в начальный момент времени может быть представлена областью, окруженной сферой с радиусом, равным среднему радиусу инерции клубка. Рассмотрим движение такого вязкоупругого тела под воздействием сдвиговых нагрузок в ламинарном подслое (Рисунок 2.2). Предполагая механическую деструкцию при сдвиге мгновенным процессом, допустим, что разрыв цепи наступает до приобретения макромолекулой полностью конформации, ориентированной вдоль направления течения растворителя.

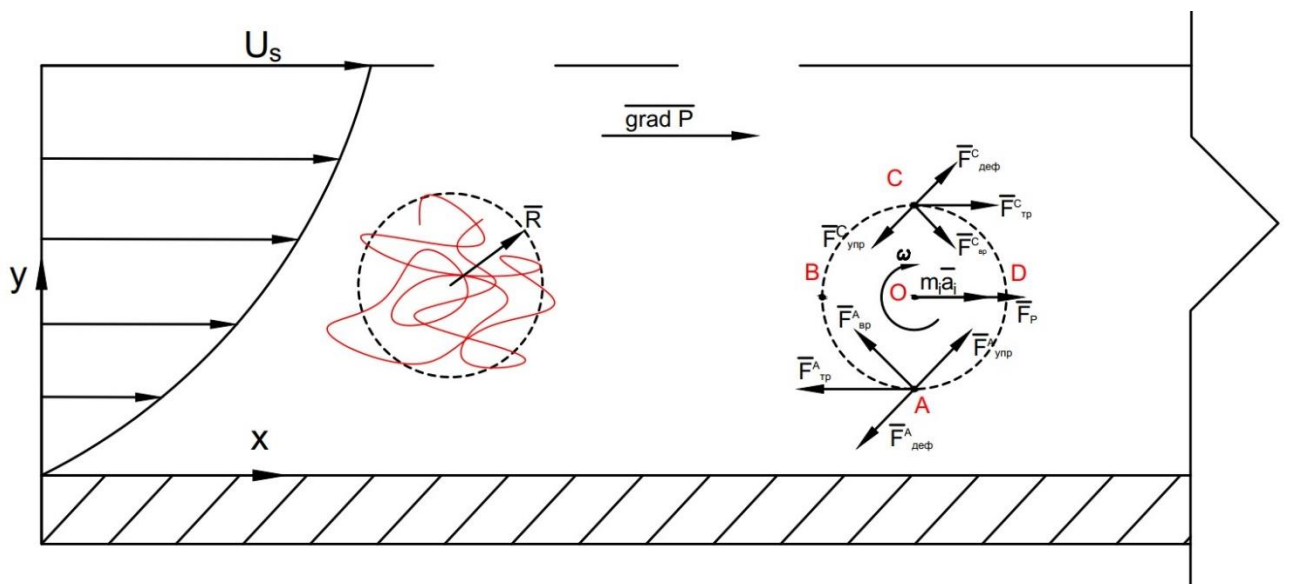


Рисунок 2.2 – Условная схема движения вязкоупругого тела под воздействия сдвиговых нагрузок в пристеночной области

В пристенном слое при течении раствора в точке А на макромолекулу действует сила $F_{тр}$, которую можно разложить на две компоненты:

деформирующую F_{def} и вращающую F_{ep} (Рисунок 2.2). В начальный момент времени F_{def} уравновешена силой упругости $F_{упр}$. Под действием неуравновешенной вращательной силы F_{ep} происходит качение макромолекулы с иммобилизованным растворителем в пристенном слое. При повороте макромолекулы на угол $\pi/2$ сила упругости перестает уравновешивать деформирующую силу, и запасенная упругая энергия передается во внешнюю среду.

Данный процесс описывается при помощи следующих гармонических законов [21]:

$$\tau(t) = \tau_0 \cos \omega \cdot t, \quad (2.3)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega \cdot t - \delta), \quad (2.4)$$

где τ_0 – амплитудное значение касательного напряжения;

γ_0 – амплитудное значение деформации;

δ – значение фазового угла, называемого углом запаздывания или углом механических потерь;

ω – циклическая частота вращения, 1/с;

t – время, с.

Величина γ_0 характеризует деформацию, возникшую при мгновенном задании напряжения τ_0 :

$$\gamma_0 = \frac{\tau_0}{G_0}, \quad (2.5)$$

где G_0 – модуль упругости.

Модуль упругости может быть найден по формуле, Па/м³:

$$G_0 = NkT = \frac{cRT}{M}, \quad (2.6)$$

где N – число цепей в единице объема полимерной системы;

k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – абсолютная температура, К;

c – концентрация полимера в растворе, кг/м³;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль · К;

M – средняя молярная масса полимера, кг/моль.

Найдем работу за цикл вращения в расчете на единицу объема, Дж/м³:

$$A = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \tau(t) d\gamma = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \tau(t) \frac{d\gamma}{dt} dt = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \tau(t) \dot{\gamma} dt = - \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \tau_0 \cos \omega \cdot t [\gamma_0 \omega \sin(\omega \cdot t - \delta)] dt = \quad (2.7)$$

$$= - \frac{\tau_0 \gamma_0}{2} \cos \delta \sin^2 \omega \cdot t \Big|_0^{\frac{2\pi}{\omega}} + \frac{\tau_0 \gamma_0}{2} \sin \delta \left(\omega \cdot t + \frac{1}{2} \sin 2\omega \cdot t \right) \Big|_0^{\frac{2\pi}{\omega}},$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, 1/с.

Первое слагаемое представляет собой энергию, упруго запасаемую в единице объема. За цикл вращения эта энергия равна нулю. Максимальное количество энергии упруго запасается в единице объема за четверть цикла, то есть за $\frac{\pi}{2\omega}$:

$$W_1 = \frac{\tau_0^2}{2G_0} \cos \delta \sin^2 \omega \cdot t \Big|_0^{\frac{\pi}{2\omega}} = \frac{\tau_0^2}{2G_0} \cos \delta = \frac{\tau_0^2}{2G_0^2} G', \quad (2.8)$$

где G' – компонента комплексного модуля упругости, называемая модулем накопления, Па.

Второе слагаемое выражает энергию, переходящую в тепловую энергию (диссипирующуюся) в единице объема. За цикл эта энергия равна:

$$D_1 = \frac{\tau_0^2}{2G_0} \sin \delta \left(\omega \cdot t + \frac{1}{2} \sin 2\omega \cdot t \right) \Big|_0^{\frac{2\pi}{\omega}} = \frac{\pi \tau_0^2}{G_0} \sin \delta = \frac{\pi \tau_0^2}{2G_0^2} G'', \quad (2.9)$$

где G'' – компонента комплексного модуля упругости, называемая модулем потерь, Па.

$$G' = G_0 \sum_{p=1}^n \frac{(\omega \theta_m)^2}{p^4 + (\omega \theta_m)^2}, \quad (2.10)$$

$$G'' = G_0 \sum_{p=1}^n \frac{(\omega \theta_p)^2}{1 + (\omega \theta_p)^2} + \omega \eta_s, \quad (2.11)$$

где θ_m – время релаксации полимера, с;

p – число кинетически независимых сегментов в полимерной цепи;

n – максимальное число кинетически независимых сегментов;

η_s – динамический коэффициент вязкости растворителя, Па·с.

Выражение под знаком суммы представляет собой поправку на релаксационный спектр полимерной системы.

Выведем соотношение для определения числа p кинетически независимых сегментов (сегментов Куна). Длина L_m основной цепи макромолекулы равна:

$$L_m = p \cdot l_c, \quad (2.12)$$

$$L_m = 2b \cdot n \cdot \sin \frac{\varphi}{2}, \quad (2.13)$$

где l_c – длина сегмента;

b – длина одинарной связи между двумя атомами углерода;

$n = \frac{M}{\mu}$ – степень полимеризации;

μ – молярная масса мономера;

φ – валентный угол между двумя атомами углерода основной цепи.

Длина сегмента Куна l_c связана со среднеквадратическим расстоянием $\langle Q^2 \rangle$ между концами макромолекулы соотношением:

$$\langle Q^2 \rangle = p \cdot l_c^2. \quad (2.14)$$

Среднеквадратическое расстояние $\langle Q^2 \rangle$ между концами макромолекулы в соответствии с уравнением Флори-Фокса:

$$\langle Q^2 \rangle^{3/2} = \frac{M[\eta]}{\Phi}, \quad (2.15)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимерного раствора;

Φ – универсальная постоянная Флори, моль⁻¹.

Таким образом, с учетом (2.12-2.15) количество кинетически независимых сегментов в макромолекуле равно:

$$p = \left(\frac{2 \cdot b \cdot M^{2/3} \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \cdot \Phi^{1/3}}{\mu \cdot [\eta]^{1/3}} \right)^2. \quad (2.16)$$

Максимальное время релаксации для модели Каргина-Слонимского-Рауза:

$$\theta_m = 0,608 \frac{(\eta_0 - \eta_s) M}{cRT}, \quad (2.17)$$

где η_0 – динамический коэффициент вязкости раствора, Па·с.

В объеме V_κ макромолекулярного клубка упруго запасается энергия, Дж:

$$W_\kappa = W_1 \cdot V_\kappa = \frac{\tau_0^2}{2G_0^2} G' V_\kappa. \quad (2.18)$$

Объем макромолекулярного клубка для θ -условий равен, м³:

$$V_\kappa = \frac{4}{3} \pi (\langle \bar{R}_\theta^2 \rangle)^{3/2}, \quad (2.19)$$

где $\langle \bar{R}_\theta^2 \rangle$ – средний квадрат радиуса инерции клубка в θ -условиях, м.

Средний квадрат радиуса инерции клубка $\langle \bar{R}_\theta^2 \rangle$ для линейных полимеров связан со среднеквадратичным расстоянием между концами макромолекулы $\langle \bar{Q}_\theta^2 \rangle$ соотношением Дебая:

$$\langle \bar{R}_\theta^2 \rangle = \frac{1}{6} h \langle \bar{Q}_\theta^2 \rangle, \quad (2.20)$$

где $\langle \bar{Q}_\theta^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы в θ -условиях, м.

$\langle \bar{Q}_\theta^2 \rangle$; может быть найдено с помощью уравнения Флори-Фокса для

θ -условий:

$$\langle \bar{Q}_\theta^2 \rangle^{3/2} = \frac{M [\eta]_\theta}{\Phi_0}, \quad (2.21)$$

где $[\eta]_{\theta}$ – характеристическая вязкость полимерного раствора в θ -растворителе м³/кг;

Φ_0 – универсальная постоянная Флори для θ -условий, моль⁻¹.

Универсальная постоянная Флори в первом приближении не зависит от свойств полимерных растворов и для θ -условий равна $\Phi_0 \approx 2,84 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Объединяя формулы (2.19), (2.20) и (2.21), получим выражение для V_{κ} в θ -условиях:

$$V_{\kappa} = \frac{4\pi}{3(\sqrt{6})^3} \frac{M[\eta]_{\theta}}{\Phi_0} = 0,28 \frac{M[\eta]_{\theta}}{\Phi_0}. \quad (2.22)$$

Объем клубка в реальных условиях:

$$V_{\kappa} = \alpha^3 V_{\kappa}, \quad (2.23)$$

где α – коэффициент набухания, равный:

$$\alpha = \frac{\langle Q^2 \rangle}{\langle Q_{\theta}^2 \rangle}, \quad (2.24)$$

где $\langle Q^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы в реальных условиях, м.

Справедливо также соотношение:

$$[\eta] = \alpha^3 [\eta]_{\theta}. \quad (2.25)$$

Выражение (2.22) с учетом (2.23), (2.24) и (2.25) может быть переписано для реальных условий следующим образом:

$$V_{\kappa} = 0,28 \frac{M\alpha^3 [\eta]_{\theta}}{\Phi} = 0,28 \frac{M[\eta]}{\Phi} \approx \frac{M[\eta]}{N_A}. \quad (2.26)$$

Характеристическая вязкость для реальных условий $[\eta]$ в зависимости от молекулярной массы M_m может быть найдена при помощи уравнения Марка-Хаувинка-Куна:

$$[\eta] = KM_m^a, \quad (2.27)$$

где K и a – эмпирические коэффициенты, индивидуальные для каждой пары «полимер-растворитель».

Значения коэффициентов уравнения Марка-Хаувинка-Куна для некоторых полимерных растворов приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Коэффициенты уравнения Марка-Хаувинка-Куна для некоторых пар «полимер-растворитель» [1, 31]

Полимер	Растворитель	K , дл/г	a
Полиакриламид	Вода	0,0000631	0,8
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	0,000177	0,75
Полибутадиен	Толуол	0,000364	0,714
Полибутадиен	Хлороформ	0,000428	0,712
Полиизопрен	Толуол	0,000250	0,667
Полиизопрен	Бензол	0,00095	0,52
Полиизобутилен	Толуол	0,0004	0,6
Полиизобутилен	Бензол	0,00061	0,56
Полиизобутилен	Нефть	0,0000442	0,558
Полиметилметакрилат	Бензол	0,00094	0,76
Полипропилен	Декалин	0,000158	0,77
Полистерен	Хлороформ	0,000049	0,794

С учетом (2.26) выражение (2.18) примет вид:

$$W_k = \frac{\tau_0^2}{2G_0^2} G' V_k = \frac{\tau_0^2 M^2 [\eta]}{2cRT N_A} \sum_{p=1}^n \frac{(\omega \theta_m)^2}{p^4 + (\omega \theta_m)^2}. \quad (2.28)$$

В одном моле связей между кинетически независимыми сегментами макромолекул запасается количество энергии, Дж/моль:

$$W = \frac{\tau_0^2 M^2 [\eta]}{2cpRT} \sum_{p=1}^n \frac{(\omega \theta_m)^2}{p^4 + (\omega \theta_m)^2}. \quad (2.29)$$

Результаты работ [152, 133, 160], в которых был сделан вывод о разрыве макромолекул в центре цепей, свидетельствуют о том, что деструкция под действием сдвиговых нагрузок при течении не является статистически случайным процессом и происходит по радикально-цепному механизму.

Первым этапом данного процесса является инициирование – образование активных центров деструкции, разрыв цепи по слабым связям, с образованием свободных радикалов. Такие связи могут находиться в зависимости от строения макромолекулы, а также от способа синтеза полимера, как в концевых и боковых группах, так и посередине цепи [7].

В результате механического воздействия возникают высоко- или низкомолекулярные радикалы, которые после образования могут вступать в реакции замещения, присоединения, распада и гибели (рекомбинация или диспропорционирование). Высокая химическая активность – характерная особенность первичных макрорадикалов.

В работах [5, 6] показано, что на начальной стадии деструкции, при распаде «слабых» связей энергия активации механического разрушения численно совпадает с энергией активации термодеструкции, то есть с энергией разрыва связей. Данный факт позволяет сделать предположение о том, что в основе механической и термической деструкции лежат одни и те же принципы. В случае термодеструкции инициирование разрыва слабых связей происходит при превышении внутренней энергии полимерной цепи энергии разрыва химической связи, вызванном увеличением температуры. При механической деструкции изменение внутренней энергии является следствием упругих свойств макромолекул. Таким образом, становится возможным сделать вывод о том, что разрыв главной цепи полимера происходит при превышении энергии, упруго запасаемой макромолекулой, энергии разрыва «слабых» химических связей.

Энергия разрыва химических связей является табличной величиной и для большинства связей определена [39]. Так, для одинарной связи С-С – $E_{c-c} = 345 \text{ кДж/моль}$. Однако энергия разрыва «слабых» связей E_0 численно ниже энергии разрыва изолированной химической связи. На прочность связей С-С влияет химическое строение полимера, особенности полимеризации, наличие реагентов-окислителей в растворителе. В работах [5, 10] показано существование трех уровней энергии активации разрушения карбоцепных

полимеров. В соответствии с результатами исследований, проведенных авторами, наиболее «слабые» связи в макромолекулах подвержены разрыву уже под воздействием внешней механической энергии 120–140 кДж/моль. Второй уровень прочности связи С-С составил 220–230 кДж/моль. Наиболее прочные карбоцепные связи претерпевают разрыв при 310–345 кДж/моль.

Таким образом, становится возможным сформулировать уравнение, описывающее условие, при котором начнется процесс необратимого разрушения полимерных молекул.

Условие начала механической деструкции [30]:

$$W = \frac{\tau_0^2 M^2 [\eta]}{2pcRT} \sum_{p=1}^n \frac{(\omega\theta_m)^2}{p^4 + (\omega\theta_m)^2} \geq E_0. \quad (2.30)$$

Данное условие является аналитическим описанием механической деструкции противотурбулентных присадок, которое учитывает как характеристики внешнего воздействия (τ_0, T) , так и молярную массу M и концентрацию полимера, а также качество растворителя $([\eta])$. Выражение под знаком суммы учитывает проявление релаксационных свойств полимера. Уравнение (2.30) согласуется с данными экспериментов о том, что механической деструкции при течении полимерного раствора в большей степени подвержены макромолекулы с высокой молекулярной массой [126, 141, 154], при большей характеристической вязкости [124, 187, 68], в меньшей концентрации [68], под действием высоких напряжений сдвига [124, 141, 205, 209] и при меньшей температуре [5, 6].

В работе [73] на основании анализа экспериментальных данных, полученных на разных турбореметрических установках, показано, что при турбулентном течении с одинаковыми числами Рейнольдса в трубах с различными диаметрами гидравлическая эффективность присадок различна. Данный факт свидетельствует о том, что число Рейнольдса не является надежным критерием для оценки гидравлической эффективности противотурбулентных присадок. Однако, аналогичный эксперимент,

проведенный при равенстве касательных напряжений, продемонстрировал совпадение кривых гидравлической эффективности присадок при турбулентном течении в трубах разного диаметра.

Таким образом, касательные напряжения трения являются более значимым фактором оценки гидродинамических условий возникновения механической деструкции присадок, а число Рейнольдса – лишь сопутствующим. Взаимосвязь касательных напряжений трения и чисел Рейнольдса описывается формулами [27]:

– для зоны «гладких» труб:

$$\tau = \frac{\text{Re}^{1,75}}{c_{ГТ}},$$

$$c_{ГТ} = \frac{25,2}{\rho} \cdot \left(\frac{d}{\nu}\right)^2;$$
(2.31)

– – для зоны смешанного трения:

$$\tau = \left[\frac{68}{\text{Re}} + \frac{k}{d} \right]^{0,25} \frac{\text{Re}^2}{c_{СТ}},$$

$$c_{СТ} = \frac{72,7}{\rho} \cdot \left(\frac{d}{\nu}\right)^2,$$
(2.32)

где d – внутренний диаметр трубопровода;

k – эквивалентная шероховатость стенки трубы.

Для демонстрации применения условия (2.30) в качестве исходных данных воспользуемся результатами опытно-промышленных испытаний полимерной добавки «ВИОЛ» на магистральном нефтепроводе «Александровское-Анжеро-Судженск». Согласно данным, приведённым в работах [12, 29, 72], на участке нефтепровода диаметром $D = 1220$ мм, протяженностью $l = 69$ км, в пункте «Семилужки» между НПС «Орловка» и НПС «Анжерская» (разность геодезических отметок $\Delta Z \approx 50$ м) был осуществлен ввод противотурбулентной присадки в концентрации $c = 0,04$ кг/м³. Присадка представляла собой раствор полигексена в гептане (молярная масса – $M = 3 \cdot 10^3$ кг/моль, характеристическая вязкость

$[\eta] = 0,6 \text{ м}^3/\text{кг}$). Транспортируемая нефть имела характеристики: динамический коэффициент вязкости $\eta_s = 4,896 \cdot 10^{-3} 5,92 \text{ Па}\cdot\text{с}$, плотность $\rho = 827,1 \text{ кг}/\text{м}^3$. Давления через 12 ч после ввода присадки: в начале участка – $P_{нач} = 1,47 \text{ МПа}$, в конце – $P_{кон} = 0,44 \text{ МПа}$. Температура принята постоянной, равной $T = 25^\circ\text{C}$. Эффективность ПТП составила $DR = 21\%$.

Касательные напряжения равны по формуле:

$$\tau_0 = \frac{\Delta P_\tau D}{4l} = \frac{6,13 \cdot 10^5 \cdot 1,2}{4 \cdot 69 \cdot 10^3} \approx 2,7 \text{ Па}, \quad (2.33)$$

где ΔP_τ – потери давления на трение:

$$\Delta P_\tau = \Delta P - \rho g \Delta Z = (1,47 - 0,44) \cdot 10^6 - 827,1 \cdot 9,81 \cdot 50 = 6,28 \cdot 10^5 \text{ Па}; \quad (2.34)$$

$\Delta P = P_{нач} - P_{кон}$ – перепад давления между начальной и конечной точкой рассматриваемого участка.

Максимальное время релаксации по формуле (2.17):

$$\begin{aligned} \theta_m &= 0,608 \frac{(\eta_0 - \eta_s) M}{cRT} = 0,608 \frac{[\eta] M \eta_s}{RT} \\ &= 0,608 \frac{0,6 \cdot 3 \cdot 10^3 \cdot 4,896 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298,15} \approx 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ с}. \end{aligned}$$

Частоту вращения клубка, численно равную скорости сдвига при течении растворителя, найдем по закону Ньютона:

$$\omega = \dot{\gamma} = \frac{\tau_0}{\eta_s} = \frac{2,77}{4,896 \cdot 10^{-3}} \approx 567 \frac{1}{\text{с}}, \quad (2.35)$$

$$\sum_{p=1}^n \frac{(\omega \theta_m)^2}{p^4 + (\omega \theta_m)^2} \approx \sum_{p=1}^{2341} \frac{(567 \cdot 2,16 \cdot 10^{-3})^2}{2341^4 + (567 \cdot 2,16 \cdot 10^{-3})^2} \approx 0,583. \quad (2.36)$$

Число независимых кинетических сегментов:

$$p = \left(\frac{2 \cdot b \cdot M^{2/3} \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \cdot \Phi^{1/3}}{\mu \cdot [\eta]^{1/3}} \right)^2 =$$

$$= \left(\frac{2 \cdot 1,54 \cdot 10^{-10} \cdot (5,8 \cdot 10^3)^{2/3} \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \cdot (2,84 \cdot 10^{23})^{1/3}}{0,0842 \cdot (0,6)^{1/3}} \right)^2 \approx 2341.$$

Выражение под знаком суммы равно в формуле (2.30):

$$\sum_{p=1}^n \frac{(\omega\theta_m)^2}{p^4 + (\omega\theta_m)^2} \approx \sum_{p=1}^{2341} \frac{(567 \cdot 2,16 \cdot 10^{-3})^2}{2341^4 + (567 \cdot 2,16 \cdot 10^{-3})^2} \approx 0,583.$$

Энергия, запасаемая в одном моле раствора полимерными клубками в соответствии с формулой (2.29):

$$W = \frac{\tau_0^2 M^2 [\eta]}{2pcRT} \sum_{p=1}^n \frac{(\omega\theta_m)^2}{p^4 + (\omega\theta_m)^2} =$$

$$= \frac{2,77^2 \cdot (3 \cdot 10^3)^2 \cdot 0,6}{2 \cdot 2341 \cdot 0,4 \cdot 8,314 \cdot 298,15} \cdot 0,583 \approx 60 \text{ Дж/моль.}$$

Полученное значение упруго запасаемой энергии в связях между сегментами значительно ниже энергии разрыва «слабых» химических связей $E_0 \approx 120 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, было проиллюстрировано, что механическая деструкция полимера не была достигнута при транспортировке нефти, обработанной присадкой «ВИОЛ», по рассматриваемому участку магистрального нефтепровода «Александровское-Анжеро-Судженск». Поскольку, опытно-промышленными испытаниями было установлено, что эффективность присадки спустя 12 ч после ввода составляла 21%, можно сделать вывод об отсутствии разрушения полимера и о соответствии полученного соотношения (2.30) экспериментальным данным для рассматриваемого примера.

Рассмотрим течение в рабочем колесе магистрального насоса. Средние касательные напряжения дискового трения, согласно формуле, приведенной в работе [56]:

$$\tau_0 = \frac{C_f}{4 \cdot \pi} \cdot \rho \cdot R^2 \cdot \omega^2, \quad (2.37)$$

где C_f – коэффициент дискового трения;

ρ – плотность жидкости;

R – радиус рабочего колеса насоса;

ω – циклическая частота вращения рабочего колеса насоса:

$$\omega = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{60}; \quad (2.38)$$

n – частота вращения вала насоса.

Число Рейнольдса дискового трения:

$$\text{Re}_\delta = \frac{\omega \cdot R^2}{\nu}, \quad (2.39)$$

где ν – кинематический коэффициент вязкости жидкости.

Относительный осевой зазор:

$$K_s = \frac{b_2}{R}, \quad (2.40)$$

где b_2 – ширина выходного отверстия рабочего колеса.

Коэффициент C_f дискового трения определяется в зависимости от числа Re_δ и относительного осевого зазора в соответствии с Таблицей 2.2.

Таблица 2.2 – Коэффициент дискового трения при различных числах Рейнольдса [56]

Re_δ	C_f
$\text{Re}_\delta < 10000$	$C_f = 2\pi \cdot (K_s \cdot \text{Re}_\delta)^{-1}$
$10000 < \text{Re}_\delta < 200000$	$C_f = 4 \cdot K_s^{0,1} \cdot \text{Re}_\delta^{-0,5}$
$\text{Re}_\delta > 200000$	$C_f = 2 \cdot (K_s)^{1/10} \cdot \sqrt[5]{\text{Re}_\delta}$

Окружная и радиальная составляющие касательных напряжений трения для течения в рабочем колесе по формулам, приведенным в [97, 120]:

$$\tau_{\text{окр}} = 0,01256 \cdot \rho \cdot (R \cdot \omega)^{1,75} \cdot \left(\frac{V}{R}\right)^{0,25}, \quad (2.41)$$

$$\tau_r = 0,01256 \cdot \rho \cdot V_r^{1,75} \cdot \left(\frac{V}{R}\right)^{0,25}, \quad (2.42)$$

где V_r – радиальная составляющая скорости течения жидкости в рабочем колесе насоса [56]:

$$V_r = \frac{Q}{\pi \cdot D_2 \cdot b_2}, \quad (2.43)$$

где Q – подача насоса, м³/с;

D_2 – диаметр рабочего колеса.

Проведем расчет касательных напряжений при течении в рабочем колесе по формулам (2.37), (2.41), (2.42) для различных насосов марки НМ. Характеристики насосов и габаритные размеры рабочих колес примем в соответствии с данными, приведенными в работе [56]. Результаты расчетов приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты расчета касательных напряжений трения при течении в рабочих колесах центробежных насосов марки НМ

Марка насоса	Q , м ³ /ч	H , м	n , об/мин	ω , рад/с	D_2 , м	b_2 , мм	Re_δ	K_s	C_f	τ_0 , Па	τ_r , Па	$\tau_{окр}$, Па
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
НМ 2500-230	2500	230	2980	312	0,43	72,4	2436689	0,168	0,0045	1373	24	1216
НМ 5000-210	3500	215	3000	314	0,43	140	2453043	0,326	0,0048	1484	14	1230
	5000	210	3000	314	0,45	140	2686539	0,311	0,0047	1588	23	1318
НМ 7000-210	7000	210	3000	314	0,47	98	2868627	0,211	0,0045	1610	73	1384

Как видно из Таблицы 2.3 значения τ_0 и $\tau_{окр}$ превышают 1 кПа. При таких значениях касательных напряжений связями между сегментами макромолекул рассматриваемой присадки должно упруго запасаться более 10^5 кДж/моль энергии. Однако, данное значение на несколько порядков превышает энергию разрыва «слабых» химических связей, что, в соответствии с уравнением (2.30), приводит к механической деструкции присадки. Таким образом, достигнута согласованность с многочисленными экспериментальными данными об утрате

отсутствии проявления эффекта Томса после прохождения присадок через магистральные насосы.

Тем не менее, несмотря на указанные достоинства полученного условия возникновения механической деструкции цепи полимера в пристеночной области в турбулентном потоке, модели [48, 72, 134, 206], лежащие в основе уравнения (2.30), имеют ряд ограничений по применению. Для получения полной картины о возникновении механической деструкции при турбулентном течении полимерных растворов необходимо учитывать вероятный разрыв макромолекул под действием турбулентных вихрей. Кроме того, определенный вклад в деструкцию вносят конформационные преобразования макромолекулы: ее растяжение под действием сдвиговых напряжений и ориентация в пространстве. Поэтому целесообразно рассмотреть альтернативные модели турбулентного течения разбавленных вязкоупругих полимерных растворов.

2.2 Анализ математических моделей турбулентного течения вязкоупругих жидкостей

В целях разработки уравнения для условия возникновения механической деструкции противотурбулентных присадок, с учетом влияния турбулентных пульсаций и изменения конформации макромолекул, рассмотрим модели предложенные в работах [196, 174, 199, 200, 202, 182, 179, 180, 162]. Данные модели основаны на решении системы осреднённых по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса (RANS) для турбулентного течения вязкоупругого разбавленного полимерного раствора. Изменение конформации макромолекул под воздействием касательных напряжений трения при турбулентном течении описывается дифференциальным уравнением модели конечно растяжимой нелинейно упругой пружины с замыканием Петерлина (FENE-P) [129, 194].

На основании данных прямого численного моделирования в работе [196] предложена модель турбулентного течения вязкоупругой жидкости. Согласно этой модели, замыкание уравнений Рейнольдса осуществляется с помощью двухпараметрической дифференциальной модели турбулентности k - ε , модифицированной для турбулентного течения вязкоупругой жидкости в соответствии с моделью FENE-P. Результаты расчетов, полученные по предложенным уравнениям, согласовывались с результатами прямого численного моделирования при режимах течения полимерного раствора с величиной снижения гидродинамического сопротивления менее 20 %, что значительно ограничивает её применение. Кроме того, модель продемонстрировала увеличение турбулентной кинетической энергии по мере увеличения вязкоупругих свойств полимеров, что противоречило данным, приведенным в статье [174].

В работах [199, 200] предложена модификация для модели [196], которая заключается во введении дополнительной демпфирующей функции, отражающей зависимость турбулентной кинетической энергии от вязкоупругих свойств полимерного раствора. Модификация, предложенная в работе [199] расширила границы применимости модели [196] для течений с добавлением полимерных добавок с эффективностью снижения гидродинамического сопротивления до 40%, однако, при значениях эффективности свыше 40% модель давала ложные результаты. Данный недостаток был частично устранен в работах [200, 202], в которых была предложена модифицированная демпфирующая функция. Наконец, модификация, предложенная в работе [182], позволяет расширить применение модели для всех течений разбавленных вязкоупругих полимерных растворов с эффектом снижения гидродинамического сопротивления. Данная модель показала согласованность с многочисленными результатами прямого численного моделирования других авторов.

Применяя аналогичные [199] замыкающие уравнения, в целях устранения недостатка, характерного для всех k - ε моделей, а именно,

необходимости введения демпфирующих функций для моделирования течений в пристеночной области, авторы работы [201] переходят к модели $k-\omega$, вводят транспортные уравнения для перехода из зоны осредненного потока в пристеночную зону, на основании модели турбулентности, предложенной в работе [132].

Авторы [162] модифицируют для течения вязкоупругих жидкостей модель турбулентности $k-\varepsilon-\nu^2-f$, предложенную для вязких сред в работе [147]. Дальнейшее развитие данная модель получила в работах [179, 180].

Рассмотрим особенности моделирования турбулентных течений ньютоновских несжимаемых жидкостей методом нахождения частных решений системы уравнений Навье-Стокса путем осреднения по Рейнольдсу [191, 214, 203]. Суть осреднения по Рейнольдсу заключается в том, что переменные в уравнении Навье-Стокса заменяются суммой двух составляющих – осредненной по времени и пульсационной. Система осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса, для несжимаемой ньютоновской жидкости состоит из уравнения неразрывности и уравнения движения:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{U}_i}{dx_i} = 0; \\ \rho\bar{U}_j \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} = \rho\bar{b}_i - \rho \frac{\partial}{\partial x_j} \bar{p} \delta_{ji} + \eta \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{\rho u_i u_j}, \end{cases} \quad (2.44)$$

где U_i – вектор скорости течения;

p – давление;

η – динамический коэффициент вязкости;

$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, i = j; \\ 0, i \neq j. \end{cases}$ – дельта Кронекера;

\bar{b}_i – векторное поле внешних массовых сил;

ρ – плотность жидкости;

$\left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right)$ – тензор скорости деформации.

Величина $\tau_{Tij} = -\overline{u_i u_j}$ называется тензором пульсационных (турбулентных) напряжений [96]. Таким образом, турбулентное течение несжимаемой ньютоновской жидкости под действием поля скоростей зависит от массовых сил, сил давления, касательных напряжений и кажущихся турбулентных напряжений. Система уравнений Рейнольдса является незамкнутой, поскольку число неизвестных превышает число уравнений в системе. Чтобы осуществить замыкание системы необходимо определить компоненты тензора пульсационных напряжений.

В работе [131] Буссинеск выдвинул гипотезу о том, что тензор пульсационных напряжений взаимосвязан с тензором осредненным деформаций и кинетической энергией пульсаций. Кроме того, Буссинеск ввел новое понятие динамического коэффициента турбулентной вязкости. Для несжимаемой ньютоновской жидкости:

$$\overline{\rho u_i u_j} = \eta_T \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \rho k, \quad (2.45)$$

где η_T – динамический коэффициент турбулентной вязкости;

$k = \frac{1}{2} \overline{u_i u_i}$ – кинетическая энергия пульсаций.

С учетом (2.45), система уравнений (2.44) преобразуется к:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{U}_i}{dx_i} = 0; \\ \rho \bar{U}_j \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} = \rho \bar{b}_i - \rho \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} \bar{p} \delta_{ji} + \frac{\partial}{\partial X_j} (\eta + \eta_T) \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right). \end{cases} \quad (2.46)$$

Гипотеза Буссинеска решает проблему замыкания уравнений Рейнольдса путем определения одной величины – динамического коэффициента турбулентной вязкости, вместо всех компонент тензора турбулентных напряжений. Впоследствии различными учеными было

предложено множество гипотез и моделей турбулентности, основанных именно на гипотезе Буссинеска.

В работе [197] Прандтль выдвинул гипотезу о пути турбулентного смешения. Суть гипотезы заключается в том, что для турбулентных потоков, реализуемых в пространстве, ограниченном стенкой, турбулентная вязкость должна изменяться с изменением расстояния по направлению от стенки. Он предположил, что, по аналогии с молекулярным обменом, во время турбулентного обмена некоторый выделенный объем сплошной среды, покидая произвольный слой, расположенный на определенном расстоянии от данного слоя, сохраняет свой средний импульс до тех пор, пока не достигнет заданного слоя, и далее смешивается с окружающей жидкостью, придавая ей всю разницу в количестве движения. В простейшей модели потока, ограниченного стенкой, динамический коэффициент турбулентной вязкости определяется уравнением:

$$\eta_T = \rho \left| \frac{\partial U}{\partial Y} \right| l_{mix}^2, \quad (2.47)$$

где $\frac{\partial \vec{u}}{\partial Y}$ – частная производная вектора продольной скорости \vec{u} по направлению нормали к стенке Y ;

l_{mix} – длина пути смешения.

В работе [166] Карманом предложено уравнение для определения динамического коэффициента турбулентной вязкости:

$$\eta_T = -\rho \kappa^2 \frac{(dU / dy)^3}{(dU^2 / dy^2)^2}, \quad (2.48)$$

где κ – константа Кармана.

Длина пути смешения пропорциональна расстоянию от стенки с коэффициентом пропорциональности – константой Кармана:

$$l_{mix} = \kappa y. \quad (2.49)$$

Кроме того, Карман сформулировал универсальный логарифмический закон распределения скоростей, согласно которому средняя скорость

турбулентного потока в определенной точке пропорциональна логарифму расстояния от этой точки до стенки или границы области жидкости:

$$u^+ = \frac{1}{\kappa} \ln y^+ + C^+, \quad (2.50)$$

где u^+ – безразмерная величина средней скорости в пристеночной области, равная отношению средней скорости потока, как функции расстояния от стенки y , к динамической скорости трения:

$$u^+ = \frac{u(y)}{u_\tau}; \quad (2.51)$$

y^+ – безразмерная координата стенки, выраженная уравнением:

$$y^+ = \frac{yu_\tau}{\nu}; \quad (2.52)$$

C^+ – эмпирическая константа, приблизительно равная 5,0;

u_τ – динамическая скорость, равная:

$$u_\tau = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}}; \quad (2.53)$$

ν – кинематический коэффициент вязкости.

В дальнейшем, авторы работы [137] экспериментально определили приближенные значения констант в логарифмическом законе стенки: $\kappa \cong 0,41$; $C^+ \cong 5,0$.

В целях учета поглощения турбулентных пульсаций вблизи твердой стенки Ван-Дристом в работе [222] предложена модификация уравнения Прандтля, основанная на введении дополнительного демпфирующего множителя D :

$$\eta_\tau = \rho(\kappa y)^2 D \left| \frac{\partial U}{\partial Y} \right| = \rho(\kappa y)^2 D^2 \left| \frac{\partial U}{\partial Y} \right|, \quad (2.54)$$

где D определяется по формуле:

$$D = \left(1 - \exp(-y^+ / A_0^+) \right)^2; \quad (2.55)$$

A_0^+ – эмпирическая константа, приблизительно равная 26,0.

В рамках исследования течений разбавленных вязкоупругих растворов полимеров особый интерес представляет применение моделей турбулентности с двумя дифференциальными уравнениями. Основным требованием к модели является обеспечение достаточной точности вычислений как в области турбулентного ядра, так и в области пограничного слоя. Таким свойством обладают модели группы $k-\varepsilon$, а также модели $k-\omega$.

Основоположителем дифференциальных моделей турбулентности и, в частности, группы моделей $k-\omega$ стал советский математик А.Н. Колмогоров. В работах [53-55] на основании представлений Тэйлора и Ричардсона [217] о турбулентном движении он сформулировал следующую картину турбулентности: турбулентные пульсации имеют различный масштаб – от наибольших, имеющих масштаб длины турбулентного перемешивания l_{mix} , до мельчайших пульсаций, соизмеримых с масштабом вязкости. В турбулентном потоке происходит передача кинетической энергии от осредненного потока к наиболее крупномасштабным вихрям и далее от них к пульсациям меньшего размера. Диссипация энергии и ее превращение в тепловую энергию происходит при наименьшем масштабе пульсаций. Таким образом, А.Н. Колмогоров существенно развил каскадную теорию турбулентности, отмечая, что влияние среднего потока на ориентацию турбулентных пульсаций снижается при переходе от крупномасштабной к мелкомасштабной турбулентности. Зависимость мелкомасштабной турбулентности от осредненного потока выражается через кинетическую энергию турбулентности и энергию диссипации. В работе [55] на основании описанных гипотез сформулировано уравнение для скорости диссипации:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + U_j \frac{\partial \omega}{\partial x_j} = -\beta \omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\sigma \nu_T \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right]. \quad (2.56)$$

Одна из современных формулировок модели $k-\omega$ получена в работах [235, 236]. В данной модели не требуется применение дополнительных функций, описывающих пристеночное течение.

Модели группы k - ε состоят из двух дифференциальных уравнений: первое выражает изменение турбулентной кинетической энергии k , второе – изменение удельной диссипации ε . Стандартная модель k - ε предложена в работе [164].

Кинематический коэффициент турбулентной вязкости:

$$v_T = C_\mu k^2 / \varepsilon. \quad (2.57)$$

Уравнение для турбулентной кинетической энергии в стандартной модели k - ε

$$\frac{\partial k}{\partial t} + U_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \tau_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(v + \frac{v_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right]. \quad (2.58)$$

Удельная диссипация турбулентной энергии:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + U_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \tau_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(v + \frac{v_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right]. \quad (2.59)$$

Коэффициенты замыкания данной модели:

$$C_{\varepsilon 1} = 1,55; C_{\varepsilon 2} = 1,92; C_\mu = 0,09; \sigma_k = 1,0; \sigma_\varepsilon = 1,3. \quad (2.60)$$

В представленном виде данная модель предназначена для расчета течений с высокими числами Рейнольдса и не может быть использована в условиях течений в области пограничного слоя в непосредственной близости к стенке.

Для учета различных особенностей турбулентного течения, в том числе пристеночного течения, в зависимости от поставленных задач, в стандартную модель k - ε вводятся различные дополнительные демпфирующие функции и уточняются коэффициенты замыкания. Система дифференциальных уравнений с учетом демпфирующих функций имеет вид:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + U_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \tau_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(v + \frac{v_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right], \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + U_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} f_1 \frac{\varepsilon}{k} \tau_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - C_{\varepsilon 2} f_2 \frac{\varepsilon^2}{k} + E + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(v + \frac{v_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right], \quad (2.62)$$

где кинематический коэффициент турбулентной вязкости ν_T выражается формулой:

$$\nu_T = C_\mu f_\mu k^2 / \varepsilon; \quad (2.63)$$

E, f_1, f_2, f_μ – демпфирующие функции.

2.3 Условие механической деструкции для конечно-растяжимой нелинейно упругой модели полимерной цепи

Рассмотрим модель полимерной цепи, состоящую из N шариков, соединенных $(N - 1)$ несгибаемыми пружинами. Каждые два соседних шарика, соединенных между собой пружиной, в отдельности представляют собой модель гибкой «гантели». Рассмотрим m -й шарик (Рисунок 2.3), соединенный пружинами с шариками $(m - 1)$ и $(m + 1)$. Ориентация отдельной «гантели» в пространстве, ее внутренняя конфигурация задается вектором конфигурации $Q_i^{(m)}$.

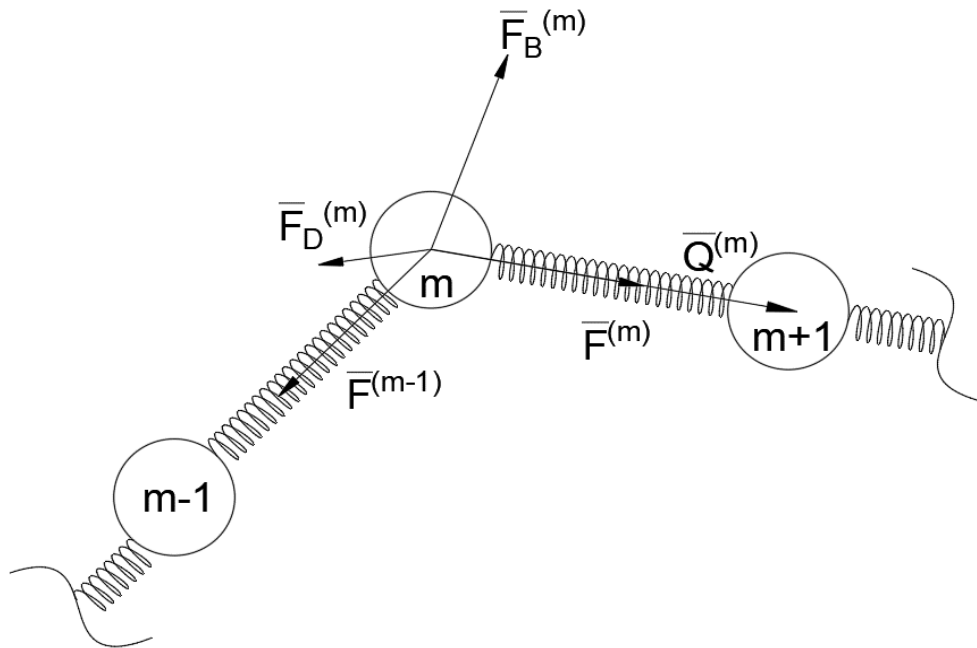


Рисунок 2.3 Расчетная схема баланса сил, действующих на m -й шарик

Определим баланс сил, действующих на m -й шарик. На шарик действуют сила гидродинамического сопротивления $F_D^{(m)}$, сила $F_B^{(m)}$, возникающая в результате теплового (броуновского) движения, силы межмолекулярного взаимодействия $F^{(m)}$ и $F^{(m-1)}$ (в рамках данной модели – силы упругости, которые действуют на шарик со стороны пружин). Сделаем допущение, что на шарик не действуют никакие дополнительные внешние силы (например, электромагнитные силы, центробежные и т.д.). Запишем уравнение баланса сил для m -го шарика:

$$F^{(m)} - F^{(m-1)} + F_D^{(m)} + F_B^{(m)} = 0, \quad (2.64)$$

$$F_D^{(m)} = \zeta (U^{(m)} - v^{(m)}), \quad (2.65)$$

где $U^{(m)}$ – локальная скорость растворителя;

$v^{(m)}$ – скорость шарика;

ζ – коэффициент сопротивления трению, равный:

при малых числах Рейнольдса $\zeta = 3\pi\mu_s d$;

μ_s – динамический коэффициент вязкости растворителя;

d – диаметр шарика.

В модели свободно-сочлененной гибкой цепи (модель бисер-пружина) вместо жестких стержней используются пружины. Цепь, изменение напряжений и деформаций в которой подчиняется закону Гука, рассматривалась в работах Каргина, Слонимского, Рауза и Зимма [48, 206, 240].

$$F_i^{(m)} = HQ_i^{(m)}, \quad m = 1, \dots, N - 1, \quad (2.66)$$

где H – модуль упругости пружины.

Однако, такая модель обладает существенным недостатком: пружина, соединяющая шарики, является бесконечно растяжимой. Поэтому при рассмотрении нелинейных моделей упругого растяжения данный недостаток компенсируется введением величины максимального конечного растяжения L_{\max} . После достижения L_{\max} величина $F_i^{(m)}$ меняет знак. Изменение силы

упругости чаще всего при рассмотрении таких моделей описывают по закону Уорнера:

$$F_i^{(m)} = \frac{HQ_i^{(m)}}{1 - \left(\frac{Q_i^{(m)}}{L_{\max}}\right)^2}. \quad (2.67)$$

Броуновская сила $F_B^{(m)}$ является случайной величиной. Предположим, что данная сила имеет чисто энтропийную природу, а работа этой силы расходуется на приращение свободной энергии E_{ce} :

$$dE_{ce} = F_v^{(b)} dr_m, \quad (2.68)$$

$$E_{ce} = -T \cdot S = -kT \ln \psi, \quad (2.69)$$

$$F_B^{(m)} = -kT \frac{\partial}{\partial r_m} \ln \psi, \quad (2.70)$$

где $\psi(Q_i^{(m)}, t)$ – функция распределения конфигурации макромолекулы.

Таким образом, уравнение баланса сил для m -го шарика:

$$F^{(m)} - F^{(m-1)} + \zeta(U^{(m)} - v^{(m)}) - kT \frac{\partial}{\partial r_m} \ln \psi = 0, \quad (2.71)$$

$$F^{(m)} - F^{(m-1)} + \zeta(U^{(m)} - v^{(m)}) - kT \frac{\partial}{\partial r_m} \ln \psi = 0. \quad (2.72)$$

Если составить аналогичное уравнение для $(m+1)$ -го шарика и вычесть из него уравнение для m -го шарика, получим:

$$\begin{aligned} & F_i^{(m+1)} - 2F_i^{(m)} + F_i^{(m-1)} + \zeta(U_i^{(m+1)} - U_i^{(m)}) - \\ & - \zeta(v_i^{(m+1)} - v_i^{(m)}) + kT \frac{\partial}{\partial r_m} \ln \psi - kT \frac{\partial}{\partial r_{m+1}} \ln \psi = 0. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Разница скоростей шариков может быть записана следующим образом:

$$(v_i^{(m+1)} - v_i^{(m)}) = \frac{dQ_i^{(m)}}{dt} = \dot{Q}_i^{(m)}. \quad (2.74)$$

Разница скоростей жидкостей:

$$(U_i^{(m+1)} - U_i^{(m)}) = Q_j^{(m)} \frac{\partial U_i}{\partial x_j}. \quad (2.75)$$

Так как $F^{(m+1)} = F^{(m-1)} = -F^{(m)}$, получим:

$$\dot{Q}_i^{(m)} = Q_j^{(m)} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \frac{4kT}{\zeta} \frac{\partial}{\partial Q_i^{(m)}} \ln \psi - \frac{4}{\zeta} F^{(m)}. \quad (2.76)$$

Уравнение непрерывности для функции распределения конфигурации макромолекулы:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial Q_i^{(m)}} \dot{Q}_i^{(m)} \psi = 0, \quad (2.77)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + Q_j^{(m)} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \frac{\partial \psi}{\partial Q_i^{(m)}} = \frac{4kT}{\zeta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial (Q_i^{(m)})^2} \delta_{ij} + \frac{4}{\zeta} \frac{\partial \psi}{\partial Q_i^{(m)}} F^{(m)}. \quad (2.78)$$

Предположим, что существует некоторая тензорная функция $B(Q_i^{(m)})$ изменения вектора $Q_i^{(m)}$. Умножим на нее уравнение и произведем осреднение по всем вероятностным значениям $Q_i^{(m)}$, получим:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle B \rangle + \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \cdot \left\langle Q_j^{(m)} \frac{\partial}{\partial Q_i^{(m)}} B \right\rangle = \frac{4kT}{\zeta} \left\langle \frac{\partial^2 B}{\partial (Q_i^{(m)})^2} \right\rangle \delta_{ij} - \frac{4}{\zeta} \left\langle F^{(m)} \frac{\partial B}{\partial Q_i^{(m)}} \right\rangle. \quad (2.79)$$

В случае, когда $B(Q_i^{(m)})$ – тензор второго порядка $B_{ij} = Q_i^{(m)} Q_j^{(m)}$, получим:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle + \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \cdot \langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle = \frac{4kT \delta_{ij}}{\zeta} - \frac{4}{\zeta} \left\langle F^{(m)} \frac{\partial B}{\partial Q_i^{(m)}} \right\rangle. \quad (2.80)$$

Для цепи, содержащей N узлов:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{m=1}^{N-1} \langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle + \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \cdot \sum_{m=1}^{N-1} \langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle = \frac{kTn(N-1)\delta_{ij}}{\zeta} - \frac{n}{\zeta} \sum_{m=1}^{N-1} \langle Q_i^{(m)} F_j^{(m)} \rangle, \quad (2.81)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{m=1}^{N-1} \langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle + \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \cdot \sum_{m=1}^{N-1} \langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle = & \frac{kTn(N-1)\delta_{ij}}{\zeta} - \\ & - \frac{nH}{\zeta} \sum_{m=1}^{N-1} \left\langle \frac{Q_i^{(m)} Q_j^{(m)}}{1 - \left(\frac{Q_i^{(m)}}{L_{\max}} \right)^2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.82)$$

В работе [194] Петерлин предложил аппроксимацию следующего вида:

$$\left\langle \frac{Q_i^{(m)} Q_j^{(m)}}{1 - (Q_i^{(m)} / L_{\max})^2} \right\rangle = \frac{\langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle}{1 - \langle (Q_i^{(m)} / L_{\max})^2 \rangle}, \quad (2.83)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{m=1}^{N-1} \langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle + \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \cdot \sum_{m=1}^{N-1} \langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle = \frac{kTn(N-1)\delta_{ij}}{\zeta} - \\ - \frac{nH}{\zeta} \sum_{m=1}^{N-1} \frac{\langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle}{1 - \langle (Q_i^{(m)} / L_{\max})^2 \rangle}. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Для равновесных условий, при которых отсутствует течение, уравнение (2.82) примет вид:

$$nH \sum_{m=1}^{N-1} \frac{\langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle_{eq}}{1 - \langle (Q_i^{(m)} / L_{\max})^2 \rangle_{eq}} = kTn(N-1)\delta_{ij}, \quad (2.85)$$

где индекс «eq» обозначает параметр при равновесных условиях.

Выражение (2.85) представляет собой равенство тензоров. Равенство тензоров предполагает равенство тензорных инвариантов, поэтому после проведения операции взятия следа тензора от обеих частей справедливо равенство:

$$nH \frac{Q_{eq}^2}{1 - Q_{eq}^2 / L_{\max}^2} = 3kTn. \quad (2.86)$$

Пусть $b = \frac{HL_{\max}^2}{kT}$, тогда с учетом (2.86):

$$\frac{Q_{eq}^2 / L_{\max}^2}{1 - Q_{eq}^2 / L_{\max}^2} = 3b, \quad (2.87)$$

$$Q_{eq}^2 = L_{\max}^2 \frac{3}{3+b} = \frac{L_{\max}^2}{1 + \frac{HL_{\max}^2}{3kT}}. \quad (2.88)$$

Введем тензорную величину, называемую тензором конформации:

$$C_{ij} = \frac{3 \langle Q_i^{(m)} Q_j^{(m)} \rangle}{Q_{eq}^2}. \quad (2.89)$$

В работе [129] показано что модель полимерной цепи, состоящая из N бусин, соединенных $N-1$ пружинами, может быть в первом приближении успешно заменена на более простую модель упругой «гантели», состоящей из двух шариков, соединенных одной пружиной (Рисунок 2.4) [151, 158].

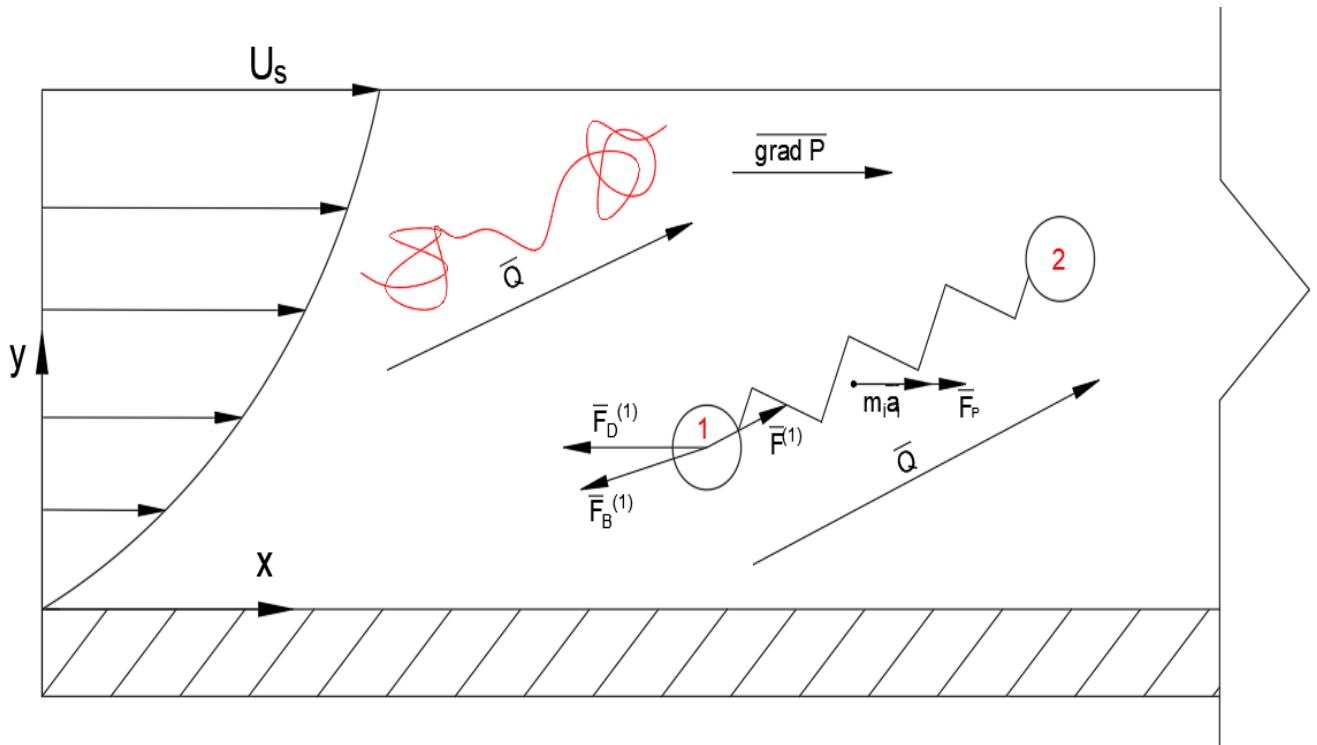


Рисунок 2.4 – Условная схема области, которая содержит макромолекулу в соответствии с моделью FENE-P

Тензор напряжений при течении разбавленного полимерного раствора складывается из ньютоновской (вязкой) составляющей τ_{ik}^s для течения растворителя и вязкоупругой τ_{ik}^p для течения полимерной части раствора, которая описывается моделью FENE-P:

$$\tau_{ik} = \tau_{ik}^s + \tau_{ik}^p, \quad (2.90)$$

$$\tau_{ik}^s = 2\eta_s S_{ij} = \eta_s \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right). \quad (2.91)$$

Тензор касательных напряжений для полимерной части раствора в соответствии с уравнением равен:

$$\tau_{ik}^p = n \sum_{m=1}^{N-1} \langle Q_i^{(m)} F_j^{(m)} \rangle - kTn(N-1)\delta_{ij}, \quad (2.92)$$

где η_s – динамический коэффициент вязкости растворителя;

η_p – динамический коэффициент вязкости полимерной части раствора;

$$\eta_p = \frac{n\zeta kT}{4H} \left(1 - 3/L^2\right), \quad (2.93)$$

где T – температура течения;

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, i = j; \\ 0, i \neq j. \end{cases} \quad \text{– дельта Кронекера.}$$

Дифференциальное уравнение изменения тензора конформации:

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial t} + U_k \frac{\partial C_{ij}}{\partial x_k} = C_{ik} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} + C_{jk} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} - \frac{1}{\eta_p} \left(f(C_{kk}) C_{ij} - \delta_{ij} \right), \quad (2.94)$$

где $f(C_{kk}) = \frac{L^2 - 3}{L^2 - C_{kk}}$ – функция Петерлина;

C_{kk} – след тензора конформации;

L – максимально возможное относительное удлинение гантели под действием сдвигающих напряжений по отношению к равновесной конформации:

$$L^2 = \frac{3L_{\max}^2}{Q_{eq}^2}, \quad (2.95)$$

где λ_1 – время релаксации полимера:

$$\lambda_1 = \frac{\zeta}{4H} \left(1 - \frac{3}{L^2}\right), \quad (2.96)$$

где ζ – коэффициент трения бусин при взаимодействии с молекулами растворителя;

H – модуль упругости пружины.

Тензор касательных напряжений для полимерной части может быть записан в виде:

$$\tau_{ik}^p = \frac{\eta_p}{\lambda_1} (f(C_{kk})C_{ij} - \delta_{ij}). \quad (2.97)$$

Тогда дифференциальное уравнение эволюции тензора конформаций для модели FENE-P примет вид:

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial t} + U_k \frac{\partial C_{ij}}{\partial x_k} - C_{ik} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} - C_{jk} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} = -\frac{\tau_{ik}^p}{\eta_p}. \quad (2.98)$$

Рассмотрим обобщенную модель турбулентного течения полимерных растворов [182], основанную на моделировании вязкоупругого взаимодействия полимера с турбулентным течением в соответствии с определяющими уравнениями модели FENE-P.

Осредненное по Рейнольдсу уравнение изменения тензора конформации (RACE) в соответствии с номенклатурой входящих в него величин, введенной в работах [161, 175]:

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial t} + U_k \frac{\partial C_{ij}}{\partial x_k} - M_{ij} + CT_{ij} - NLT_{ij} = \frac{\tau_{ik}^p}{\eta_p}, \quad (2.99)$$

где M_{ij} – величина, характеризующая влияние осредненного течения на изменение тензора конформации:

$$M_{ij} = C_{jk} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} + C_{ik} \frac{\partial U_j}{\partial x_k}, \quad (2.100)$$

где CT_{ij} – величина, характеризующая вклад в изменение тензора конформации флуктуирующих членов:

$$CT_{ij} = \overline{u_k \frac{\partial c_{ij}}{\partial x_k}}, \quad (2.101)$$

где NLT_{ij} – нелинейный член уравнения, который учитывает взаимодействия между флуктуирующими компонентами тензора конформации и тензора градиента скорости:

$$NLT_{ij} = \overline{c_{kj} \frac{\partial u_i}{\partial x_k}} + \overline{c_{ik} \frac{\partial u_j}{\partial x_k}}. \quad (2.102)$$

Осредненное по Рейнольдсу уравнение для тензора касательных напряжений в полимерной части раствора:

$$\bar{\tau}_{ik}^p = \frac{\eta_p}{\lambda_1} (f(C_{kk})C_{ij} - \delta_{ij}) + \frac{\eta_p}{\lambda_1} \overline{f(C_{kk} + c_{kk})c_{ij}}. \quad (2.103)$$

Осредненная по Рейнольдсу система уравнений Навье-Стокса для течения вязкоупругого полимерного раствора будет иметь вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{U}_k}{\partial x_k} = 0; \\ \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \bar{U}_k \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_k} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[(v_s + v_T) \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\frac{v_p}{\lambda_1} (f(C_{kk})C_{ij} - \delta_{ij}) + \frac{v_p}{\lambda_1} \overline{f(C_{kk} + c_{kk})c_{ij}} \right], \end{cases} \quad (2.104)$$

где v_T – кинематический коэффициент турбулентной вязкости выражается соотношением:

$$v_T = C_\mu f_v \frac{k^2}{\varepsilon^N}, \quad (2.105)$$

где f_v – демпфирующая функция, равная:

$$f_v = (1 - A) \left[1 - \exp \left(-\frac{y^*}{a_\mu (1 + B/a_\mu)} \right) \right]^2, \quad (2.106)$$

$$A = C_A \left(f_N \frac{\lambda_1^2 \tilde{L}^{3/2}}{f(C_{kk})^2} \frac{\varepsilon}{v_0} \right)^{0,3}, \quad (2.107)$$

$$B = C_B (C_{kk} - 3)^{1,25} / L, \quad (2.108)$$

где y^* – безразмерный (нормализованный) масштаб расстояния от стенки, выраженный модифицированным уравнением, предложенным в работе [228]:

$$y^* = C_{y1} \text{Re}_y^{1/2} + C_{y2} \text{Re}_y^2, \quad (2.109)$$

где $\text{Re}_y = \frac{ky}{v_0}$ – число Рейнольдса в пристеночной области;

$v_0 = v_s + v_p$ – кинематический коэффициент вязкости раствора;

$\tilde{L} = \sqrt{L^2 / 900}$ – нормализованная максимальная длина растянутой макромолекулы.

Замыкающее уравнение для нелинейного члена эволюции тензора конформаций:

$$NLT_{ij} \approx f_N C_{N1} \frac{\lambda_1 \sqrt{\tilde{L}} \varepsilon^N}{\nu_0 f(C_{mm})} \delta_{ij} - f_N^{1/4} C_{N2} M_{ij} + C_{N3} \frac{k}{\nu_0} \sqrt{\frac{\tilde{L} M_{nn}}{\dot{\gamma}}} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \frac{\partial U_j}{\partial x_k}, \quad (2.110)$$

где $f_N = \frac{\nu_T}{\nu_0}$ – локальный коэффициент турбулентной вязкости;

$\dot{\gamma} = \sqrt{2S_{pq}S_{pq}}$ – инвариант тензора деформаций S_{pq} .

Дифференциальное уравнение переноса кинетической энергии при течении разбавленного вязкоупругого полимерного раствора:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho U_k \frac{\partial k}{\partial x_k} = & - \overline{\rho u_i u_k} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} - \left[\rho \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\nu_s + \frac{f_i \nu_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] - \\ & - \rho \left(\varepsilon^N + 2\nu_s \left(\frac{d\sqrt{k}}{dx_i} \right) \right) - \frac{\nu_p}{\lambda_1} f(C_{mm}) \frac{NLT_{mm}}{2}. \end{aligned} \quad (2.111)$$

Дифференциальное уравнение переноса диссипации энергии при течении разбавленного вязкоупругого полимерного раствора:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \varepsilon^N}{\partial t} + \rho U_k \frac{\partial \varepsilon^N}{\partial x_k} = & \rho \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\nu_s + \frac{f_i \nu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon^N}{\partial x_i} \right] - f_2 C_{\varepsilon 2} \rho \frac{(\varepsilon^N)^2}{k} + \\ & + \rho \nu_s \nu_T (1 - f_\mu) \left(\frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i \partial x_k} \right)^2 + \left(C_{\varepsilon 1} \left(\overline{\rho u_i u_k} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \right) - C_{N4} \nu_p \sqrt{C_\mu f_\mu} \tilde{L}^{3/4} \left(\frac{k}{\nu_0} \right)^2 \right) \frac{\varepsilon^N}{k}. \end{aligned} \quad (2.112)$$

Модельные коэффициенты в уравнениях:

$$a_\mu = 26,5; C_A = 0,071; C_B = 0,44; C_{y1} = 2,4; C_{y2} = 0,003;$$

$$C_{N1} = 0,11; C_{N2} = 0,3; C_{N3} = 0,3;$$

$$C_{N4} = 0,083; C_{\varepsilon 1} = 1,45; C_{\varepsilon 2} = 1,90;$$

$$C_\mu = 0,09; \sigma_k = 1,1; \sigma_\varepsilon = 1,3.$$

Общим недостатком моделей [162, 179, 180, 182, 196, 199, 200, 201, 202] является отсутствие аналитического описания процесса механической деструкции полимерных цепей.

Для моделирования турбулентного течения жидких углеводородов с добавлением противотурбулентных присадок с учетом механической деструкции Чэнь Ян в работе [113] на основании гипотезы о том, что основное влияние на эффект снижения гидродинамического сопротивления оказывают макромолекулы в пристеночной области, предложила модификацию для демпфирующей функции Ян-Шиха [238].

Модификация состоит в дополнительном множителе $f(c, A)$, отражающем изменение демпфирующей функции f_μ в зависимости от концентрации присадки c :

$$f_\mu = \left[1 - \exp\left(-1,5 \cdot 10^{-4} R_y - 5 \cdot 10^{-7} R_y^3 - 10^{-10} R_y^5\right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot f(c, A), \quad (2.113)$$

где R_y – число Рейнольдса в пристеночной области, определяемое по формуле:

$$R_y = \frac{\sqrt{k} y}{\nu}. \quad (2.114)$$

По результатам обработки экспериментальных данных была получено уравнение для $f(c, A)$:

$$f(c, A) = \alpha \exp(\beta c) + \gamma, \quad (2.115)$$

где α , β , γ – эмпирические константы, индивидуальные для конкретной марки противотурбулентной присадки. Для полиакриламида автором получены значения $\alpha = 0,74$, $\beta = -0,07$, $\gamma = 0,26$.

Предложенная Чэнь Ян модифицированная модель показала согласованность с экспериментальными данными. Численное моделирование по предложенному соотношению позволяет учитывать путевую деградацию противотурбулентных присадок, но требует дополнительных

турбореометрических испытаний для определения констант α, β, γ для рассматриваемого полимера.

Воспользовавшись ранее предложенной гипотезой о том, что механический разрыв макромолекулярной цепи происходит при превышении работы сил упругости значения энергии разрыва связей, сформулируем условие возникновения механической деструкции для модели конечно растяжимой упругой пружины FENE-P.

Удельная упруго-запасенная энергия для модели FENE-P может быть найдена интегрированием закона Уорнера и с учетом замыканий Петерлина равна:

$$W_1 = \frac{1}{2}nkTL^2 \ln f(C_{kk}). \quad (2.116)$$

Тогда с учетом выражения для объема макромолекулы (2.26) получим условие возникновения механической деструкции для модели FENE-P:

$$W = 500 \frac{cRT}{\rho} L^2 [\eta] \ln f(C_{kk}) \geq E_0. \quad (2.117)$$

Таким образом, модифицированная система уравнений модели [182] будет иметь вид:

$$\left. \begin{aligned}
& \frac{\partial \bar{U}_k}{\partial x_k} = 0; \\
& \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \bar{U}_k \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_k} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[(v_s + v_T) \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) \right] + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_k} \bar{\tau}_{ik}^p; \\
& v_T = C_\mu f_v \frac{k^2}{\varepsilon^N}; \\
& \rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho U_k \frac{\partial k}{\partial x_k} = -\overline{\rho u_i u_k} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} - \left[\rho \frac{\partial}{\partial x_i} \left(v_s + \frac{f_i v_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] - \rho \left(\varepsilon^N + 2v_s \left(\frac{d\sqrt{k}}{dx_i} \right) \right) - \\
& - \frac{v_p}{\lambda_1} f(C_{mm}) \frac{NLT_{mm}}{2}; \\
& \rho \frac{\partial \varepsilon^N}{\partial t} + \rho U_k \frac{\partial \varepsilon^N}{\partial x_k} = \rho \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(v_s + \frac{f_i v_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon^N}{\partial x_i} \right] - f_2 C_{\varepsilon 2} \rho \frac{(\varepsilon^N)^2}{k} + \\
& + \rho v_s v_T (1 - f_\mu) \left(\frac{\partial^2 U_i}{\partial x_i \partial x_k} \right)^2 + \left(C_{\varepsilon 1} \left(\overline{\rho u_i u_k} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \right) - C_{N4} v_p \sqrt{C_\mu f_\mu} \tilde{L}^{3/4} \left(\frac{k}{v_0} \right)^2 \right) \frac{\varepsilon^N}{k}; \\
& \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} + U_k \frac{\partial C_{ij}}{\partial x_k} - C_{jk} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} - C_{ik} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} - f_N C_{N1} \frac{\lambda_1 \sqrt{\tilde{L}} \varepsilon^N}{v_0 f(C_{mm})} \delta_{ij} + f_N^{1/4} C_{N2} M_{ij} - \\
& - C_{N3} \frac{k}{v_0} \sqrt{\frac{\tilde{L} M_{mn}}{\dot{\gamma}}} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} = \frac{\bar{\tau}_{ik}^p}{\eta_p}; \\
& W = 500 \frac{cRT}{p} L^2 [\eta] \ln f(C_{kk}) \geq E_0; \\
& \bar{\tau}_{ik}^p = \frac{\eta_p}{\lambda_1} (f(C_{kk}) C_{ij} - \delta_{ij}); \\
& f(C_{kk}) = \frac{L^2 - 3}{L^2 - C_{kk}}; \\
& f_v = (1 - A) \left[1 - \exp \left(-\frac{y^*}{a_\mu (1 + B/a_\mu)} \right) \right]^2; \\
& A = C_A \left(f_N \frac{\lambda_1^2 \tilde{L}^{3/2}}{f(C_{kk})^2} \frac{\varepsilon}{v_0} \right)^{0.3}; \\
& B = C_B (C_{kk} - 3)^{1.25} / L; \\
& y^* = C_{y1} \text{Re}_y^{1/2} + C_{y2} \text{Re}_y^2; \\
& f_N = \frac{v_T}{v_0}; \\
& \text{Re}_y = \frac{ky}{v_0}; \\
& v_0 = v_s + v_p; \\
& \tilde{L} = \sqrt{L^2 / 900}.
\end{aligned} \right\} \quad (2.118)$$

$$\begin{aligned}
a_\mu &= 26,5; C_A = 0,071; C_B = 0,44; C_{y_1} = 2,4; C_{y_2} = 0,003; \\
C_{N_1} &= 0,11; C_{N_2} = 0,3; C_{N_3} = 0,3; \\
C_{N_4} &= 0,083; C_{\varepsilon_1} = 1,45; C_{\varepsilon_2} = 1,90; \\
C_\mu &= 0,09; \sigma_k = 1,1; \sigma_\varepsilon = 1,3.
\end{aligned}$$

Данная модификация позволяет учитывать деструкцию при моделировании турбулентного течения разбавленных полимерных растворов: при превышении упруго запасенной энергией значений энергии разрыва «слабых» химических связей, течение должно моделироваться с применением k - ε модели турбулентности для течения вязкой несжимаемой жидкости:

$$\left\{ \begin{aligned}
&\frac{d\bar{U}_i}{dx_i} = 0; \\
&\bar{U}_j \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} = \bar{b}_i - \frac{\partial}{\partial x_j} \bar{p} \delta_{ji} + \frac{\partial}{\partial x_j} (v_s + v_T) \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right); \\
&v_T = C_\mu k^2 / \varepsilon; \\
&\frac{\partial k}{\partial t} + U_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \tau_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(v + \frac{v_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right]; \\
&\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + U_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_{\varepsilon_1} \frac{\varepsilon}{k} \tau_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - C_{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(v + \frac{v_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right].
\end{aligned} \right. \quad (2.119)$$

$$C_{\varepsilon_1} = 1,55; C_{\varepsilon_2} = 1,92; C_\mu = 0,09; \sigma_k = 1,0; \sigma_\varepsilon = 1,3.$$

Проиллюстрируем применение уравнения (2.117) на примере. Воспользуемся данными расчета профиля скоростей в координатах универсального закона распределения скоростей (y^+ ; u^+), приведенными в [182], для течения разбавленного вязкоупругого полимерного раствора при $Re_\tau = 590$. Максимальное относительное удлинение макромолекулы $L = 100$. Расчетная гидравлическая эффективность противотурбулентной добавки 61%. Результаты расчета следа тензора конформации C_{kk} , функции Петерлина $f(C_{kk})$, безразмерной скорости $u_{FENE-P}^+(y^+)$ течения в зависимости от безразмерной координаты от стенки y^+ , полученные в работе [182], приведены в таблице 2.4. Поскольку авторами не уточняются физико-химические характеристики рассматриваемого полимера, примем необходимые данные

для водного раствора полиакриламида с концентрацией полимера $c = 0,40 \text{ кг/м}^3$: характеристическая вязкость $[\eta] = 0,84 \text{ м}^3/\text{кг}$; $p = 2654$. Температура раствора при течении $T = 293,15 \text{ К}$. Результаты расчета упруго запасаемой энергии W связями между сегментами цепи макромолекулы также приведем в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Результаты расчетов упруго запасаемой энергии W связями между сегментами цепи макромолекулы, безразмерной скорости $u_{FENE-P}^+(y^+)$ при течении разбавленного вязкоупругого полимерного раствора [182] и $u_N^+(y^+)$ при течении вязкой несжимаемой жидкости

y^+ [182]	C_{kk} [182]	$f(C_{kk})$ [182]	W , кДж/моль	$u_{FENE-P}^+(y^+)$ [182]	$u_N^+(y^+)$ [218]
1	2	3	4	5	6
1	4723	1,89	98,57	0,99	0,80
2	4768	1,91	99,90	1,57	1,10
5	4928	1,97	104,68	4,80	2,20
8	5302	2,13	116,50	7,30	4,30
10	5526	2,23	124,04	8,20	5,20
22	5726	2,34	131,09	11,57	10,10
34	5868	2,42	136,30	14,23	11,80
44	5910	2,44	137,89	16,75	12,90
100	3726	1,59	71,88	28,34	16,50

Как видно из Таблицы 2.4, значение упруго запасаемой энергии W в точке на расстоянии $y^+ = 10$ от стенки превышает порог возникновения механической деструкции 120 кДж/моль, что обусловлено высоким значением следа тензора конформации $C_{kk} = 5526$. Согласно (2.117) в данной точке полимер подвергается механической деструкции. Начиная с $y^+ = 10$, расчет профиля скоростей $u_N^+(y^+)$ необходимо проводить по модели турбулентного течения для вязкой несжимаемой жидкости. Расчет скорости $u_N^+(y^+)$ по аналогичным исходным данным, приведен в работе [218] (Таблица 2.4).

Различия между существующей моделью k - ϵ турбулентного течения вязкоупругих растворов противотурбулентных присадок [182] и

модифицированной моделью, учитывающей по формуле (2.117) механическую деструкцию полимерных цепей в зависимости от их конформации, приведены на Рисунке 2.5.

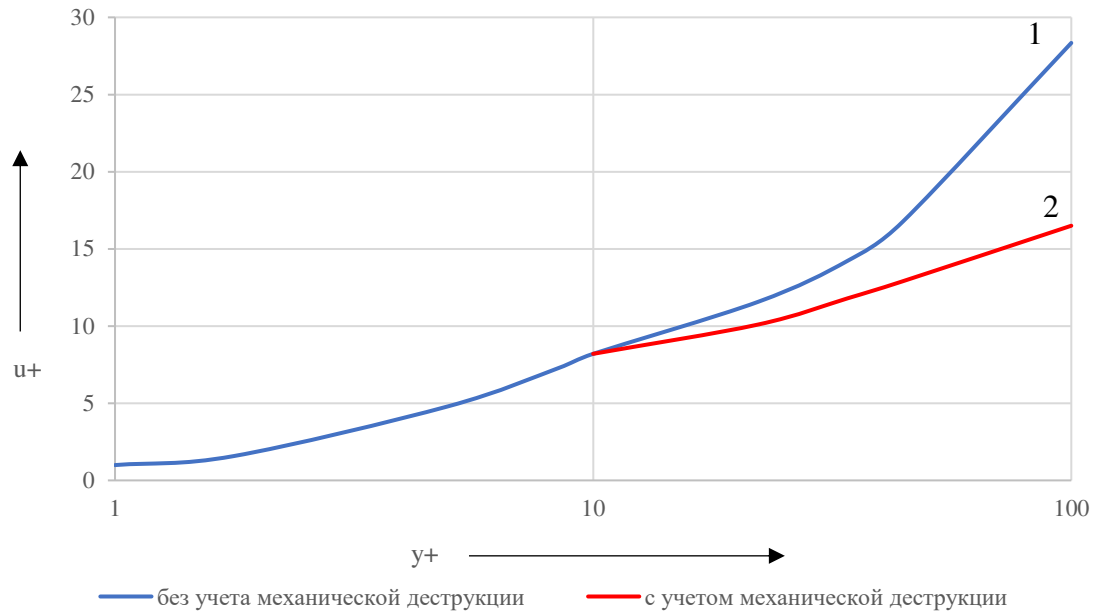


Рисунок 2.5 – Сравнение расчетных профилей скоростей в соответствии с принятой моделью течения разбавленного вязкоупругого раствора противотурбулентной присадки:

- 1 – модель $k-\varepsilon$ [182];
- 2 – усовершенствованная модель $k-\varepsilon$, учитывающая механическую деструкцию полимера по уравнению (2.117).

Таким образом, продемонстрировано, что изменение конформации макромолекул, которое описывает тензор C_{ij} , влияет на возникновение механической деструкции. Введение уравнения (2.117) в систему (2.118) модели $k-\varepsilon$ [182] позволяет проводить численное моделирование турбулентного течения разбавленных вязкоупругих полимерных растворов, и, в частности, течения в трубопроводах нефти и нефтепродуктов, обработанных противотурбулентной присадкой, с учетом механической деструкции полимерных цепей.

2.4 Выводы по главе 2

1. Получено уравнение (2.30), которое является аналитическим описанием механической деструкции противотурбулентных присадок при турбулентном течении нефти и нефтепродуктов. Вывод расчетного соотношения основан на гипотезе о том, что механическая деструкция полимерных цепей возникает при превышении энергии внешнего воздействия, упруго запасаемой связями между сегментами макромолекулы, величины энергии разрыва «слабых» химических связей, которая для различных полимеров составляет 120-350 кДж/моль.

2. Достигнута согласованность полученного соотношения с экспериментальными исследованиями других авторов, свидетельствующими о том, что возникновение механической деструкции противотурбулентных присадок зависит от касательных напряжений трения, молярной массы M полимера, концентрации c ввода и характеристической вязкости $[\eta]$. Установлено расчетом, что противотурбулентные присадки не подвержены механической деструкции под действием касательных напряжений величиной менее 10 Па, достигаемых при турбулентном течении в магистральных трубопроводах. При течении в рабочих колесах центробежных насосов марки НМ наблюдаются высокие значения сдвиговых напряжений трения, превышающие 10^3 Па, что приводит к разрыву химических связей макромолекул полимера.

3. Модифицирована с учетом механической деструкции полимера существующая математическая модель k - ε турбулентного течения разбавленных вязкоупругих растворов противотурбулентных присадок, основанная на решении системы осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса и дифференциального уравнения изменения тензора конформации C_{ij} макромолекул. При выполнении условия (2.117) возникновения механической деструкции расчет профиля скоростей необходимо проводить с применением модели k - ε для турбулентного течения

вязкой несжимаемой жидкости. Аналитически установлено влияние изменения конформации макромолекул противотурбулентной присадки в процессе течения на разрыв полимерной цепи.

4. Результаты, полученные в настоящей главе, имеют перспективу практического применения при расчете плановых режимов эксплуатации магистральных нефте- и нефтепродуктопроводов с вводом противотурбулентных присадок. Уравнение (2.30) позволяет установить факт механической деструкции противотурбулентных присадок в заданных гидродинамических условиях до проведения опытно-промышленных испытаний и сформулировать требования к молярной массе и концентрации присадки для обеспечения стабильного проявления эффекта Томса. Модификация (2.117) модели k - ε для разбавленных вязкоупругих полимерных растворов позволяет осуществлять компьютерное моделирование турбулентного потока жидких углеводородов в трубах с добавлением противотурбулентных присадок с учетом их механической деструкции.

3 МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ В МАГИСТРАЛЬНОМ ТРУБОПРОВОДЕ ПРИ ПЕРЕКАЧКЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ

3.1 Оценка гидравлической эффективности противотурбулентных присадок

Основной характеристикой противотурбулентных присадок является гидравлическая эффективность ψ . Согласно [13] данная величина определяется по формуле, %:

$$\psi = \frac{(\lambda_0 - \lambda_f)}{\lambda_0} \cdot 100\% = \left(1 - \frac{\Delta P_f \cdot Q_0^2}{\Delta P_0 \cdot Q_f^2} \right) \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

где λ_0 – коэффициент гидравлического сопротивления трения при течении нефтепродукта без ПТП;

λ_f – коэффициент гидравлического сопротивления трения при течении нефтепродукта с ПТП;

ΔP_f – потери давления на трение при течении нефтепродукта с ПТП, Па;

Q_0 – расход нефтепродукта без ПТП, м³/с;

ΔP_0 – потери давления на трение при течении нефтепродукта без ПТП, Па;

Q_f – расход нефтепродукта с ПТП, м³/с.

Потери давления ΔP_i на участке МТ между НПС-1 и i -ой точкой трассы, Па:

$$\Delta P_i = P_0 - P_i - \rho \cdot g \cdot (z_i - z_0),$$

где P_0 – давление на выходе НПС-1, Па;

P_i – давление в i -ой точке трассы, Па;

ρ – плотность нефтепродукта, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

z_0, z_i – высотные отметки НПС-1 и i -ой точки трассы, м.

Различают среднюю (интегральную) и локальную гидравлические эффективности [43, 61, 119]. Интегральная гидравлическая эффективность $\psi(l)$ определяется на участке трубопровода от 0 до l . Локальная гидравлическая эффективность Ψ рассчитывается непосредственно в каждой точке участка, длиной l . Взаимосвязь между данными величинами отражается формулами:

$$\psi(l) = \frac{1}{l} \int_0^l \Psi \cdot dl. \quad (3.2)$$

Основой методики, предложенной в работе [92], является оценка энергоэффективности транспортировки нефти с противотурбулентными присадками по двум параметрам: коэффициенту η_{TY} эффективности технологического участка магистрального нефтепровода и коэффициенту эффективности присадки Ψ :

$$\eta_{TY} = \eta_{НПС} \eta_{РД} \eta_{ЛЧ} k_T, \quad (3.3)$$

где $\eta_{НПС}$ – коэффициент эффективности нефтеперекачивающих станций технологического участка;

$\eta_{РД}$ – коэффициент эффективности регулирования;

$\eta_{ЛЧ}$ – коэффициент эффективности линейной части технологического участка магистрального нефтепровода:

$$\eta_{ЛЧ} = \frac{\rho g (h_\tau + \Delta z^*)}{\sum_i (p_{вых} - p_{вх})}; \quad (3.4)$$

Δz^* – приведенная разность высотных отметок:

$$\Delta z^* = z_\kappa - z_n + \frac{p_\kappa^{TY} - p_n^{TY}}{\rho g}; \quad (3.5)$$

z_κ, z_n – конечная и начальная высота технологического участка;

p_κ^{TY}, p_n^{TY} – давление в конце и начале технологического участка;

k_T – коэффициент технологии:

$$k_T = \frac{W_{\text{эл.эн}}}{\left[W_{\text{эл.эн}} + \frac{\sigma_T}{\sigma_{\text{эл.эн}}} m_{\text{П}} \right]}; \quad (3.6)$$

$\frac{\sigma_T}{\sigma_{\text{эл.эн}}} m_{\text{П}}$ – энергетический эквивалент противотурбулентной присадки;

$W_{\text{эл.эн}}$ – энергозатраты;

$\sigma_T, \sigma_{\text{эл.эн}}$ – стоимость присадки и электроэнергии;

$m_{\text{П}}$ – количество противотурбулентной присадки, затраченное при перекачке товарной партии нефти:

$$m_{\text{П}} = M \cdot I \cdot c; \quad (3.7)$$

M – масса товарной нефти;

I – число пунктов ввода;

c – концентрация присадки.

$$\Psi = \frac{c}{b_0 + b_1 c} k_{\text{Re}}, \quad (3.8)$$

где b_0, b_1 – коэффициенты аппроксимации зависимости эффективности присадки от ее концентрации;

k_{Re} – поправочный коэффициент на степень развитости турбулентности потока нефти в трубопроводе:

$$k_{\text{Re}} = \frac{\text{Re}}{\text{Re} + 2800}. \quad (3.9)$$

Методика, предложенная в [92] позволяет определять оптимальную (с точки зрения энергоэффективности) концентрацию $c_{\text{опт}}$ противотурбулентной присадки, при которой коэффициент $\eta_{\text{ТВ}}$ эффективности технологического участка магистрального нефтепровода является максимальным:

$$c_{\text{опт}} = b_1 \sqrt{\frac{g(H_0 - \Delta z^*)b_0}{\eta_{\text{ТВ}0}} \cdot \frac{\sigma_3}{I\sigma_T} - \frac{b_0}{b_1}}, \quad (3.10)$$

где η_{TVO} – коэффициент эффективности технологического участка при нулевой концентрации противотурбулентной присадки.

Особенности гидравлического расчета параметров перекачки нефти и нефтепродуктов при введении в поток противотурбулентных присадок исследуется в работе [64]. Рекомендовано использовать методику, позволяющую переносить результаты стендовых и лабораторных испытаний на промышленные трубопроводы произвольного диаметра с различными режимами. Имеющуюся погрешность результатов стендовых испытаний авторы объясняют наличием деструкции противотурбулентных добавок, которая происходит с различной интенсивностью на трубопроводах разных диаметров. Также в статье рекомендовано увеличивать начальную концентрацию присадки для обеспечения большей работоспособности присадки от места ее ввода в поток.

В статье [26] получены соотношения для прогнозирования эффективности применения противотурбулентных присадок (масштабного перехода) на трубопроводах различных диаметров при прочих равных условиях перекачки. На основании теоретического исследования, а также на основании экспериментальных данных, приведенных в работах других авторов был сделан вывод об одинаковой эффективности противотурбулентной присадки на трубопроводах с различными диаметрами при условии перекачки с постоянной производительностью и одинаковой динамической скоростью. А в статье [24] теми же авторами также был сделан вывод об одинаковой эффективности применения ПТП при перекачке с постоянным перепадом давления и равенстве средних скоростей потоков. Таким образом, обосновывается возможность исследования противотурбулентных присадок на экспериментальном трубопроводе без применения опытно-промышленных испытаний.

Авторы работы [43] оценивают целесообразность применения стендовых и лабораторных испытаний с целью определения гидравлической эффективности противотурбулентных присадок на промышленных

трубопроводах большого диаметра. В статье говорится о необходимости учета деградации присадки при прогнозировании гидравлической эффективности присадки на промышленных трубопроводах. Была предложена расчетная процедура для прогнозирования распределения эффективности присадки на основе «диффузионного» аналога формулы Шухова с учетом механической деструкции присадки и известных зависимостей эффективности от концентрации и других параметров. В работе [44] также была получена зависимость для пересчета гидравлической эффективности противотурбулентной присадки при неизменном расходе в трубопроводе.

Порядок планирования, проведения и обработки результатов опытно-промышленных испытаний противотурбулентных добавок на магистральных нефтепроводах разработаны авторами [61].

Методика масштабного перехода при прогнозировании гидравлической эффективности противотурбулентных присадок предложена в работе [27]. Показано, что при равенстве касательных напряжений при турбулентном течении нефти и нефтепродуктов в трубопроводах различного диаметра будет наблюдаться одинаковая эффективность присадок.

По результатам анализа эмпирических данных об эффективности противотурбулентной добавки в зависимости от ее концентрации, реологических свойств перекачиваемого продукта и гидравлических параметров потока авторами [42] была получена аналитическая зависимость для прогнозирования и сравнительного анализа эффективности применения присадок в различных условиях.

В работе [37] предложен принцип построения закона гидравлического сопротивления потока вязкой жидкости при использовании противотурбулентных добавок на основании обобщенного критерия Рейнольдса. Также предложена формула, позволяющая прогнозировать изменение коэффициента гидравлического сопротивления, при введении в поток присадки с молекулярной массой более 10^6 .

3.2 Описание математической модели

Рассмотрим расчетную схему для одного технологического участка магистрального трубопровода (Рисунок 3.1). Предположим, что ПТП вводят на каждом i -ом участке и интегральные эффективности ПТП на каждом участке известны.

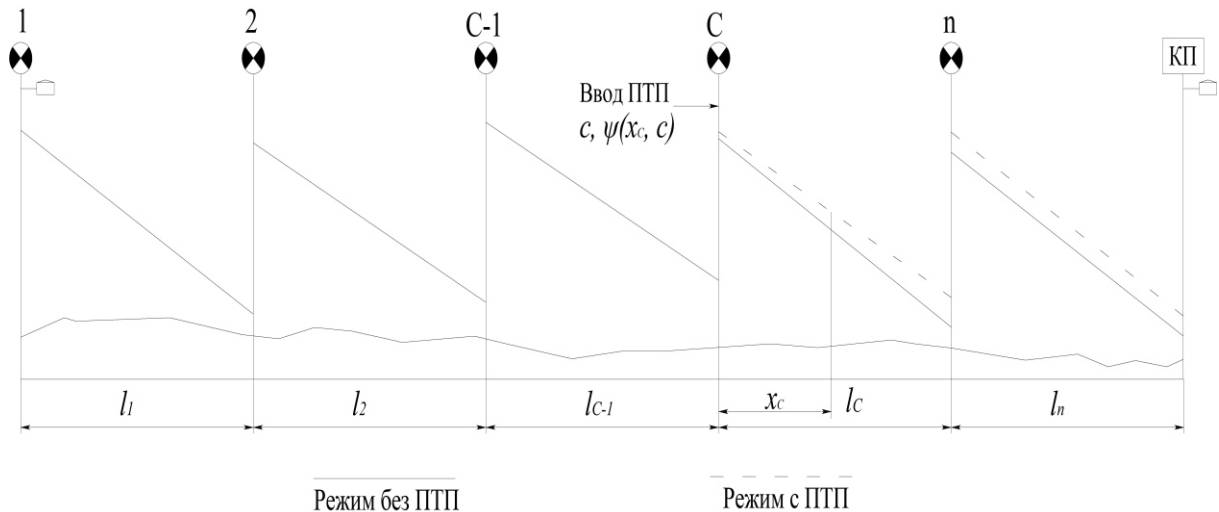


Рисунок 3.1 – Расчетная схема для определения распределения давления

Пусть требуется определить давление по трассе участка C (Рисунок 3.1). Составим уравнение баланса напоров для определения изменения давления по трассе трубопровода:

$$h_n + \sum_{i=1}^C A_i - \sum_{i=1}^C B_i \cdot Q_0^{2-m} = 1,02 f \cdot Q_0^{2-m} \cdot \left[\sum_{i=1}^{C-1} l_i + x_c \right] + \Delta z_{x_c 1} + H_{x_c}, \quad (3.11)$$

где h_n – напор, создаваемый подпорным насосным агрегатом;

A_i и B_i – коэффициенты характеристики i -ой насосной станции;

l_i – протяженность i -го участка трубопровода;

i – порядковый номер НПС и участка между НПС, $1 \leq i \leq n$;

C – номер рассматриваемого расчетного участка между НПС (перегона) и НПС;

f – величина гидравлического уклона при единичном расходе, $f = \beta \frac{v^m}{D^{5-m}}$;

m, β – коэффициенты в уравнении Лейбензона;

D – внутренний диаметр трубопровода;

x_C – дистанция (расстояние) от начала C -ой НПС до рассматриваемой точки;

ΔZ_{xc1} – разность геодезических отметок координаты точки трассы на дистанции x_C и НПС C - n (начало технологического участка);

H_{xc} – пьезометрический напор на дистанции x_C .

Выразим пьезометрический напор:

$$H_{x_c} = h_n + \sum_{i=1}^C A_i - \sum_{i=1}^C B_i \cdot Q_0^{2-m} - 1,02 f \cdot Q_0^{2-m} \cdot \left[\sum_{i=1}^{C-1} l_i + x_C \right] - \Delta z_{x_c 1}. \quad (3.12)$$

Выражение для определения давления P_{xc} в точке на трассе трубопровода будет иметь вид:

$$P_{x_c} = H_{x_c} \rho g, \quad (3.13)$$

где ρ – плотность перекачиваемой жидкости;

g – ускорение свободного падения.

В настоящий момент при расчете режимов перекачки с добавлением противотурбулентных присадок не учитывается изменение ее эффективности по длине магистрального трубопровода. Расчеты проводят по средней эффективности ψ_{cp} на всем технологическом участке, что может привести к отклонениям расчетных данных от фактических на величину, превышающую нормативные параметры. Для решения данной проблемы при расчетах давления в промежуточных точках трассы предлагается использовать данные опытно-промышленных испытаний об изменении эффективности противотурбулентных присадок. Кроме того, на основании этих данных возможно проводить расчеты технологических режимов перекачки с различной концентрацией противотурбулентной присадки.

При перекачке с добавлением противотурбулентных присадок с концентрацией c выражение для $P_{xc ПТП}$ будет иметь следующий вид [25]:

$$P_{xc ПТП} = \left(h_n + \sum_{i=1}^c A_i - \sum_{i=1}^c B_i \cdot Q_{ПТП}^{2-m} - 1,02f \cdot Q_{ПТП}^{2-m} \times \right. \\ \left. \times \left[\sum_{i=1}^{c-1} l_i \cdot (1 - \psi(i)) + x_c \cdot (1 - \psi(x_c)) \right] - \Delta z_{xc1} \right) \rho g, \quad (3.14)$$

где $\psi(x_c)$ – интегральная эффективность присадки с концентрацией c , на участке C длиной x ;

$\psi(i)$ – интегральная эффективность присадки с концентрацией c , на i -ом участке.

Расход в трубопроводе при режиме с ПТП:

$$Q_{ПТП} = \left[\frac{h_n + \sum_{i=1}^n A_i - \Delta z_{xc1} - h_{ocm}}{1,02f \cdot (1 - \psi(i)) \sum_{i=1}^n l_i + \sum_{i=1}^n B_i} \right]^{\frac{1}{2-m}}. \quad (3.15)$$

3.3 Применение математической модели

Проиллюстрируем методику двумя примерами.

Участок МНПП DN500

Исходные данные: Участок МНПП DN500, длина участка $l=177$ км, разность высотных отметок $\Delta Z= -46$ м. Насосные агрегаты в работе на НПС-1: 20НДСн-М, НМ1700-300 – 2 шт.; на НПС-2: НМ1700-300 – 1 шт. Свойства нефтепродукта при условиях перекачки: плотность $\rho=845$ кг/м³, кинематический коэффициент вязкости $\nu =3$ мм²/с. Противотурбулентная присадка «РТ-FLYDE» вводится в двух концентрациях: 8 г/т и 6 г/т.

Проведем расчет распределения давления по длине магистрального трубопровода между НПС-1 и НПС-2 без учета и с учетом изменения интегральной эффективности противотурбулентной присадки $\psi_i(x_c)$ (P_i и P_{di} соответственно) и сравним полученные данные с данными опытно-

промышленных испытаний P_{ei} . Рассчитаем технологические режимы с вводом ПТП в концентрациях 8 г/т и 6 г/т. Результаты расчета приведены в Таблице 3.1 и проиллюстрированы графиками на Рисунках 3.2,3.3.

Таблица 3.1 – Расчет распределения давления по длине технологического участка для трех режимов.

№п/п	x_c , км	P_{0i} , МПа	$\psi_i(x_c)$, %	P_i , МПа	P_{ei} , МПа	Δ_i , МПа	Δ_i , %	P_{di} , МПа	Δ_{di} , МПа	Δ_{di} , %
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Концентрация 8 г/т ($Q=1456 \text{ м}^3/\text{ч}$)										
1	0	4,06	0,0	3,84	3,81	-0,03	-0,90	3,84	-0,03	-0,90
2	16	4,46	33,8	4,31	4,37	0,07	1,57	4,37	0,00	0,10
3	25	3,84	34,0	3,71	3,85	0,14	3,68	3,82	0,03	0,90
4	30	3,67	33,4	3,60	3,73	0,13	3,50	3,72	0,01	0,39
5	40	3,19	29,9	3,23	3,31	0,07	2,24	3,32	-0,01	-0,26
6	59	1,79	28,6	1,92	2,03	0,10	5,14	2,01	0,02	1,13
7	73	1,65	26,9	1,74	1,85	0,11	5,86	1,78	0,08	4,09
8	87	1,06	26,4	1,24	1,29	0,05	3,76	1,26	0,03	2,12
9	95	1,65	26,2	1,85	1,89	0,04	2,02	1,86	0,02	1,20
10	109	0,53	25,2	0,72	0,68	-0,04	-5,91	0,70	-0,02	-2,96
11	115	0,85	24,7	1,06	1,10	0,04	3,31	1,02	0,08	7,42
Концентрация 6 г/т ($Q=1444 \text{ м}^3/\text{ч}$)										
1	0	4,06	0,0	3,85	3,83	-0,02	-0,45	3,85	-0,02	-0,45
2	16	4,46	31,0	4,31	4,39	0,08	1,83	4,37	0,01	0,25
3	25	3,84	32,2	3,70	3,86	0,16	4,16	3,83	0,03	0,90
4	30	3,67	31,8	3,59	3,75	0,15	4,10	3,74	0,01	0,29
5	40	3,19	28,7	3,22	3,33	0,11	3,31	3,35	-0,02	-0,65
6	59	1,79	27,4	1,90	2,05	0,15	7,11	2,05	0,00	-0,21
7	73	1,65	25,9	1,72	1,88	0,16	8,48	1,83	0,05	2,59
8	87	1,06	24,7	1,22	1,29	0,08	5,92	1,29	0,00	0,13
9	95	1,65	24,3	1,82	1,88	0,06	3,16	1,89	0,00	-0,13
10	109	0,53	23,9	0,69	0,77	0,08	10,39	0,74	0,03	3,97
11	115	0,85	22,4	1,11	1,08	-0,03	-2,97	1,11	-0,03	-2,49

Как видно из Таблицы 3.1, учет изменения эффективности ПТП по формуле (3.14) при расчетах распределения давления по длине магистрального трубопровода приводит к меньшей погрешности и более точному мониторингу диспетчерских данных.

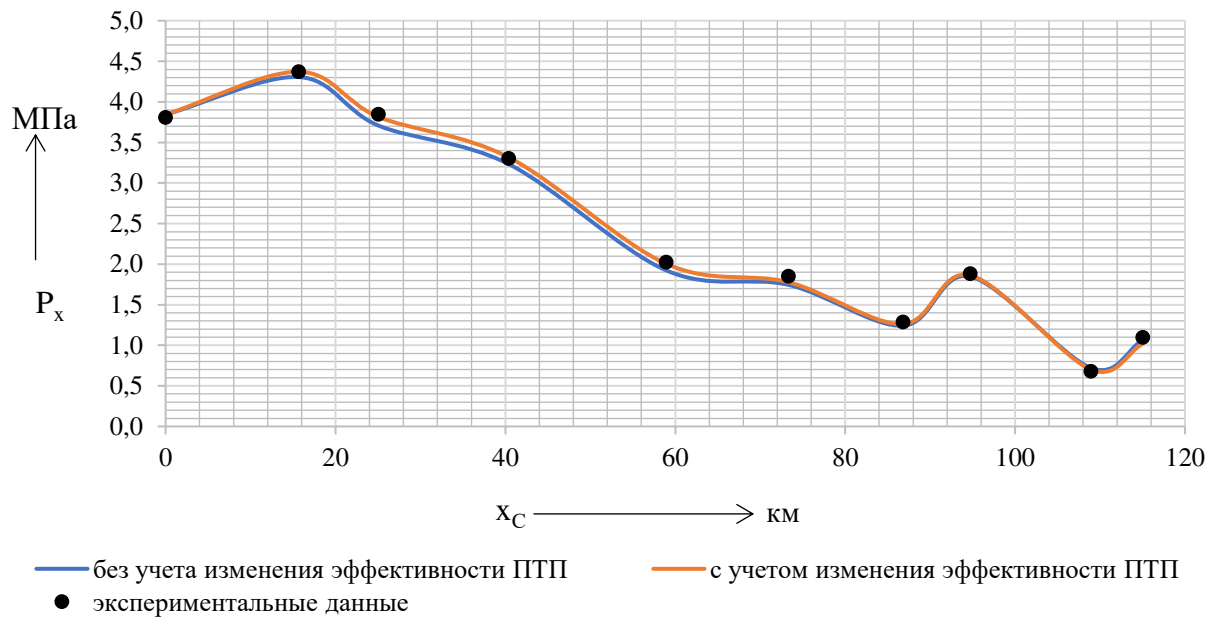


Рисунок 3.2 – Распределение давления для режима перекачки с вводом ПТП в концентрации 8 г /т.

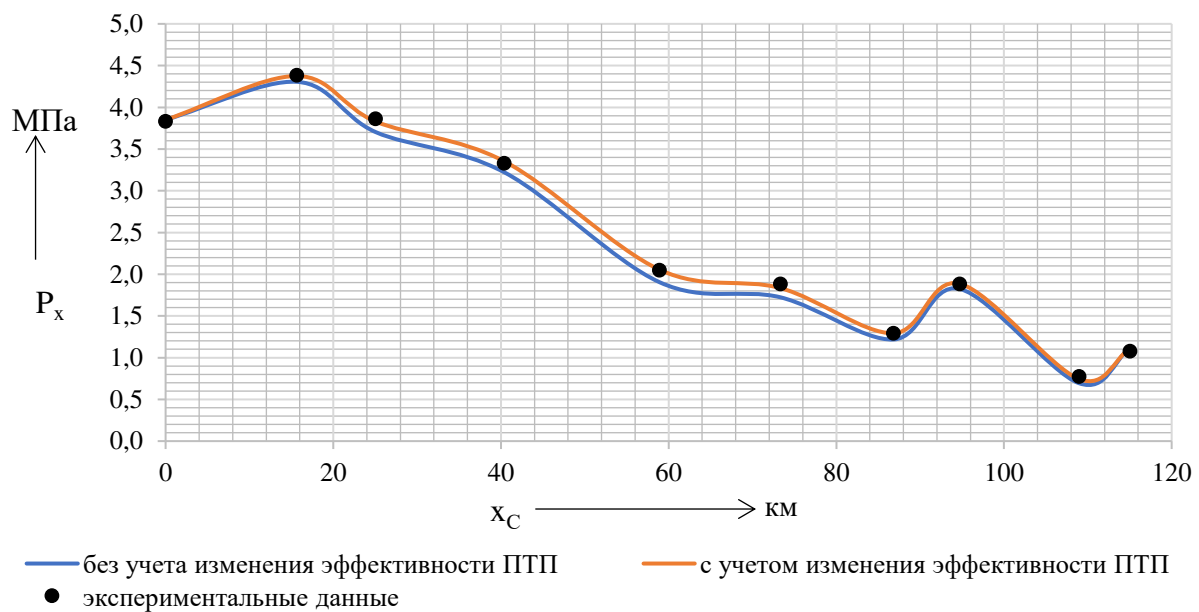


Рисунок 3.3 – Распределение давления для режима перекачки с вводом ПТП в концентрации 6 г /т.

Данные опытно-промышленных испытаний об изменении эффективности противотурбулентной присадки возможно использовать при прогнозных расчетах режимов перекачки с применением ПТП произвольной концентрации. На Рисунке 3.4 изображены графики изменения эффективности

ПТП по длине магистрального трубопровода для двух режимов: с вводом присадки в концентрации 8 г/т и 6 г/т.

Кривые гидравлической эффективности на Рисунке 3.4, начиная со значений, соответствующих $x_C=16$ км, могут быть аппроксимированы следующими зависимостями:

- 1) концентрация 8 г/т

$$\psi(x_C) = 7,12 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 0,1899 \cdot x + 37,39; \quad (3.16)$$

- 2) концентрация 6 г/т

$$\psi(x_C) = 2,58 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 - 0,129 \cdot x + 34,21; \quad (3.17)$$

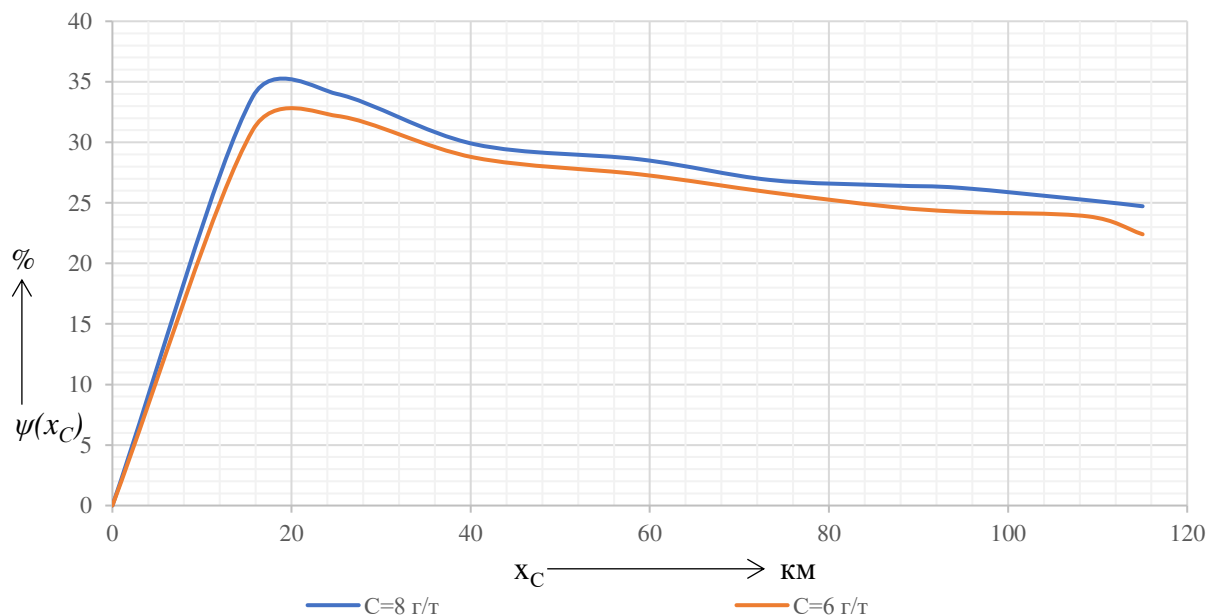


Рисунок 3.4 – Графики изменения эффективности ПТП по длине магистрального трубопровода при концентрациях 8 г/т и 6 г/т

Рассчитаем изменение эффективности по формулам 3.16 и 3.17. Используя полученные значения, методом линейной интерполяции получим значения эффективности ПТП для концентрации – 5 г/т в аналогичных точках трассы (таблица 3.2).

Расчетное изменение эффективности ПТП, введенной в концентрации 5 г/т, по длине магистрального трубопровода, проиллюстрировано графиком на рисунке 3.5.

Таблица 3.2 – Расчетные значения эффективности для режимов перекачки с добавлением ПТП в концентрации 8, 6 и 5 г/т

№ п/п	x_c , км	$\psi_i(x_c)$, %		
		8 г/т	6 г/т	5 г/т
1	2	3	4	5
0	0	0	0	0
1	16	34,59	32,26	31,09
2	25	33,08	31,14	30,17
3	30	32,40	30,62	29,73
4	40	30,88	29,41	28,68
5	59	28,67	27,49	26,90
6	73	27,29	26,12	25,54
7	87	26,27	24,94	24,27
8	95	25,79	24,28	23,53
9	109	25,15	23,19	22,21
10	115	24,97	22,76	21,65

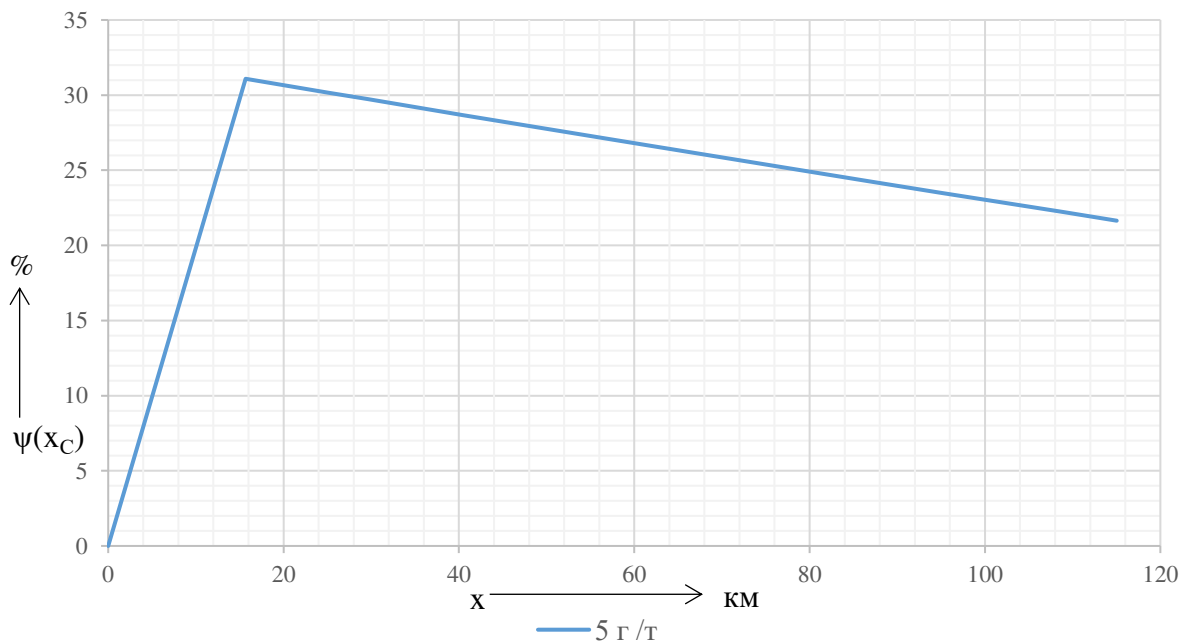


Рисунок 3.5 – График прогнозного изменения эффективности ПТП по длине магистрального трубопровода при концентрации 5 г/т

На основании расчетных данных об изменении эффективности можем спрогнозировать распределение давления для режима перекачки с ПТП в концентрации 5 г/т (таблица 3.3, рисунок 3.6). Сравним расчетные значения давления с данными промышленной эксплуатации МНПП при добавлении

противотурбулентной присадки в концентрации 5 г/т. Как видно из таблицы 3.3 расчетные значения совпали с экспериментальными с погрешностью, не превышающей 5 %.

Таблица 3.3 – Расчет распределения давления по длине технологического участка для режима перекачки с вводом ПТП в концентрации 5 г/т

№п/п	x_C , км	P_{0i} , МПа	$\psi_i(x_C)$, %	P_{di} , МПа	P_{ci} , МПа	Δ_{di} , МПа	Δ_{di} , %
0	1	2	3	4	5	6	7
Концентрация 5 г/т ($Q=1443$ м ³ /ч)							
1	0	4,06	0,0	3,85	3,81	-0,04	-1,05
2	16	4,46	31,1	4,38	4,35	-0,03	-0,58
3	25	3,84	30,2	3,80	3,80	0,00	-0,13
4	40	3,19	28,7	3,35	3,34	-0,01	-0,35
5	59	1,79	26,9	2,04	2,05	0,01	0,31
6	73	1,65	25,5	1,82	1,86	0,06	3,21
7	87	1,06	24,3	1,28	1,30	0,02	1,75
8	95	1,65	23,5	1,86	1,89	0,03	1,47
9	109	0,53	22,2	0,69	0,72	0,03	4,58
10	115	0,85	21,7	1,08	1,05	-0,03	-3,02

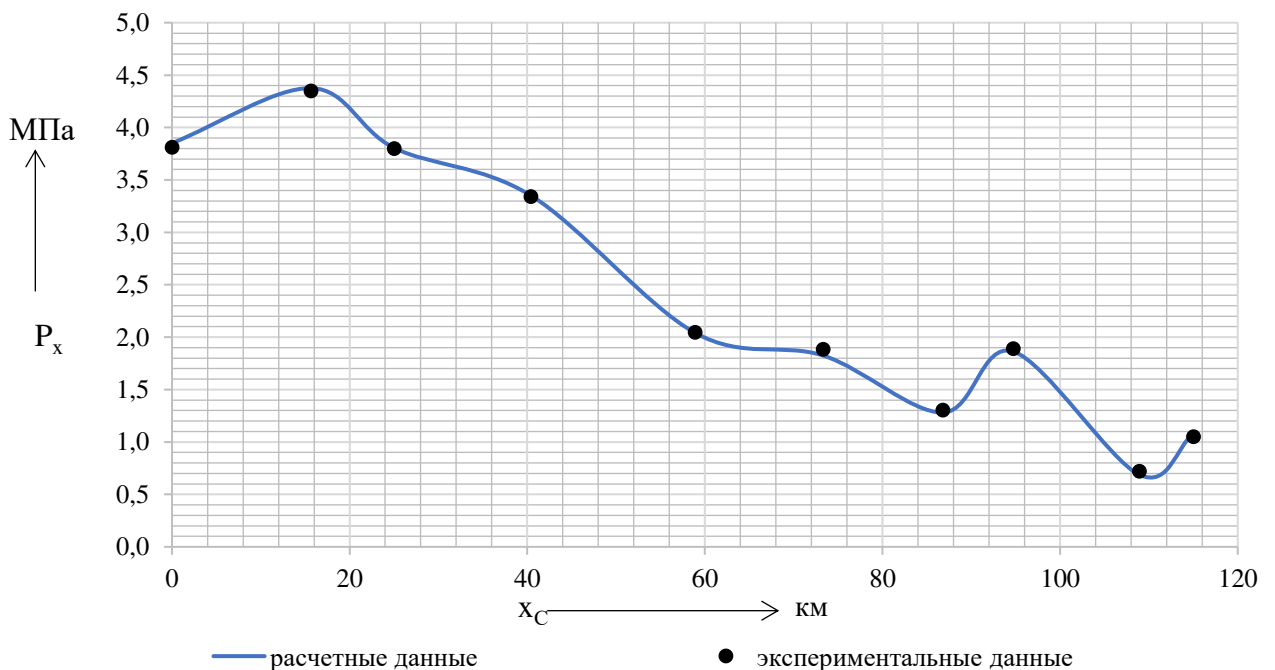


Рисунок 3.6 – Расчетное распределение давления для режима перекачки с вводом ПТП в концентрации 5 г /т.

Участок МН DN700

Исходные данные: Участок МН DN700, длина участка $l=300$ км, разность высотных отметок $\Delta Z=-140$ м. Насосные агрегаты в работе на НПС: НМ 2500-230 – 2 шт. Свойства нефти при условиях перекачки: плотность $\rho=885$ кг/м³, кинематический коэффициент вязкости $\nu=37$ мм²/с. Противотурбулентная присадка «РТ-FLYDE» вводится в двух концентрациях: 8,8 г/т и 4,4 г/т.

Проведем расчет распределения давления аналогично пункту №1. Результаты расчета приведены в таблице 3.4 и проиллюстрированы графиками на рисунках 3.7, 3.8.

Таблица 3.4 – Расчет распределения давления по длине технологического участка для трех режимов.

x_c , км	P_{i0} , МПа	$\psi_i(x_c)$, %	P_i , МПа	P_{ei} , МПа	Δ_i , МПа	Δ_i , %	P_{di} , МПа	Δ_{di} , МПа	Δ_{di} , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Концентрация 8,8 г/т ($Q=1561$ м ³ /ч)									
0	5,30	0,00	4,98	4,98	0,00	0,01	4,98	0,00	0,00
32	4,80	32,50	4,49	4,59	0,10	2,27	4,58	0,01	0,21
60	4,39	31,50	4,10	4,29	0,19	4,38	4,26	0,03	0,55
78	4,11	31,00	3,85	4,10	0,24	5,95	4,06	0,04	0,93
100	3,78	30,00	3,57	3,81	0,24	6,28	3,81	0,00	0,00
116	3,52	28,20	3,33	3,59	0,26	7,23	3,57	0,02	0,68
123	3,54	27,80	3,25	3,53	0,28	7,89	3,49	0,04	1,13
140	3,29	27,00	3,13	3,38	0,25	7,33	3,38	0,00	0,00
158	3,04	27,00	2,77	3,05	0,28	9,09	3,05	0,00	0,00
170	2,90	26,00	2,69	2,96	0,27	9,15	2,96	0,01	0,23
200	2,43	23,70	2,25	2,47	0,22	8,77	2,46	0,00	0,00
228	2,02	22,00	2,11	2,27	0,16	7,11	2,27	0,00	0,00
300	0,90	18,80	0,93	0,93	-0,01	-0,63	0,93	0,00	0,00
Концентрация 4,4 г/т ($Q=1535$ м ³ /ч)									
0	5,30	0,00	5,20	5,20	0,00	0,02	5,20	0,00	0,02
32	4,80	23,30	4,68	4,79	0,11	2,22	4,75	0,04	0,82
60	4,39	23,30	4,28	4,46	0,18	4,09	4,40	0,06	1,27
78	4,11	22,45	4,02	4,18	0,16	3,90	4,17	0,01	0,32
100	3,78	22,55	3,72	3,94	0,22	5,49	3,92	0,02	0,57
116	3,52	21,20	3,48	3,70	0,22	5,99	3,67	0,03	0,79
123	3,54	20,50	3,48	3,68	0,20	5,47	3,66	0,02	0,43
140	3,29	19,80	3,26	3,50	0,24	6,92	3,45	0,05	1,46
158	3,04	20,00	3,02	3,26	0,24	7,37	3,24	0,02	0,55
170	2,90	18,00	2,88	3,07	0,19	6,17	3,05	0,02	0,72

x_C , км	P_{i0} , МПа	$\psi_i(x_C)$, %	P_i , МПа	P_{ei} , МПа	Δ_i , МПа	Δ_i , %	P_{di} , МПа	Δ_{di} , МПа	Δ_{di} , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
200	2,43	16,20	2,43	2,55	0,13	5,04	2,55	0,01	0,28
228	2,02	15,00	2,00	2,13	0,13	5,94	2,09	0,05	2,13
300	0,90	13,30	0,96	0,98	0,02	2,40	0,96	0,02	2,40

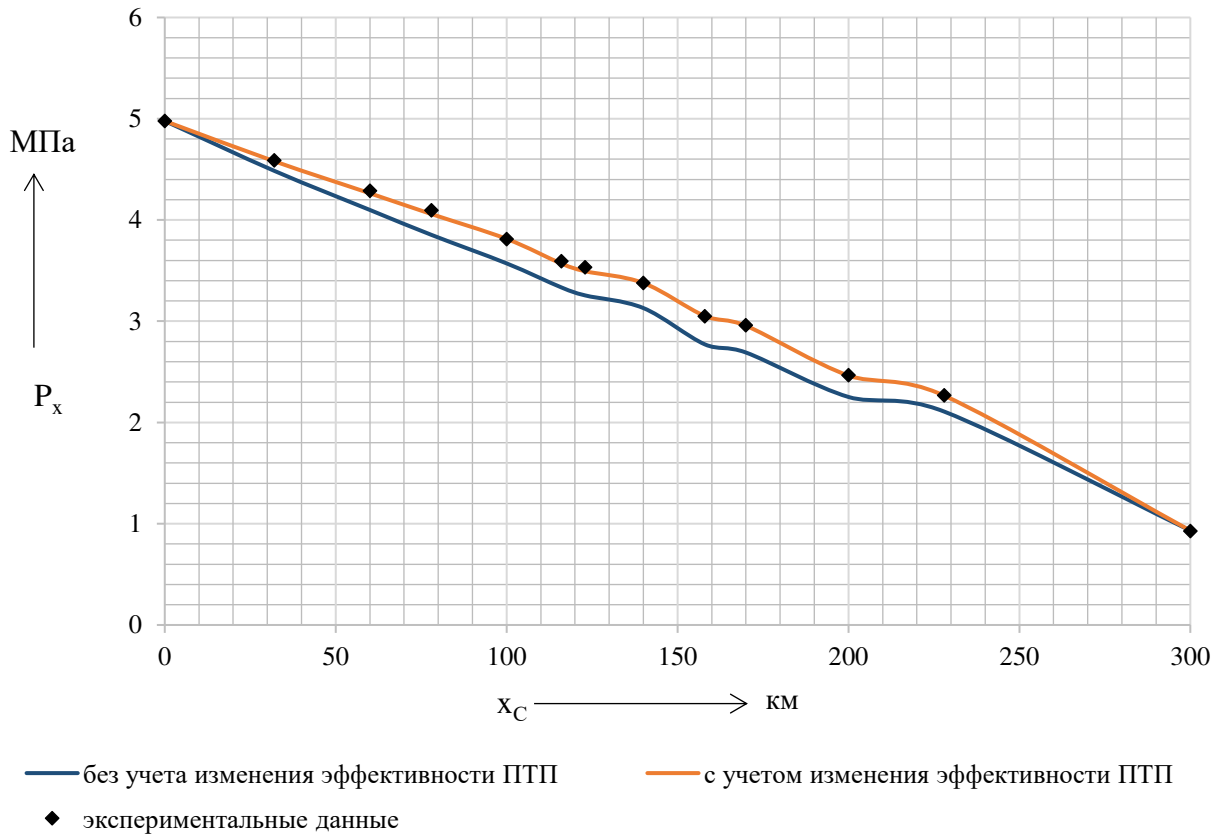


Рисунок 3.7 – Распределение давления для режима перекачки с вводом ПТП в концентрации 8,8 г/т.

Как и в пункте №1, расчеты давления в промежуточных точках трассы с учетом изменения эффективности ПТП показали меньшую погрешность в сравнении с расчетом по средней эффективности.

Проведем прогнозный расчет изменения давления по длине участка магистрального нефтепровода для произвольной концентрации противотурбулентной присадки. Графики изменения эффективности ПТП по длине магистрального трубопровода при концентрациях 8,8 г/т и 4,4 г/т приведены на рисунке 3.9.

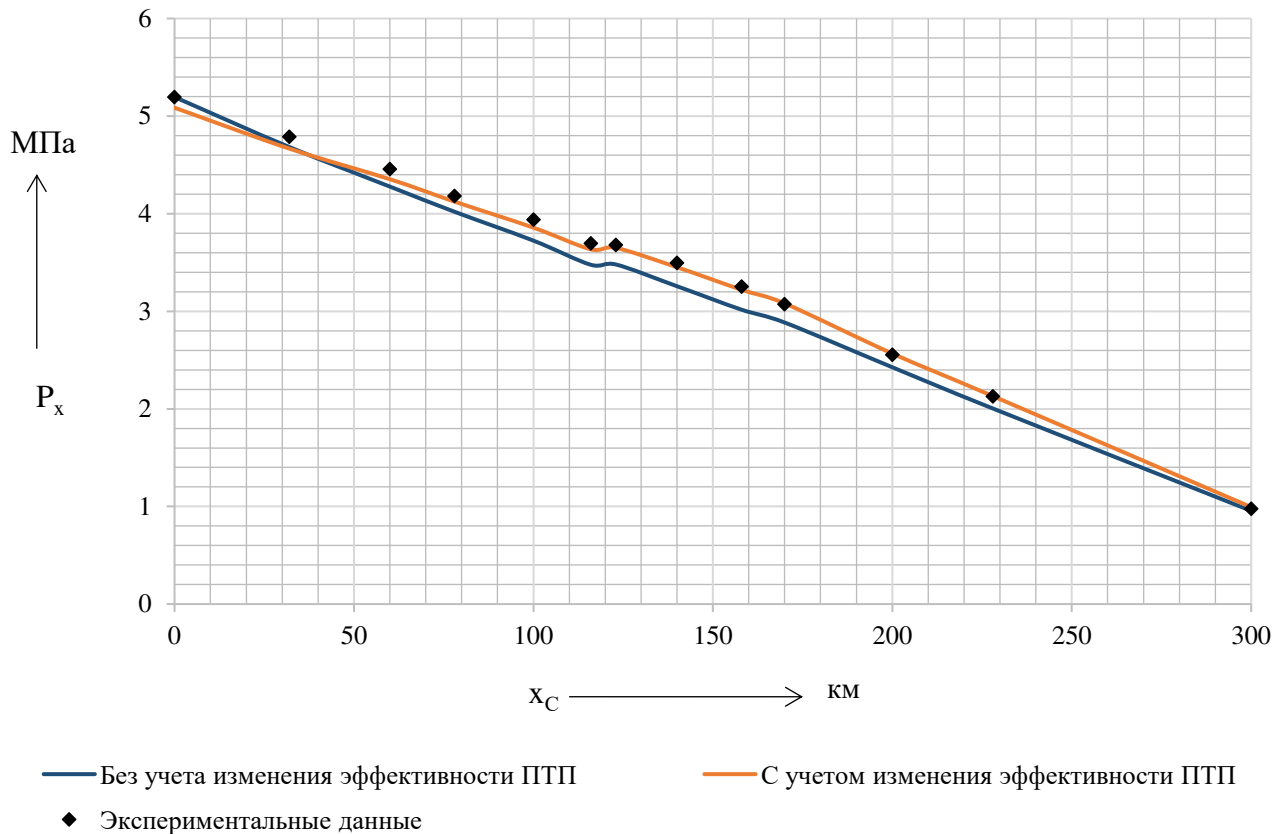


Рисунок 3.8 – Распределение давления для режима перекачки с вводом ПТП в концентрации 4,4 г/т.

Кривые гидравлической эффективности на рисунке 3.9, начиная со значений, соответствующих $x_c=32$ км, могут быть аппроксимированы следующими зависимостями:

1) концентрация 8,8 г/т

$$\psi(x_c) = -1,06 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 0,05 \cdot x + 34,52; \quad (3.18)$$

2) концентрация 4,4 г/т

$$\psi(x_c) = -1,6 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 0,04 \cdot x + 25,44. \quad (3.19)$$

Рассчитаем изменение эффективности по формулам 3.18 и 3.19. Используя полученные значения, методом линейной интерполяции получим значения эффективности ПТП для произвольной концентрации – 6,6 г/т в аналогичных точках трассы (таблица 3.5).

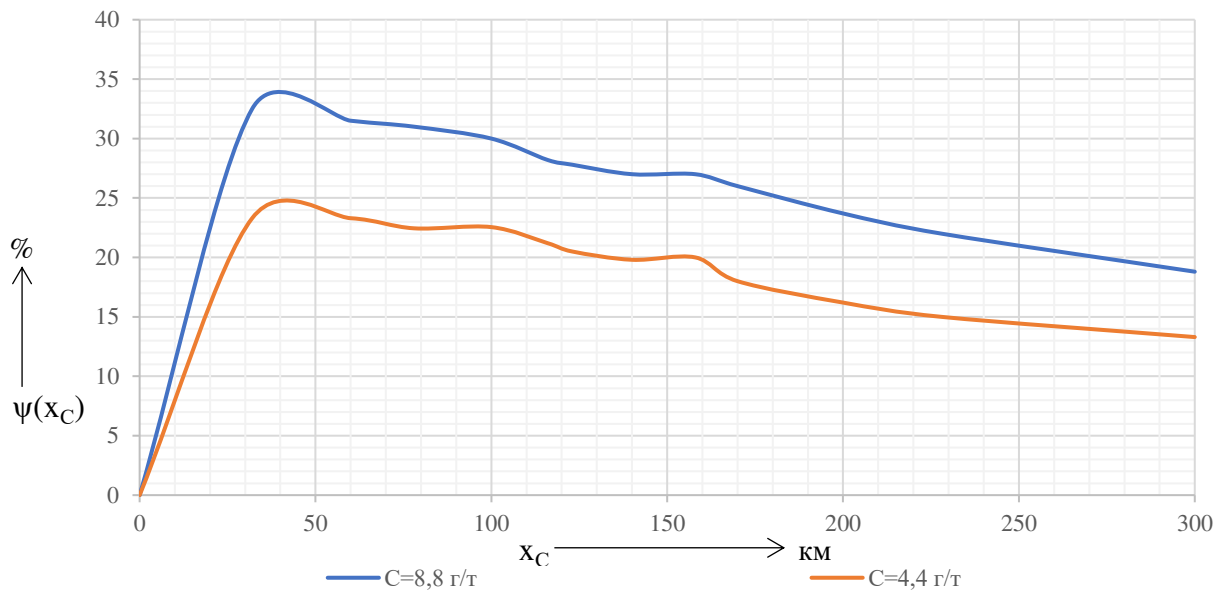


Рисунок 3.9 – Графики изменения эффективности ПТП по длине магистрального трубопровода при концентрациях 8,8 г/т и 4,4 г/т

Таблица 3.5 – Расчетные значения эффективности для режимов перекачки с добавлением ПТП в концентрации 8,8, 4,4 и 6,6 г/т

x, км	$\psi_i(x_c), \%$		
	8,8 г/т	4,4 г/т	6,6 г/т
1	2	3	4
0	0,00	0,00	0,00
32	32,80	24,21	28,51
60	31,13	23,10	27,11
78	29,96	22,38	26,17
100	28,44	21,48	24,96
116	27,27	20,81	24,04
123	26,74	20,52	23,63
140	25,42	19,80	22,61
158	23,94	19,03	21,49
170	22,92	18,51	20,72
200	20,24	17,19	18,72
228	17,56	15,94	16,75
300	9,91	12,59	11,25

Расчетное изменение эффективности ПТП, введенной в концентрации 6,6 г/т, по длине магистрального трубопровода, проиллюстрировано графиком на рисунке 3.10.

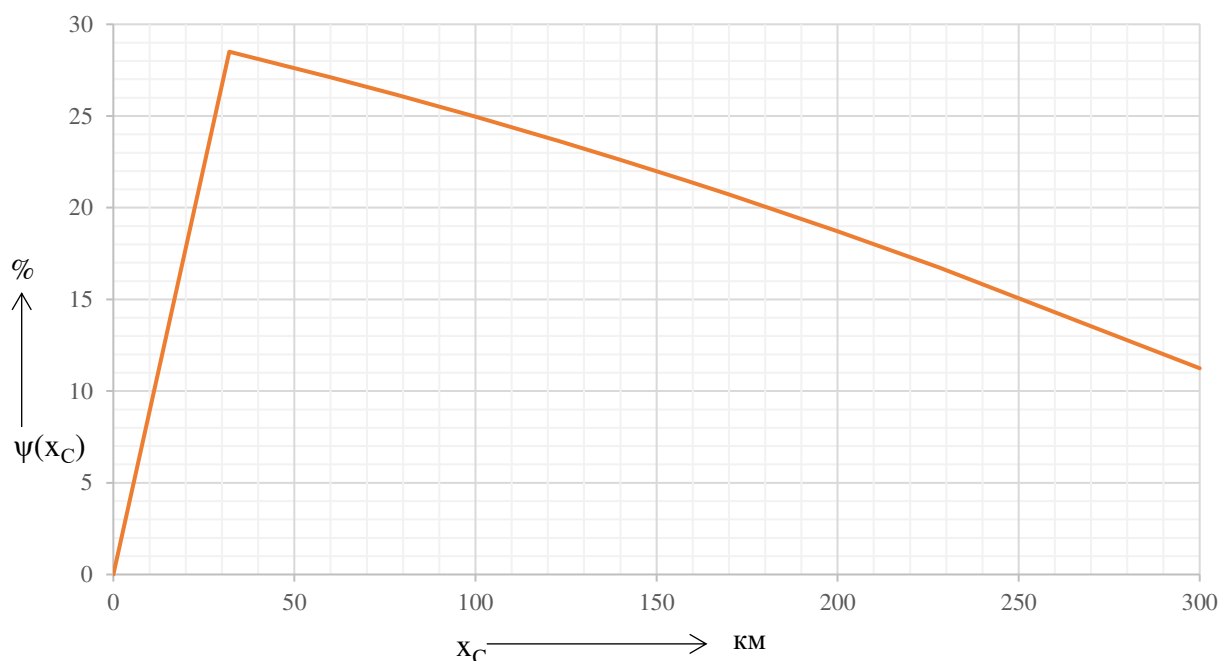


Рисунок 3.10 – График прогнозного изменения эффективности ПТП по длине магистрального трубопровода при концентрации 6,6 г/т

На основании расчетных данных об изменении эффективности можем спрогнозировать распределение давления для режима перекачки с ПТП в концентрации 6,6 г/т (таблица 3.6, рисунок 3.11).

Таблица 3.6 – Расчет распределения давления по длине технологического участка для режима перекачки с вводом ПТП в концентрации 6,6 г/т.

x_c , км	ψ_i , %	P_{di} , МПа
0	0,00	5,09
32	28,51	4,67
60	27,11	4,34
78	26,17	4,12
100	24,96	3,85
116	24,04	3,62
123	23,63	3,63
140	22,61	3,41
158	21,49	3,17
170	20,72	3,03
200	18,72	2,53
228	16,75	2,04
300	11,25	0,69

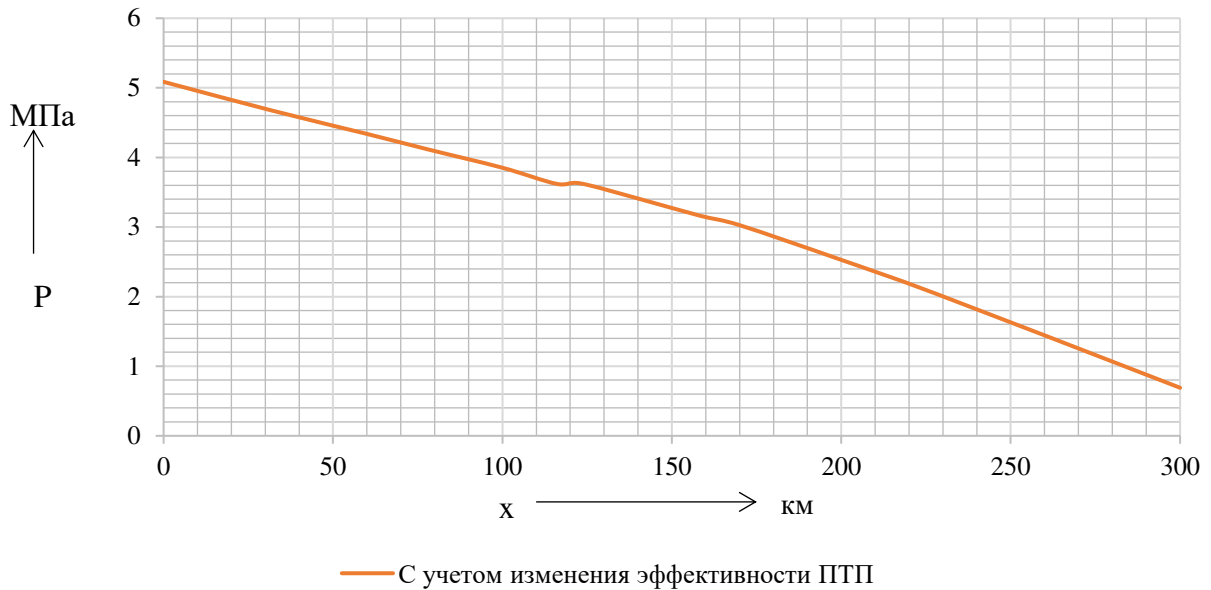


Рисунок 3.11 – Расчетное распределение давления для режима перекачки с вводом ПТП в концентрации 6,6 г /т.

3.4 Выводы по главе 3

1. Разработана методика расчета распределения давления по длине магистральных нефте- и нефтепродуктопроводов при эксплуатации с добавлением противотурбулентных присадок с учетом изменения их интегральной эффективности, вызванного путевой деградацией. Диспетчеры, управляющие технологическим участком магистрального трубопровода, при превышении давления нормативных значений на 0,2 МПа или при снижении на 0,05 МПа, по распоряжению руководства эксплуатирующей организации, обязаны осуществить остановку перекачки. Показано, что расчет распределения давления по длине магистрального трубопровода, в соответствии с существующей методикой, по среднему значению гидравлической эффективности противотурбулентных присадок, приводит к отклонению расчетных параметров от фактических на величину, превышающую 0,2 МПа. Применение предложенной методики позволило сократить отклонение до значений, не превышающих 0,08 МПа.

2. Достигнуто соответствие экспериментальным данным результатов прогнозного гидравлического расчета магистрального нефтепродуктопровода по предложенной методике для режима с добавлением противотурбулентной присадки в концентрации 5 г/т по известным данным об изменении интегральной эффективности присадок для концентраций 6 и 8 г/т, с относительной погрешностью, не превышающей 5%.

4 ИЗМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА МАГИСТРАЛЬНОГО ТРУБОПРОВОДА

4.1 Факторы, влияющие на эффективность противотурбулентных присадок

Известно, что на эффективность противотурбулентных присадок влияют гидродинамические параметры трубопровода – скорость и режим течения, касательные напряжения на стенке трубы [225, 109, 36, 73, 90, 72, 136, 112]; свойства перекачиваемой среды [42]; температура [66, 83, 103, 115]; конструктивные и геометрические параметры трубопровода [107, 111]; концентрация и природа полимера [77, 79, 82, 108, 109, 110, 112, 105, 168], механическая деструкция полимерных цепей [68, 119, 113], форма выпуска присадки [57], наличие АСПО [103].

В работах [18] и [19] изучено влияние на эффективность присадок из полиальфаолефинов температуры в различные времена года. В статьях установлено, что эффективность присадки зависит от температуры нефти. Различная эффективность противотурбулентных присадок обусловлена различной способностью полимера растворяться в нефти при разной температуре. На растворимость полимера оказывает влияние наличие асфальтосмолистых компонентов в нефти, что усиливается при смене времени года с летнего на зимнее.

В статье [67] рассматривается влияние температуры на скорость течения разбавленных растворов полимеров. На основании экспериментальных данных был сделан вывод, что при повышении температуры потока снижается эффективность присадки и эффект снижения гидравлического сопротивления. То есть эксплуатация полимерных присадок в районах с наиболее низкими среднегодовыми температурами наиболее выгодно, как с технологической, так и экономической точки зрения. В статье [71] рассмотрено применение

противотурбулентных присадок в трубопроводном транспорте углеводородов в условиях, приближенных к Арктике. Также определены обязательные условия для применения присадок в качестве энергосберегающей технологии в условиях, приближенных к Арктике.

В работах [78, 79, 80] изучено влияние различных поверхностно-активных веществ на эффективность сополимеров акриламида при применении последних в качестве противотурбулентных присадок. В ходе экспериментов обнаружено, что для ряда композиций полимер-ПАВ обнаружен неаддитивный характер их влияния на процесс снижения гидравлического сопротивления потоков, что фиксируется по проявлению эффектов антагонизма и синергизма. Был сделан вывод, что правильный выбор пары ПАВ-полимер способствует оптимизации процессов перекачки в трубопроводном транспорте.

В статье [77] представлена количественная оценка влияния концентрации и молекулярных параметров сополимеров акриламида с акрилатом натрия на гидравлическую эффективность при использовании их в качестве добавок, снижающих гидравлическое сопротивление турбулентных потоков прямых эмульсий нефти.

Авторы работы [168] сравнивали течение растворов полиакриламида линейной и разветвленной структуры. Экспериментально установлено, что раствор разветвленного полиакриамида более устойчив к снижению противотурбулентной эффективности в зависимости от времени действия сдвигающих нагрузок.

Авторы [125] приводят экспериментальные исследования влияния кривизны труб на эффект снижения гидродинамического сопротивления противотурбулентными присадками для однофазных и двухфазных потоков. Авторы приходят к выводу, что в трубах с искривленной геометрией эффективность ПТП снижается.

В работе [90] большое внимание уделяется определению минимальных («пороговых») значений чисел Рейнольдса, при которых в условиях

турбулентного течения начинает проявляться эффект Томса, для различных пар «полимер-растворитель».

По результатам многочисленных лабораторных исследований течения разбавленных полимерных растворов [225, 72] и, в частности, противотурбулентных присадок [109, 36], известно, что эффективность проявления эффекта Томса увеличивается с ростом чисел Рейнольдса. Однако, многие исследователи приводят в своих работах свидетельства о том, что такой рост эффективности присадок ограничен, и связывают это с возникновением деструкции макромолекул полимеров под действием касательных напряжений в процессе течения [160, 46, 86, 84], или с уменьшением пристенного слоя и влиянием шероховатости.

Авторы работы [75] представили методику определения оптимальной концентрации противотурбулентных присадок на основе их паспортных характеристик. В статье [76] представлена методика анализа эффективности противотурбулентных присадок различных марок при помощи дискового реометра с целью их применения в трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов. В ходе эксперимента установлено, что гидравлическая эффективность присадок становится положительной в диапазоне чисел Рейнольдса 140-240 тыс., продолжает возрастать с увеличением числа Рейнольдса и достигает максимальной эффективности в диапазоне 600-700 тыс. Также при увеличении концентрации присадки до 20-40 ppm также происходит возрастание противотурбулентной эффективности присадок, дальнейшее повышение концентрации напротив вызывает некоторое снижение эффективности присадки.

Изучением совместного применения противотурбулентных присадок и лупингов, как средств повышения производительности магистральных трубопроводов занимались в работах [123, 116, 118].

Так, например, в работе [123] рассмотрены различные комбинации применения лупингов и присадок при транспортировке нефти по нефтепроводу Мелейя-Эль-Хамра (Египет). Авторы приходят к выводу, что

совместное применение лупингов и противотурбулентных присадок экономически более целесообразно, чем строительство промежуточной насосной станции.

Авторами работы [116] предложена математическая модель течения нефти в трубопроводе с подключенным лупингом и вводом противотурбулентных присадок. Далее в работе [118] теми же авторами предлагается аналогичная модель для газожидкостных смесей.

Указанные исследования имеют огромное практическое значение в области транспортировки жидких углеводородов с применением противотурбулентных присадок. Однако, в целях расширения фундаментальных представлений об эффекте Томса необходимо также обратить внимание на изменение эффективности противотурбулентных присадок при подключении лупинга.

4.2 Влияние режимов течения на изменение эффективности противотурбулентных присадок

Проведем исследование влияния режимов течения на изменение эффективности противотурбулентных присадок в процессе их применения при эксплуатации магистральных трубопроводов [49].

В качестве исходных данных для исследований были приняты параметры технологических режимов транспортировки дизельного топлива плотностью $\rho = 845 \text{ кг/м}^3$, кинематический коэффициент вязкости $\nu = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, по магистральному нефтепродуктопроводу Ду500 общей протяженностью $l=177 \text{ км}$. По трассе нефтепродуктопровода на участке 58- 108 км расположен лупинг Ду500. Головная станция – НПС-1 (0 км), промежуточная станция – НПС-2 (115 км). Ввод присадки осуществляется на НПС-1. Расположение датчиков давления по трассе показано на расчетной схеме (рисунок 4.1). Характеристики технологических режимов, при которых проводились исследования сведены в таблицу 4.1. Чтобы исключить

возможную деструкцию полимеров в насосах НПС-2 рассмотрим участок нефтепродуктопровода от НПС-1 до НПС-2.

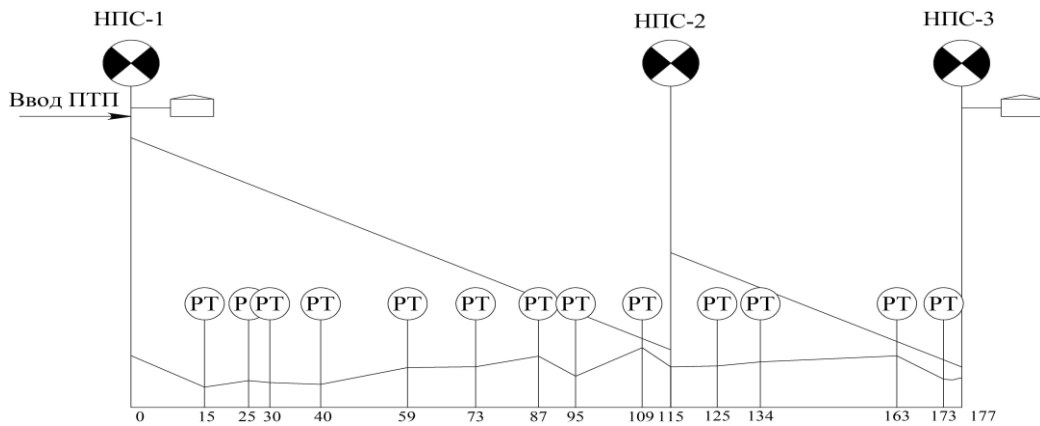


Рисунок 4.1 – Расчетная схема технологического участка

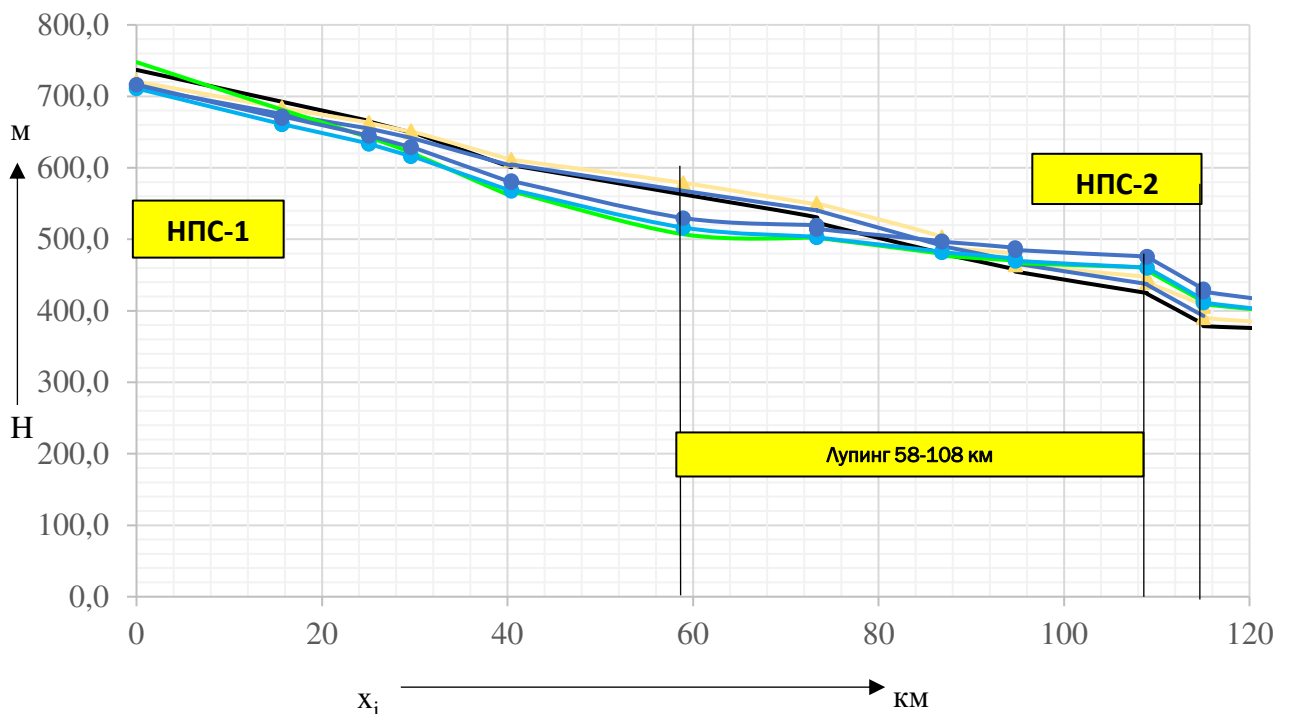
Для определения изменения эффективности противотурбулентных присадок при открытии лупинга были рассмотрены режимы 2-0-№1, 2-0-№2, 2-0-№3, 2-0-№4, 2-0-№5, 2-0-№6 (таблица 4.1). Графики изменения напора по длине трубопровода для указанных режимов приведены на рисунке 4.2.

На рисунке 4.3 представлены результаты расчета изменения эффективности противотурбулентных присадок по длине МНПП при транспортировке нефтепродукта на режимах 2-0-№2, 2-0-№3, 2-0-№5, 2-0-№6. Как видно из рисунка, при совместном применении лупинга и ввода противотурбулентной присадки, в качестве способов увеличения пропускной способности трубопровода, эффективность противотурбулентной присадки снижается.

Таблица 4.1 – Характеристика исследуемых технологических режимов

№ технологического режима	Количество МНА в работе	Концентрация ПТП, г/т	Лупинг	Комбинация подключения НА	
				НПС-1	НПС-2
				ПНА – 2х20НДсН-М МНА – 3хНМ1700-300	МНА – 3хНМ1700-300
1	2	3	4	5	6
2-0-№1	2	0	Закрыт	1хПНА + 2хМНА	НПС не в работе
2-0-№2		6			
2-0-№3		8			
2-0-№4		0	Открыт		

№ технологического режима	Количество МНА в работе	Концентрация ПТП, г/т	Лупинг	Комбинация подключения НА	
				НПС-1	НПС-2
				ПНА – 2х20НДсН-М МНА – 3хНМ1700-300	МНА – 3хНМ1700-300
1	2	3	4	5	6
2-0-№5		6			
2-0-№6		8			
2-1-№1		0			
2-1-№2	3	6	Открыт	1хПНА + 2хМНА	1хМНА
2-1-№3		8			
3-2-№1	5	0	Открыт	1хПНА + 3хМНА	2хМНА
3-2-№2		6			
3-2-№3		8			



- режим 2-0-№1; C=0 г/т; лупинг закрыт
- режим 2-0-№2; C=6 г/т; лупинг закрыт
- режим 2-0-№3; C=8 г/т; лупинг закрыт
- режим 2-0-№4; C=0 г/т; лупинг открыт
- режим 2-0-№5; C=6 г/т; лупинг открыт
- режим 2-0-№6; C=8 г/т; лупинг открыт

Рисунок 4.2 – Графики изменения напора по длине трубопровода при транспортировке нефтепродукта на режимах 2-0-№1, 2-0-№2, 2-0-№3, 2-0-№4, 2-0-№5, 2-0-№6.

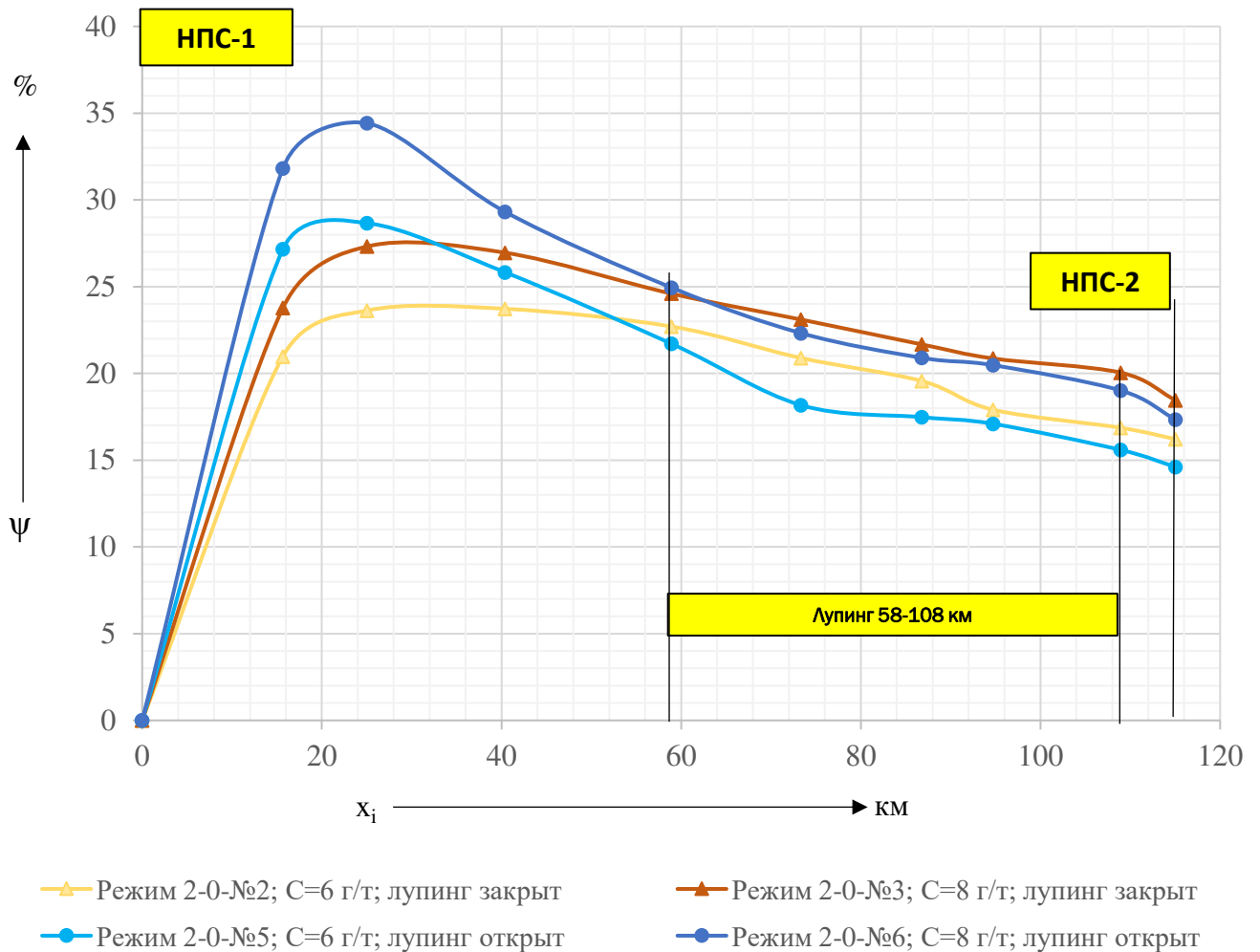


Рисунок 4.3 – Изменение эффективности противотурбулентных присадок по длине МНПП при транспортировке нефтепродукта на режимах 2-0-№2, 2-0-№3, 2-0-№5, 2-0-№6

Рассмотрим режимы 2-0-№4, 2-0-№5, 2-0-№6, 2-1-№1, 2-1-№2, 2-1-№3, 3-2-№1, 3-2-№2, 3-2-№3. Графики изменения напора по длине трубопровода для указанных режимов приведены на рисунке 4.4. На рисунке 4.5 представлены графики изменения эффективности противотурбулентных присадок по длине МНПП при транспортировке нефтепродукта на режимах 2-0-№5, 2-0-№6, 2-1-№2, 2-1-№3, 3-2-№2, 3-2-№3. Как видно из рисунка, при переходе от режимов 2-0-№5 (2-0-№6) к режимам 2-1-№2 (2-1-№3) соответственно эффективность противотурбулентных присадок возрастает. Однако, при переходе от режимов 2-1-№2 (2-1-№3) к 3-2-№2 (3-2-№3) соответственно, эффективность снижается.

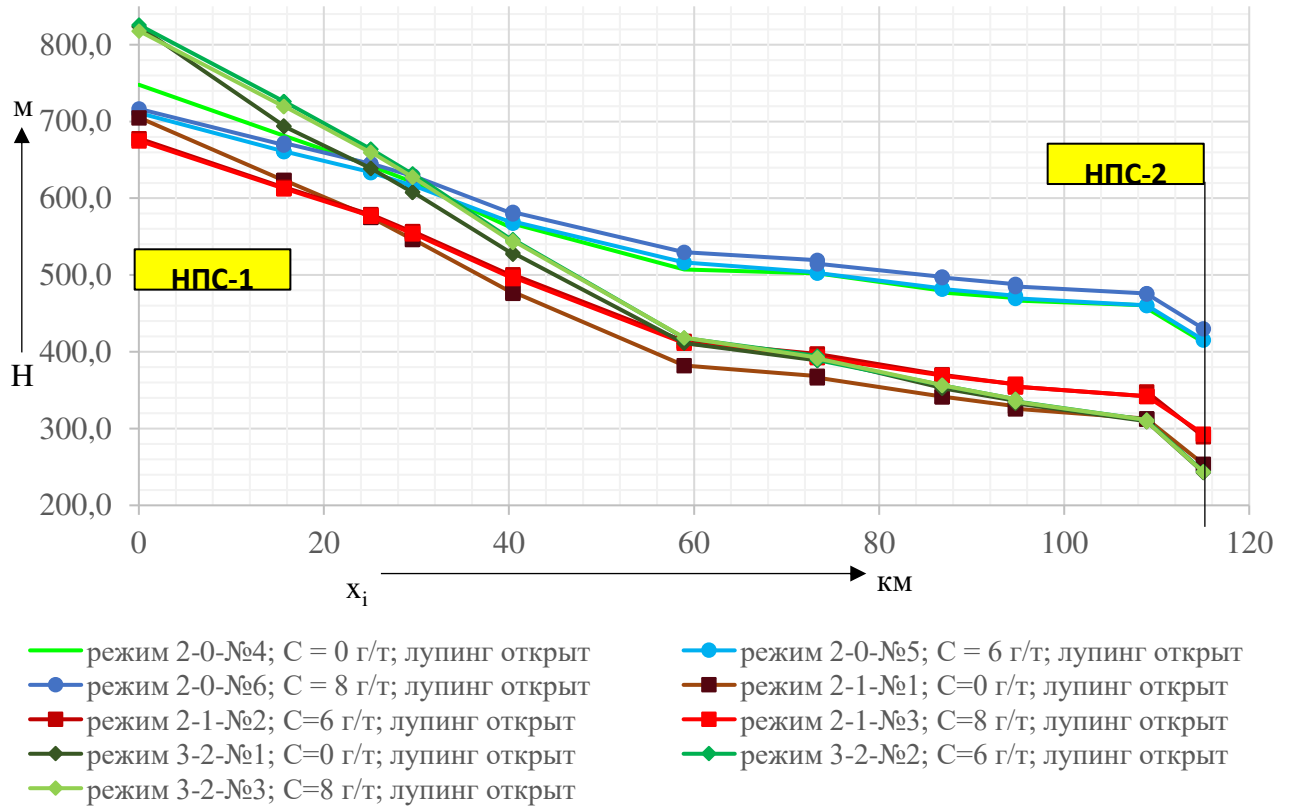


Рисунок 4.4 – Графики изменения напора по длине трубопровода при транспортировке нефтепродукта на режимах 2-0-№4, 2-0-№5, 2-0-№6, 2-1-№1, 2-1-№2, 2-1-№3, 3-2-№1, 3-2-№2, 3-2-№3

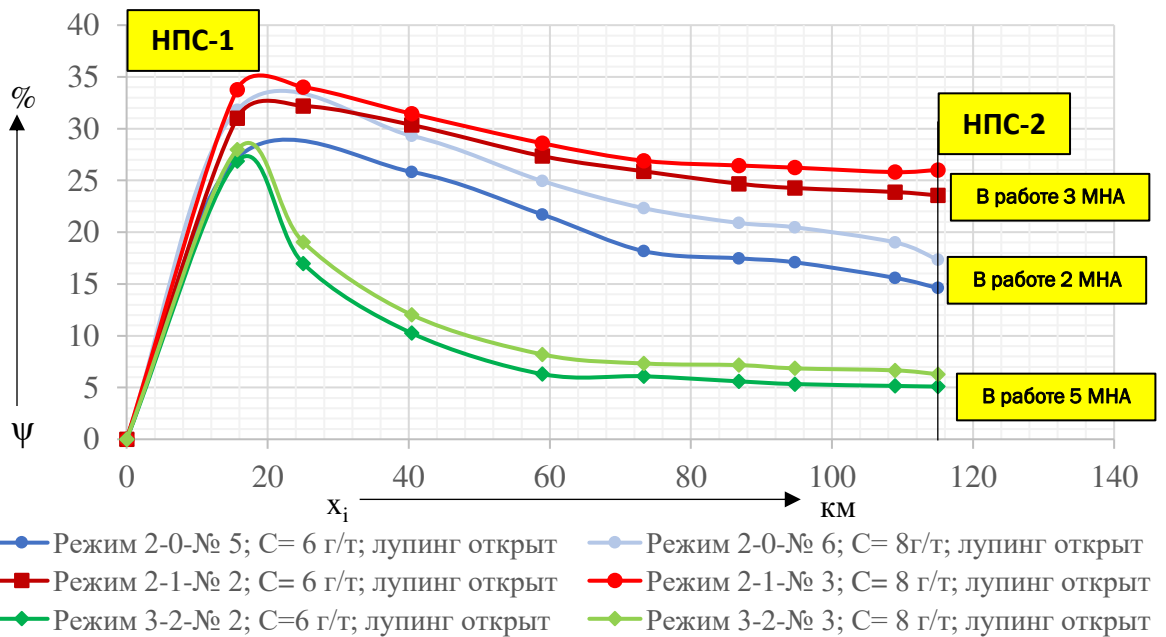


Рисунок 4.5 – Изменение эффективности противотурбулентных присадок по длине МНПП при транспортировке нефтепродукта на режимах 2-0-№5, 2-0-№6, 2-1-№2, 2-1-№3, 3-2-№2, 3-2-№3

В таблице 4.2 приведены расчетные значения чисел Рейнольдса, касательных напряжений и эффективности ПТП для исследуемых режимов.

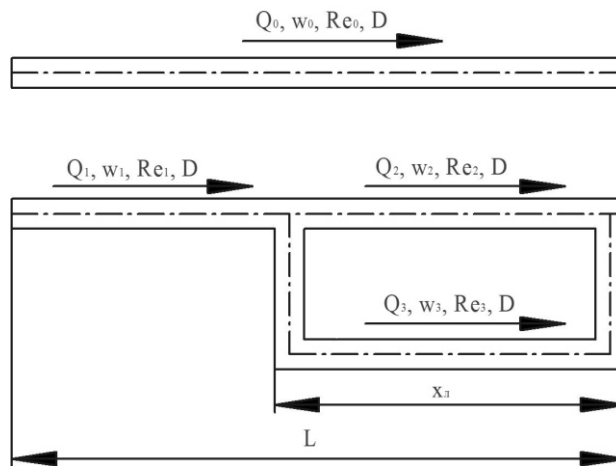


Рисунок 4.6 – Принципиальная расчетная схема подключения лупинга

При подключении лупинга производительность трубопровода увеличивается $Q_1 > Q_0$ (рисунок 4.6). При этом возрастает скорость $w_1 > w_0$ и число Рейнольдса $Re_1 > Re_0$. Однако на участке с подключенным лупингом, в основной нитке и лупинге производительность, скорость и число Рейнольдса снижаются. Взаимосвязь между расходами в основной нитке на участке без лупинга и на участке с лупингом выражается формулой:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 = Q_2 \left[1 + \left(\frac{D_l}{D} \right)^{\frac{5-m}{2-m}} \right]; \quad (4.1)$$

При $D_l = D$, $Q_1 = 2 \cdot Q_2$.

Таким образом, при подключении лупинга эффективность противотурбулентной присадки на участке с лупингом, снижается в основном трубопроводе и в лупинге из-за снижения скорости и числа Рейнольдса потока, что сказывается на общей (интегральной) эффективности.

Причиной снижения эффективности присадки при переходе к режимам с более высокими числами Рейнольдса и касательными напряжениями (режимы 3-2-№2, 3-2-№3) является процесс механической деструкции

полимерных цепей. Для оценки возможности проявления разрыва химических связей в рассматриваемых гидродинамических условиях применим уравнение, полученное в разделе 2:

$$W = \frac{\tau_0^2 M^2 [\eta]}{2cRT\rho} \sum_{p=1}^n \frac{(\omega\theta_m)^2}{p^4 + (\omega\theta_m)^2} \geq E_0.$$

Противотурбулентная присадка представляет собой раствор полимеров и сополимеров терминальных олефинов с длиной боковой цепи C₆-C₄ в бутаноле-1. Основой сополимера является гексен-1 [98]. Молярная масса присадки – $M = 5,8 \cdot 10^3$ кг/моль, характеристическая вязкость $[\eta] = 1,32$ м³/кг [70].

Для проведения сравнительного анализа выбраны режимы 2-0-№6, 2-1-№3, 3-2-№3.

Максимальное время релаксации:

$$\begin{aligned} \theta_m &= 0,608 \frac{[\eta] M \eta_s}{RT} = \\ &= 0,608 \frac{1,32 \cdot 5,8 \cdot 10^3 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 293,15} \approx 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ с.} \end{aligned}$$

Количество кинетически независимых сегментов в макромолекуле равно:

$$\begin{aligned} p &= \left(\frac{2 \cdot b \cdot M^{2/3} \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \cdot \Phi^{1/3}}{\mu \cdot [\eta]^{1/3}} \right)^2 = \\ &= \left(\frac{2 \cdot 1,54 \cdot 10^{-10} \cdot (5,8 \cdot 10^3)^{2/3} \cdot \sin \frac{\varphi}{2} \cdot (2,84 \cdot 10^{23})^{1/3}}{0,0842 \cdot (1,32)^{1/3}} \right)^2 \approx 3334. \end{aligned}$$

Для молекул полигексена [72]:

- длина связи С-С в основной цепи макромолекулы $b = 1,54 \cdot 10^{-10}$ м;
- валентный угол между ковалентными связями $\varphi = 109^\circ$;
- молярная масса мономерного звена $\mu = 84,16$ г/моль.

Таблица 4.2 – Расчетные показатели исследуемых режимов

Режим	Концентрация ПТП, г/т	Расход Q, т/ч	Положение лупинга	Re		коэффициент гидравлического сопротивления λ		Касательные напряжения τ , Па		Эффективность ПТП ψ , %		
				участок без лупинга (0-58 км)	участок с лупингом (58-115 км)	участок без лупинга (0-58 км)	участок с лупингом (58-115 км)	участок без лупинга (0-58 км)	участок с лупингом (58-115 км)	По всему МНПП	участок без лупинга (0-58 км)	участок с лупингом (58-115 км)
1	2	3	8	9	10	11	12	13	14	16	17	18
Влияние лупинга (0-58 км)												
2-0-№1	0	847,5	закрыт	237890	-	0,01780	-	3,83	-	-	-	-
2-0-№2	6	870	закрыт	244206	-	0,01775	-	4,03	-	16,21	22,70	9,99
2-0-№3	8	890	закрыт	249820	-	0,01771	-	4,20	-	18,46	24,60	12,57
2-0-№4	0	915	открыт	256837	128419	0,01766	0,01921	4,43	1,20	-	-	-
2-0-№5	6	930	открыт	261048	130524	0,01763	0,01916	4,57	1,24	14,61	21,71	3,46
2-0-№6	8	930	открыт	261048	130524	0,01763	0,01916	4,57	1,24	17,34	24,95	2,01
Влияние τ и Re ($Re_1=25000$; $Re_2=1250000$)												
2-0-№4	0	915	открыт	256837	128419	0,01766	0,01921	4,43	1,20	-	-	-
2-0-№5	6	930	открыт	261048	130524	0,01763	0,01916	4,57	1,24	14,61	21,71	3,46
2-0-№6	8	930	открыт	261048	130524	0,01763	0,01916	4,57	1,24	17,34	24,95	2,01
2-1-№1	0	1150	открыт	322801	161401	0,01729	0,01862	6,85	1,84	-	-	-
2-1-№2	6	1220	открыт	342450	171225	0,01721	0,01848	7,67	2,06	23,56	27,35	14,01
2-1-№3	8	1230	открыт	345257	172628	0,01719	0,01846	7,79	2,09	26,01	28,59	19,52
3-2-№1	0	1460	открыт	409817	204908	0,01697	0,01809	10,84	2,89	-	-	-
3-2-№2	6	1500	открыт	421045	210522	0,01693	0,01804	11,41	3,04	5,09	6,30	2,13
3-2-№3	8	1500	открыт	421045	210522	0,01693	0,01804	11,41	3,04	6,29	8,20	1,60

Для проверки условия возникновения механической деструкции проведем расчет упругой энергии, запасаемой в одном моле химических связей между кинетическими сегментами макромолекулы противотурбулентной присадки в условиях транспортировки дизельного топлива на режимах 2-0-№6, 2-1-№3, 3-2-№3 (таблица 4.3).

Согласно проведенным расчетам, при транспортировке дизельного топлива по магистральному трубопроводу на режиме 3-2-№3 с пятью магистральными насосами ($C = 8$ г/т, $Re = 421045$, $\tau = 11,41$ Па) связями между кинетическими сегментами макромолекул противотурбулентной присадки упруго запасается 208,51 кДж/моль энергии. Однако данное значение превышает первый уровень энергии активации деструкции «слабых» химических связей, который составляет 120-130 кДж/моль и близко ко второму уровню – 220 кДж/моль [10, 94]. Проведенные расчеты позволяют сделать вывод о том, что на режиме 3-2-№3 происходит механическая деструкция макромолекул противотурбулентной присадки, имеющих молярную массу $M = 5,8 \cdot 10^3$ кг/моль и более.

Таблица 4.3 – Результаты расчета упругой энергии, запасаемой в одном моле химических связей между кинетическими сегментами макромолекулы противотурбулентной присадки в условиях транспортировки дизельного топлива на режимах 2-0-№6, 2-1-№3, 3-2-№3

Параметр	Режим		
	2-0-№6	2-1-№3	3-2-№3
Концентрация, г/т	8		
Эффективность ПТП ψ , %	17,34	26,01	6,29
Расход Q, т/ч	930	1230	1500
Re	261048	345257	421045
Касательные напряжения τ , Па	4,57	7,79	11,41
Скорость сдвига, 1/с	1802,56	3074,35	4502,76
Упругая энергия, кДж/моль	19,83	78,52	208,51

Таким образом, становится возможным сделать вывод о существовании максимального «порога» значений касательных напряжений трения $\tau_{пор}^{max}$, при достижении которого рост гидравлической эффективности противотурбулентной присадки сменяется падением, вызванным механической деструкцией. Для рассматриваемого примера расчетное значение верхних «пороговых» напряжений составляет $\tau_{пор}^{max} \approx 9,2 \text{ Па}$.

Снижение гидравлической эффективности противотурбулентных присадок по длине МНПП на всех режимах обусловлено распадом ассоциатов макромолекул. Наличие крупных ассоциатов макромолекул в разбавленных полимерных растворах, у которых обнаружена способность к проявлению эффекта Томса, экспериментально доказано в работах [9, 15]. На основании проведенных исследований течения растворов полиоксиэтилена, карбоксиметилцеллюлозы и гуаровой смолы авторы делают вывод о преимущественном влиянии надмолекулярных образований полимеров на эффект снижения гидродинамического сопротивления по сравнению с изолированными макромолекулами. В работах [9, 8, 15] предложена модель снижения гидравлического сопротивления турбулентных течений жидкостей с малыми добавками полимеров, основанная на представлении о гашении крупными частицами полимеров турбулентных вихрей, характерный масштаб которых не превышает размер данных частиц. При этом колмогоровский масштаб турбулентности составляет 10^{-4} - 10^{-5} м, что в несколько раз превышает длину изолированной макромолекулы.

Аналогичные выводы о влиянии ассоциатов макромолекул на эффект Томса позднее были сделаны на основании экспериментальных данных, полученных на турбореометрической установке дискового типа для растворов полиэтиленоксида и полиакриламида в работах [138, 146].

Изменение эффективности снижения гидродинамического сопротивления при турбулентном течении разбавленного раствора частично гидролизованного полиакриламида в концентрациях 10, 50 и 200 ppm

изучалась в работе [226]. Турбулентное течение моделировалось при $Re=20000$ и $\tau = 2$ Па на лабораторной установке, которая представляла собой замкнутый контур с центробежным насосом. Образцы полимера имели молекулярную массу $1-10 \cdot 10^6$. Контроль молекулярной массы осуществлялся при помощи геля проникающего хроматографа. Авторы наблюдали снижение противотурбулентной эффективности полиакриламида в зависимости от времени циркуляции. Однако, при хроматографических исследованиях было выявлено, что молекулярная масса полиакриламида практически не изменилась в процессе турбулентного течения в замкнутом контуре, в том числе при прохождении через центробежный насос. Авторы делают вывод о подавляющем влиянии на эффект Томса при малых сдвиговых напряжениях ассоциатов полимера. При более высоких скоростях сдвига, по мнению авторов, доминирующее значение на снижение эффективности присадок будет оказывать разрыв полимерных цепей.

В работе [68] изучено влияние концентрации полимера на противотурбулентную эффективность водных растворов полиакриламида и полиэтиленоксида при турбулентном течении в капилляре турбореометра. Выявлено снижение гидравлической эффективности при концентрации ниже некоторого оптимального значения c_{opt} в зависимости от количества циклов течения через капилляр турбореометра. Повышение концентрации полимера в растворах до значения c_{opt} и выше приводит к стабильному во времени проявлению эффекта Томса присадками при турбулентном течении. Авторы приходят к выводу, что причиной снижения гидравлической эффективности присадок при концентрации ниже c_{opt} является распад ассоциатов макромолекул.

Противотурбулентная присадка представляет собой суспензию полимера с массовой долей активного вещества не менее 20%. В процессе теплового движения в такой суспензии происходит непрерывная ассоциация макромолекул и распад ассоциатов. Средний период жизни ассоциатов

молекул низкомолекулярных веществ составляет 10^{-10} с [23]. Период жизни ассоциатов макромолекул полимера значительно выше – 10^3 - 10^4 с [11].

При турбулентном течении молекулы растворителя диффундируют внутрь клубков полимера, вызывая их набухание. Набухание – процесс, предшествующий растворению, сопровождающийся увеличением объема макромолекул [99]. Возрастание объема ассоциатов приводит к активации противотурбулентных свойств макромолекул. Данный процесс обуславливает максимум кривой изменения гидравлической эффективности по длине трубопровода в начале исследуемого участка. Дальнейшая диффузия растворителя приводит к разрушению межмолекулярных связей и распаду ассоциатов на индивидуальные макромолекулы. При этом снижается объем кинетически независимых клубков [68] и происходит постепенное снижение эффективности присадок по длине трубопровода до некоторого минимального значения, отличного от нуля. При малых напряжениях сдвига минимуму эффективности соответствует минимальный объем клубка.

Таким образом, причиной снижения гидравлической эффективности растворов гибких полимеров под действием малых сдвиговых нагрузок является не механическая деструкция полимерных цепей, а распад ассоциатов макромолекул. Полученные результаты должны учитываться при проектировании новых трубопроводов, а также при выборе оптимальных режимов перекачки с применением противотурбулентных присадок.

4.3 Выводы по главе 4

1. По результатам анализа промышленных данных установлено влияние подключения лупинга на снижение гидравлической эффективности противотурбулентной присадки при эксплуатации магистрального нефтепродуктопровода. Турбулентное течение в трубопроводе на участке с подключенным лупингом происходит при более низких касательных напряжениях трения ($\tau = 1,24$ Па), чем на участке без лупинга ($\tau = 4,57$ Па),

что приводит к снижению средней эффективности присадки во всем трубопроводе. В случае расположения лупинга в начале технологического участка магистрального трубопровода, для достижения максимальной гидравлической эффективности рекомендуется осуществлять ввод противотурбулентной присадки после лупинга.

2. Продемонстрировано для данных эксперимента, что при переходе от технологического режима работы нефтепродуктопровода с двумя подключенными магистральными насосами к режиму с тремя насосами интегральная эффективность противотурбулентной присадки возросла на 15%, а при переходе к режиму с пятью насосами – снизилась на 20%. На основании ранее полученного уравнения показано существование верхнего порога величины касательных напряжений трения, при котором возникает механическая деструкция полимера в трубопроводе. Механическая деструкция макромолекул с молярной массой $M = 5,8 \cdot 10^3$ кг/моль и более при концентрации ввода присадки 8 г/т происходит при достижении значения касательных напряжений $\tau_{пор}^{max} \approx 9,2$ Па .

3. Выявлено снижение интегральной эффективности противотурбулентной присадки по длине магистрального нефтепродуктопровода для всех рассмотренных режимов перекачки. Данный факт является следствием распада ассоциатов макромолекул в условиях турбулентного течения, который приводит к уменьшению объема индивидуальных клубков, проявляющих способность к снижению гидродинамического сопротивления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По результатам анализа и обобщения существующих экспериментальных исследований закономерностей проявления эффекта Томса, выявлена необходимость математического описания механической деструкции полимеров, как фактора снижения гидравлической эффективности противотурбулентных присадок. Установлено, что существующие математические модели турбулентного течения нефти и нефтепродуктов, обработанных противотурбулентными присадками, нуждаются в дополнительной модификации, поскольку они не учитывают вероятное возникновение деструкции полимера под действием касательных напряжений трения.

2. Разработано уравнение для оценки механической деструкции противотурбулентных присадок при транспортировке нефти и нефтепродуктов по магистральным трубопроводам. Данное уравнение учитывает влияние касательных напряжений трения τ и физико-химических свойств присадки на разрыв «слабых» химических связей в макромолекулах в условиях турбулентного течения. Адекватность полученного соотношения подтверждена расчетом по данным опытно-промышленных испытаний противотурбулентной присадки «ВИОЛ» на магистральном нефтепроводе «Александровское – Анжеро-Судженск»:

– при течении в трубопроводе при $\tau = 2,7 \text{ Па}$ механическая деструкция присадки не проявляется;

– при течении в рабочем колесе магистрального насоса марки НМ при $\tau > 10^3 \text{ Па}$ противотурбулентная присадка подвергается механической деструкции.

Усовершенствована с учетом возникновения механической деструкции полимеров модель турбулентного течения жидких углеводородов с добавлением противотурбулентных присадок, основанная на решении системы осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса и

дифференциального уравнения изменения тензора конформации макромолекул.

3. Разработана методика расчета распределения давления по длине магистральных нефте- и нефтепродуктопроводов с учетом путевой деградации противотурбулентных присадок. При сопоставлении с экспериментальными данными результатов расчета параметров перекачки по средней гидравлической эффективности присадок выявлено, что отклонение расчетных значений от фактических превышает допустимое – 0,2 МПа. Расчет по предлагаемой методике позволяет снизить отклонение до 0,08 МПа. Относительная погрешность прогнозного гидравлического расчета магистрального нефтепродуктопровода для произвольной концентрации не превысила 5%.

4. На основании промышленных данных установлены закономерности снижения гидравлической эффективности противотурбулентной присадки при различных режимах эксплуатации магистрального нефтепродуктопровода:

– подключение лупинга приводит к снижению средней гидравлической эффективности противотурбулентной присадки в трубопроводе, что обусловлено более низкими касательными напряжениями трения $\tau = 1,24 \text{ Па}$ при течении на участке с лупингом, по сравнению с участком без лупинга – $\tau = 4,57 \text{ Па}$;

– при достижении в трубопроводе пороговых значений касательных напряжений трения $\tau_{\text{пор}}^{\text{max}} \approx 9,2 \text{ Па}$ происходит механическая деструкция макромолекул с молярной массой более $M = 5,8 \cdot 10^3 \text{ кг/моль}$ при концентрации ввода присадки 8 г/т;

– снижение интегральной эффективности противотурбулентной присадки по длине трубопровода на всех режимах транспортировки вызвано уменьшением объема индивидуальных клубков макромолекул в результате распада ассоциатов в условиях турбулентного течения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аввакумова, Н.И. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд./ Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др; Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.: ил.
2. Авнапов, В.А. Влияние добавки полиизобутилена на пропускную способность трубопроводов / В.А. Авнапов, В.П. Семенов, И.П. Куприянов и др. // Нефтяное хозяйство. – 1969. - №4. - С. 53-54.
3. Алдыяров, Т.К. Исследование эффективности противотурбулентной присадки при трубопроводном транспорте нефти по экспортируемому маршруту Казахстан-Китай / Т.К. Алдыяров, А.Г. Дидух, Г.А. Габсаттарова, Л.Е. Боранбаева, М.Д. Насибулин // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2014. – № 2 (14). – С.22-27.
4. Альтшуль, А.Д. Гидравлика и аэродинамика (основы механики жидкости) / А.Д. Альтшуль, П.Г. Киселев // М.: Стройиздат. – 1964. – 273 с.
5. Амелин, А.В. Исследование с помощью масс-спектрометра кинетики термодеструкции полистирола и ее связи с кинетикой механического разрушения / А.В. Амелин, Ю.А. Глаголева, О.Ф. Позднякова, В.Р. Регель, Т.П. Санфирова // Высокомолекулярные соединения – 1969. – серия А. – Т.12. – С. 1926-1929.
6. Амелин, А.В. Сопоставление энергий активации процессов термодеструкции и механического разрушения полимеров / А.В. Амелин, О.Ф. Позднякова, В.Р. Регель, Т.П. Санфирова // Физика твердого тела. – 1970. – 12. – С. 2529-2534.
7. Барабойм, Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. Изд. 3-е перераб. и доп./ Н.К. Барабойм – М.: Химия, 1978.– 384 с.
8. Баренблатт, Г.И. О влиянии надмолекулярных образований в разбавленных растворах полимеров на турбулентность / Г.И. Баренблатт,

- В.Н. Калашников // Изв. АН СССР: Механика жидкости и газа. – 1968. – №3 – С. 68-73.
9. Баренблатт, Г.И. Об одном возможном механизме влияния малых добавок высокомолекулярных соединений на турбулентность / Г.Я. Баренблатт, Я.Г. Булина, Я.Б. Зельдович, В.Н. Калашников, Г.И. Шоломович // Прикладная механика и техническая физика. – 1965. – № 5. – С. 147-148.
 10. Бартенов, Г.М. Слабые химические связи и процессы химической релаксации и разрушения полимеров / Г.М. Бартенов // Высокомолекулярные соединения. – 1984. – т. 26. – № 8. – с. 1660-1664.
 11. Бартенов, Г.М. Физика и механика полимеров: Учеб. пособие для втузов. / Г.М. Бартенов, Ю.В. Зеленов. – М.: Высш. школа, 1983. – 391 с.: ил.
 12. Бахтизин, Р.Н. Нанотехнологии для снижения гидравлического сопротивления трубопровода / Р.Н. Бахтизин, М.М. Гареев, Ю.В. Лисин и др. – СПб.: Недра, 2018. – 352 с.
 13. Белоусов, Ю.П. Противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей / Ю.П. Белоусов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 145 с.
 14. Белоусов, Ю.П. Снижение сопротивления трения нефти и нефтепродуктов в трубопроводах полимерными добавками / Ю.П. Белоусов // В кн.: Межмолекулярные воздействия и электронные процессы в жидкостях. – Новосибирск: Наука, 1986. – С. 32-45.
 15. Бувевич, Ю.А. К модели снижения сопротивления при введении частиц в турбулентный поток вязкой жидкости / Ю.А. Бувевич // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. – 1970. – № 2. – С. 114.
 16. Булина, И.Г. О выборе добавок для регулирования гидродинамических характеристик нефти в некоторых технологических процессах нефтедобычи / И.Г. Булина // В кн: Реология (полимеры и нефть). – Новосибирск: Наука, 1977. – С.182-183.
 17. Валиев, М.И. К вопросу о механизме действия высокомолекулярных полимерных противотурбулентных присадок / М.И. Валиев, В.В.

- Жолобов, Е.И. Тарновский // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2013. – №3(11). – С.18 -26.
18. Валиев, М.И. Особенности применения противотурбулентных присадок при различных температурах нефти / М.И. Валиев, И.И. Хасбиуллин, М.В. Суховой // Международная научно-техническая конференция, посвященная памяти академика А.Х. Мирзаджанзаде: Сборник тезисов. – 2016. – С. 44-46.
 19. Валиев, М.И. Особенности применения противотурбулентных присадок на основе полиальфаолефинов при различной температуре нефти / М.И. Валиев, И.И. Хасбиуллин, В.В. Казаков // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2016. – № 5 (25). – С. 32-37.
 20. Вдовин, А.В. Диффузия растворов полимеров в турбулентном пограничном слое / А.В. Вдовин, А.В. Смольяков // ПМТФ. – 1978. – №2. – С.66-73.
 21. Виноградов, Г.В. Реология полимеров/ Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин // М.: Химия, 1977.– 440 с.
 22. Вольтерра, В. Теория функционалов и интегральных и интегро-дифференциальных уравнений – Пер. с англ. М. К. Керимова. // М.: Наука, 1982. – 304 с.
 23. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. 2-е изд. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
 24. Гареев М.М. Обоснование методов прогнозирования эффективности противотурбулентных присадок при перекачке нефти и нефтепродуктов по трубопроводам разного диаметра / М.М. Гареев, Д.А. Альмухаметова, Г.Ф. Ахметвалиева // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2018. – №2. – С. 10-15.
 25. Гареев, М.М. Математическая модель распределения давления в магистральном трубопроводе при перекачке с применением противотурбулентных присадок с учетом их деградации / М.М. Гареев,

- М.И. Валиев, Ф.А. Карпов // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2021. – Т. 11. – № 4. – С. 396-406.
26. Гареев, М.М. Методика прогнозирования эффективности противотурбулентных присадок / М.М. Гареев, Д.А. Альмухаметова, Г.Ф. Ахметвалеева // Деловой журнал «Neftegaz.RU» – 2018. – №12. – С. 40-44.
27. Гареев, М.М. Прогнозирование эффективности добавок противотурбулентных присадок в поток нефти и нефтепродуктов при перекачке по магистральным трубопроводам / В.Н. Манжай, Д.А. Альмухаметова, Р.Г. Шагиев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2015. – №4. – С. 14-17.
28. Гареев, М.М. Противотурбулентные присадки для снижения гидравлического сопротивления трубопроводов / М.М. Гареев, А.Ю. Лисин, В.Н. Манжай, А.М. Шаммазов // – 2013. – СПб.: Недра. – 228 с.
29. Гареев, М.М. Результаты ввода в поток нефти присадки для снижения гидравлического сопротивления / М.М. Гареев, Г.В. Несын, В.Н. Манжай // Нефтяное хозяйство.-1992.-№10.-С. 30 -31
30. Гареев, М.М. Условие деструкции противотурбулентных присадок/ М.М. Гареев, Ф.А. Карпов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2018.– №1. – С. 24-29.
31. Геллер, Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие для вузов: 2-е изд., исправл. и доп. / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов – М.: Химия, 1996. – 432 с.
32. Голунов, Н.Н. Гидродинамическое обоснование использования теории Кармана для расчета гидравлического сопротивления шероховатых трубопроводов в присутствии противотурбулентных добавок / Территория Нефтегаз. – 2018. – №10. С.66-70.
33. Голунов, Н.Н. О феноменологической теории турбулентности жидкости с малыми противотурбулентными присадками / Н.Н. Голунов, М.В. Лурье //

- Трубопроводный транспорт углеводородов. Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции. – 2020. – С.64-69.
34. Голунов, Н.Н. Построение феноменологической теории турбулентности в жидкости с малыми противотурбулентными присадками / Н.Н. Голунов, М.В. Лурье // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2020. – Т. 10. – № 2. – С. 148-156.
 35. Гольянов, А.И. Снижение гидродинамического сопротивления при течении углеводородных жидкостей в трубах противотурбулентными присадками. Научный обзор истории вопроса / А.И. Гольянов, В.В. Жолобов, Г.В. Несын, С.Л. Семин, А.М. Ширяев // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2012. – № 2. – С. 80-87.
 36. Грудз, В.Я. Исследование влияния противотурбулентных присадок на гидравлическое сопротивление нефтепродуктопровода / В.Я. Грудз, Р.С. Аль-Дандал // Системы. Методы. Технологии. – 2015. – № 3 (27). – С. 44-50.
 37. Гумеров, А.Г. О законе гидравлического сопротивления потока нефти при использовании противотурбулентных присадок / А.Г. Гумеров, Ш.И. Рахматуллин, А.М. Тажигулов / Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов, 2007. – Вып. 69. – С. 57-60.
 38. Гумеров, А.П. Исследование зависимости между гидравлическим сопротивлением, степенью турбулентности и размерами макромолекулы противотурбулентных присадок / А.П. Гумеров, Д.П. Ким, Ш.И. Рахматуллин // Нефтяное хозяйство – 2006. – №5 – С.122-123.
 39. Гурвич, Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев // М., «Наука»: 1974. – 351 с.
 40. Дусметова, Г.И. Разработка и испытание вязкостно-противотурбулентной присадки с наноконпонентом / Г.И. Дусметова, А.В. Шарифуллин, В.Н.

- Шарифуллин, Е.В. Харитонов // Нефтяное хозяйство. – 2017. - №4. - С. 117-120.
41. Дусметова, Г.И. Разработка методики сравнительной оценки полимерных добавок при трубопроводном транспорте углеводородов / Г.И. Дусметова, Е.В. Харитонов, Г.О. Бурова, Л.Р. Байбекова, А.В. Шарифуллин // Нефтяная провинция – 2020. – № 1(21). – С.205-216.
42. Жолобов, В.В. К вопросу определения функциональной зависимости гидравлической эффективности противотурбулентных присадок от параметров транспортируемой среды / В.В. Жолобов, Д.И. Варыбок, В.Ю. Морецкий // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2011. – № 4. – С. 52-57.
43. Жолобов, В.В. Масштабирование при прогнозировании путевой механической деградации противотурбулентной присадки / В.В. Жолобов, Ф.С. Зверев, Г.В. Несын, Д.О. Лысенко / Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2021. – № 1 (11). – С.21-31.
44. Жолобов, В.В. Об одном способе пересчета гидравлической эффективности противотурбулентных присадок на трубопроводах различного диаметра / В.В. Жолобов, Д.И. Варыбок, В.Ю. Морецкий, С.А. Савинов, М.И. Валиев // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2014. – № 1 – (13). – С. 12-19.
45. Ибрагимов, Р.И. Увеличение пропускной способности напорного нефтепровода товарной нефти ЦПС – ПСП ООО «Соровскнефть» ПАО АНК «Башнефть» с помощью противотурбулентных присадок / Р.И. Ибрагимов // Академический журнал Западной Сибири. – 2016. - №5 (66). – Т.12. - С. 17-19.
46. Казале, А. Реакции полимеров под действием напряжений: Пер. с англ./ А. Казале, Р. Портер. – Л.: Химия, 1983. – 440 с.
47. Караев, М.А. Экспериментальные исследования турбулентного течения керосина с малыми добавками гудрона / М.А. Караев, Т.Г. Мамедова, А.К.

- Мамедов и др. // Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. – 1976. – №6. – С. 10-14.
48. Каргин, В.А. Об определении молекулярного веса линейных полимеров по их механическим свойствам / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский // Журнал физической химии. – 1949. – т. 23. – вып. 3. – 563 с.
49. Карпов, Ф.А. Изменение эффективности противотурбулентных присадок в зависимости от технологического режима магистрального трубопровода / Ф.А. Карпов, М.М. Гареев / Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2022. – №1,2. – С 16-23.
50. Кацюевич, Е.В. Противотурбулентные полимерные добавки в трубопроводном транспорте нефтепродуктов / Е.В. Кацюевич, Ю.П. Белоусов, Н.М. Гостев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 1988. - №6. – С. 9-12.
51. Кленин, С. И., Изменение молекулярных характеристик полиакриламида и полиоксиэтилена под влиянием гидродинамических полей / С.И. Кленин, С.Я. Любина, И.А. Барановская, Е.Н. Быкова, Б.Н. Макогон, В.А. Молотков // Высокомолекулярные соединения. – 1990 – Т.32 – №2. – С. 439-444.
52. Колмогоров, А.Н. Локальная структура турбулентности в несжимаемой вязкой жидкости при очень больших числах Рейнольдса / ДАН СССР. – 1941. – т. 30. – № 4. – С. 299-303.
53. Колмогоров, А.Н. К вырождению изотропной турбулентности в несжимаемой вязкой жидкости / ДАН СССР. – 1941. – т. 31. – № 6. – С. 538-541.
54. Колмогоров, А.Н. Рассеяние энергии при локально изотропной турбулентности / ДАН СССР. – 1941. – т. 32. – № 1. – С. 19-21.
55. Колмогоров, А.Н. Уравнения турбулентного движения в несжимаемой жидкости / Известия АН СССР, физика. – 1942. – Т.6. – С.56-58.
56. Колпаков, Л.Г. Центробежные насосы магистральных нефтепроводов / Л.Г. Колпаков. – М.: Недра, 1985. – 184 с.

57. Коновалов, К.Б. Сравнительное изучение действия противотурбулентных присадок для углеводородных жидкостей / К.Б. Коновалов, А.В. Абдусалямов, В.Н. Манжай и др. // Краткие сообщения по физике Физического института им. П. Н. Лебедева Российской академии наук. – 2015. – № 12. – С. 36-42.
58. Коршак, А.А. Ресурсосберегающие методы и технологии при транспортировке и хранении нефти и нефтепродуктов / А.А. Коршак. – Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2006. – 192 с.
59. Коршак, А.А. Условия эффективного применения противотурбулентной присадки при решении задачи увеличения производительности нефтепровода / А.А. Коршак, М.Н. Хуссаин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2008. – № 1. – С. 41- 45.
60. Коршак, А.А. Экспериментальная установка для исследования измерения коэффициента гидравлического сопротивления при введении противотурбулентной присадки в поток жидкости / А.А. Коршак, М.Н.А. Хуссейн // Мировое сообщество: проблемы и пути решения. – 2008. - №23. – С. 42-44.
61. Лисин, Ю.В. Оценка эффективности противотурбулентных присадок по результатам опытно-промышленных испытаний на магистральных нефтепроводах / Лисин Ю.В., Сёмин С.Л., Зверев Ф.С. // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов, №3(11) (2013), С. 6-11. – ISSN: 2221-2701.
62. Лисин, Ю.В. Химические реагенты в трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов / Ю.В. Лисин, Б.Н. Мастобаев, А.М. Шаммазов, Э.М. Мовсум-Заде – СПб.: Недра, 2012. – 360 с.
63. Лурье, М.В. Использование результатов стендовых испытаний малых противотурбулентных добавок для гидравлических расчётов промышленных трубопроводов / М.В. Лурье, Н.Н. Голунов // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2016. – № 4 (24). – С.32-37.

64. Лурье, М.В. Расчет параметров перекачки жидкостей с противотурбулентными присадками / М.В. Лурье, Н.С. Арбузов, С.М. Оксенгендлер // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2012. – № 2 (10). – С. 56-60.
65. Макогон, Б. П. Изучение деградации водных растворов полиэтиленоксида и полиакриламида методом спектротурбидиметрического титрования / Б.П. Макогон, В.И. Сметанкина // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1988. – Т.30. – №7. – С. 542-545.
66. Макогон, Б.П. Влияние температуры на гидродинамическую эффективность и стабильность полиэтиленоксида и полиакриламида / Б.П. Макогон, М.М. Павелко, И.Л. Повх, А.И. Торяник // Инженерно-физический журнал. – 1984. – Т.47 – №4. – С. 558-564.
67. Манжай, В. Н. Влияние температуры на скорость турбулентного течения разбавленных растворов полимеров // Известия вузов. Нефть и газ. – 2010. – № 1. – С.82-87.
68. Манжай, В.Н. Деградация полимерных растворов при турбулентном течении в цилиндрическом канале/ В.Н. Манжай, Ю.Р. Носикова, А.В. Абдусалямов//Журнал прикладной химии. –2015. –Т. 88. – № 1. – С. 125-131.
69. Манжай, В.Н. Лабораторные исследования и промышленные испытания полимерной добавки для снижения энергетических затрат на магистральном нефтепроводе / В.Н. Манжай, А.В. Илюшников, М.М. Гареев, Г.В. Несын // М.: Инженерно-физический журнал. – 1993.- Т.65. – №5. – С. 515-517.
70. Манжай, В.Н. Сравнение эффективности противотурбулентных присадок в нефти и нефтепродуктах / В.Н. Манжай // Химия Нефти и Газа. Материалы XII Международной конференции. – Томск, 2022. – С. 118-119.

71. Манжай, В.Н. Трубопроводный транспорт углеводородов с полимерными присадками в арктических условиях / В.Н. Манжай, А.В. Поликарпов // Известия вузов. – Нефть и газ. – 2017. – №3. – С.112-116.
72. Манжай, В.Н. Физико-химические аспекты турбулентного течения разбавленных растворов полимеров: дис. ... док. хим. наук: 02.00.04 / Манжай Владимир Николаевич. – М., 2009. – 223 с.
73. Манжай, В.Н. Экспериментальное изучение влияния напряжения сдвига и числа Рейнольдса на величину эффекта Томса / В.Н. Манжай // Известия вузов нефть и газ. – 2010. – №4. – С.85-89.
74. Мирзаджанзаде, А.Х. О влиянии асфальтенов на гидравлические сопротивления при движении нефтей / А.Х. Мирзаджанзаде, И.Г. Булина, А.К. Галямов и др. // Инженерно-физический журнал. – 1973. – Т.25. – №6. – С. 1024-1026.
75. Муратова, В.И. Определение необходимой концентрации различных присадок по их паспортным характеристикам / В.И. Муратова, А.М. Нечваль // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2008. – № 1. – С. 16-17.
76. Муратова, В.И., Сравнительный анализ эффективности противотурбулентных присадок в лабораторных условиях / А.Р. Валеев, Я. Чэнь, Ц. Цзин, Р.А. Исмаков // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2020. – №4. – С.18-23.
77. Мягченков, В.А. Влияние концентрации и молекулярных параметров сополимеров акриламида с акрилатом натрия на величину эффекта Томса в прямых эмульсиях нефти/ В.А. Мягченков, С.В. Чичканов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – №11. – С. 1901-1905.
78. Мягченков, В.А. Влияние природы и концентрации водорастворимых сополимеров и их смесей на величину эффекта Томса / В.А. Мягченков, С.В. Чичканов // Нефтяное хозяйство. 2002. - №12. – С. 118-119.
79. Мягченков, В.А. Зависимость эффекта Томса от концентрации ионогенных сополимеров акриламида, ионной силы и природы

- электролита/ В.А. Мягченков, С.В. Чичканов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – №5. – С. 842-846.
80. Мягченков, В.А. Синергизм и антагонизм действия сополимеров акриламида и ПАВ в снижении гидравлического сопротивления турбулентных водных потоков / В.А. Мягченков, С.В. Чичканов, В.Е. Проскурина, С.В. Крупин // Георесурсы. – 2003. – №1 (13). – С.7-12.
81. Несын, Г. В., Антитурбулентная присадка суспензионного типа на основе полимеров высших α -олефинов / Г.В. Несын, Ю.В. Сулейманова, Н.М. Полякова, Г.П. Филатов // Известия ТПУ. – 2006. – №3.
82. Несын, Г.В. Влияние длины бокового заместителя поли-н-алкилметакрилатов на их способность снижать гидродинамическое сопротивление / Несын Г.В., Манжай В.Н., Шибает В.П. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. –1986. – Т.28 – № 9 – С.714-718.
83. Несын, Г.В. Влияние температуры и природы растворителя на способность снижать гидродинамическое сопротивление жидкостей / Несын Г.В., Манжай В.Н., Шибает В.П. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1989. – Т.31. – № 7. – С.1412-1412.
84. Несын, Г.В. Устойчивые к деструкции агенты снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей / Г.В. Несын, М.И. Валиев, М.М. Гареев // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – Т. 9. – № 6. – С. 652–659.
85. Несын, Г.В. Эксперимент по снижению гидродинамического сопротивления нефти на магистральном трубопроводе «Тихорецк-Новороссийск» / Г.В. Несын, В.Н.Манжай, Е.А. Попов и др. // Трубопроводный транспорт. – 1993. – №4. – С.28-30.
86. Нечваль, А.М. Оценка влияния путевой деструкции противотурбулентной присадки на ее гидравлическую эффективность / А.М. Нечваль, В.И. Муратова, Чэнь Ян // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2017. – №1. – С. 43-49.

87. Николаев, А.К. Исследование эффективности использования суспензионной противотурбулентной присадки M-Flowtreat на напорном нефтепроводе / Николаев А.К., Зарипова Н.А., Матвеева Ю.Г. // Территория Нефтегаз. – 2019. – №1-2. – С.102-110.
88. Пейсахов, С.И. О гидравлическом сопротивлении при турбулентном течении нефтей с добавками асфальтено-смолистых веществ / С.И. Пейсахов, А.А. Бейбутова, В.В. Сафаров и др. // Изв.вузов. Сер. Нефть и газ. – 1974. - №9. – С. 73-76.
89. Полищук, А.М. Влияние малых добавок полиизобутилена на турбулентное течение керосина в трубах / А.М. Полищук, Ю.Д. Райский, А.З. Телегин // Нефтяное хозяйство. – 1972. - №7. – С. 60-61
90. Рахматуллин, Ш. И. О турбулентном течении слабоконцентрированных растворов полимеров в трубопроводах / Ш.И. Рахматуллин, М.М. Гареев, Д.П. Ким // Нефтегазовое дело – 2005. – №2. – С.31-45.
91. Ревель-Муроз, П.А. Определение размеров экспериментальной установки для исследования эффективности противотурбулентных присадок / П.А. Ревель-Муроз, М.М. Гареев, Б.Н. Мастобаев, Д.А. Альмухаметова, Р.Г. Шагиев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2016. – №4. – С. 11-17.
92. Ревель-Муроз, П.А. Оценка эффективности технологии перекачки нефти с применением противотурбулентных присадок / П.А. Ревель-Муроз, Я.М. Фридлянд, С.Е. Кутуков, А.И. Гольянов, О.В. Четверткова // Нефтяное хозяйство. – 2020. – №1. – С.90-95.
93. Ревель-Муроз, П.А. Полимерные агенты снижения гидродинамического сопротивления для тяжелой нефти / П.А. Ревель-Муроз, Г.В. Несын, Ф.С. Зверев, А.Ю. Ляпин // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2016. – № 4 (24). – С. 42-47.
94. Савин, Е.С. Разрушение полимеров, содержащих слабые химические связи / Е.С. Савин, Г.М. Бартенев // Высокомолекулярные соединения. – 1986. – Т. 28. – № 1. – С. 2388-2393.

95. Саяхов, Б.К. Применение противотурбулентной присадки FLO XL при транспорте западно-казахстанской нефти по нефтепроводу Узень – Атырау – Самара / Б.К.Саяхов, Р.С.Закирова, С.А.Рзиев, Т.К.Алдыяров, С.С.Кожобеков, В.Б.Сигитов, Ш.И.Рахматуллин, Р.Г.Шагиев // Нефтяное хозяйство. – 2003. - №7. - С. 114-116.
96. Слёзкин, Н.А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости / Н.А. Слезкин. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1955. – 520 с.
97. Смирнов, П.Н. Расчетное моделирование течения в полости дискового насоса / П.Н. Смирнов, А.А. Кишкин, Д.А. Жуйков // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф.Решетнева. – 2011. – №. 4 (37). – С. 196-201.
98. Тавторкин, А.Н. Сравнение противотурбулентной эффективности полимеров из высших олефиновых мономеров (гексен, октен, децен, додецен) при получении агентов снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей / А. Н. Тавторкин, И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Костицына, С. А. Корчагина, М. С. Чинова // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – Вып. 6. – С. 788-793.
99. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное / А.А. Тагер. – М.:Научный мир, 2007.–576с.
100. Тарасов, М.Ю. Промысловые исследования антитурбулентных присадок для повышения пропускной способности нефтепроводов, транспортирующих тяжелые нефти / М.Ю. Тарасов, И.С. Южаков, В.В. Классен // Нефтяное хозяйство. – 2011. - №10. - С. 117-119.
101. Урюков, Б.А. Механизм миграции полимерных присадок в турбулентном потоке жидкости / Б.А. Урюков, Г.В. Ткаченко, С.А. Стрельникова // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2015. – № 2 (18). – С.42

102. Хабахпашева, Е.М. Об особенностях пристенной турбулентности в потоках воды с высокомолекулярными добавками / Е.М. Хабахпашева, Б.В. Перепелица // Инж.-физ. журнал. – 1970. – Т.18. – №6. – С.1094-1097.
103. Хасбиуллин, И.И. Влияние асфальтено-смолистых веществ на эффективность противотурбулентной присадки / И.И. Хасбиуллин, М.И. Валиев, М.В. Суховой, М.М. Гареев // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – №2 – С.144-150.
104. Хуснуллин, Р.Р. Эффект Томса в потоках нефтяной эмульсии в присутствии водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ / Р.Р. Хуснуллин, Л.Р. Байбекова, А.В. Шарифуллин, В.Н. Шарифуллин // Трубопроводный транспорт. Теория и практика. – 2011. – №1(23). – С. 20-22.
105. Хуснуллин, Р.Р. Эффективность применения полимеров различной природы для снижения гидравлического сопротивления в системах обратного водоснабжения / Р.Р. Хуснуллин, А.В. Шарифуллин, В.Н. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова // Экспозиция. Нефть. Газ. – 2010. – №3. – С. 27-29.
106. Черников, В.А. О совершенствовании методов определения эффективности применения противотурбулентных присадок на магистральных нефтепродуктопроводах / В.А. Черников, Н.С. Челинцев // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2011. – №1. – С. 58-61.
107. Чернюк, В.В. Влияние добавок полиакриламида на потери напора во внезапных сужениях и расширениях труб / В.В. Чернюк, Б.С. Пицишин, В.И. Орел, В.М. Жук // Инж.-физическ. журн. – 2002. – 75 (4). – С. 115-122.
108. Чичканов, С. В. Влияние размеров частиц дисперсной фазы прямых эмульсий нефти на величину эффекта Томса / С.В. Чичканов, А.И. Шамсуллин, В.А. Мягченков // Вестник Казанского технологического университета. – 2004. – №1. – С. 296-303.

109. Чичканов, С.В. Влияние концентрации водорастворимых полимерных присадок и скорости турбулентных потоков прямых нефтяных эмульсий на величину эффекта Томса / С.В. Чичканов, А.И. Шамсуллин, В.А. Мягченков // Георесурсы. – 2007. – №3 (22). – С.41-43.
110. Чичканов, С.В. Влияние молекулярных параметров поли-N-бензил-N,N,N- диметилметакрилоилоксиэтиламмоний хлорида на величину эффекта Томса в водных и водонефтяных турбулентных потоках / С.В. Чичканов, А.И. Шамсуллин, В.А. Мягченков // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – №1. – С. 175-181.
111. Чичканов, С.В., Влияние геометрических параметров стеклянных капилляров и природы полимерной присадки на величину эффекта Томса в водных средах / С.В. Чичканов, Д.Ф. Яковенко, А.И. Шамсуллин, С.В. Крупин, В.А. Мягченков // Вестник Казанского технологического университета. – 2004. – №2. – С.221-229.
112. Чэнь, Я. Анализ различных факторов, влияющих на эффективность снижения гидравлического сопротивления при добавлении противотурбулентных присадок / Я .Чэнь, А.М. Нечваль, В.И. Муратова // Проблемы сбора подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – №2. (118) – С. 142-152.
113. Чэнь, Я. Оценка влияния путевой деструкции противотурбулентных присадок на их гидравлическую эффективность: дис. ... канд. тех. наук: 25.00.19 / Чэнь Ян. – Уфа., 2020. – 158 с.
114. Чэнь, Я. Прогноз гидравлической эффективности снижения сопротивления в трубопроводе по моделям относительного напряжения сдвига в дисковом турбореометре / Я .Чэнь, А.М. Нечваль, П. Ян, В.И. Муратова, А.Р. Валеев, Р.Р. Ташбулатов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2020. – №3. – С. 28-33.
115. Шагиев, Р.Г. Влияние сезонных условий на гидравлическую эффективность противотурбулентных присадок в трубопроводах углеводородного сырья /

- Р.Г. Шагиев, Л.П. Худякова // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2017. – 2(108). – с.84-90.
116. Шагиев, Р.Г. Оптимизация дозирования противотурбулентных присадок в нефтепроводах с лупингами / Р.Г. Шагиев, А.Г. Гумеров // Нефтегазовые технологии и новые материалы. Проблемы и решения: сб. науч. тр. – 2017. – №7(12). – С.272-277.
117. Шагиев, Р.Г. Построение математической модели снижения гидравлического сопротивления с учетом деградации на основе опытно-промышленных испытаний / Р.Г. Шагиев, М.М. Гареев, Д.А. Альмухаметова // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2015. – №3 (101). – С. 140-148.
118. Шагиев, Р.Г. Потери давления при перекачке газожидкостных смесей в трубопроводных системах с лупингами при использовании противотурбулентных присадок / Р.Г. Шагиев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – №5. – С.104-113.
119. Шагиев, Р.Г. Проблема деградации противотурбулентных присадок в трубопроводах углеводородного сырья / Р. Г. Шагиев, А. Г. Гумеров, Л. П. Худякова // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2017. – № 3 (11). – С. 41–47.
120. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя. Перев. с нем. / Г. Шлихтинг. – М.: Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука». – 1974. – 713 с.
121. Энциклопедия полимеров. Ред. коллегия: В.А. Кабанов (глав. ред.) [и др.] Л-П. – М.: «Советская Энциклопедия», 1974. – 1032 стб. с илл. – 2т.
122. Abdel-Alim, A.H. Shear degradation of water-soluble polymers. I. Degradation of polyacrylamide in a high-shear couette viscometer / A.H. Abdel-Alim, A.E. Hamielec // J. Appl. Polym. Sci. –1973.– Vol. 17(12). – P. 3769-3778.
123. Abdou, H.A.M. Case study in deducing pump discharge pressures with applied methods for maximizing throughput of a strategic crude oil pipeline // Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels. – 2013. – Vol. 4 (2). – P. 12-23.

124. Arai, K. Mechanical shear degradation of polystyrene in solution / K. Arai, K. Nakamura, T. Komatsu, T. Nakagawa // The Journal of the Society of Chemical Industry. – 1968. – Vol. 71, Issue 9. – P. 1438-1442.
125. Ayegba, P.O., A review of drag reduction by additives in curved pipes for single-phase liquid and two-phase flows. / P.O. Ayegba, L.C. Edomwonyi-Otu, N. Yusuf, A. Abubakar // Engineering Reports. – 2021. – Vol.3 – №3. – P. 1-29.
126. Bestul, A.B. Degradation of polyisobutylenes on shearing in solution / A.B. Bestul, H.V. Belcher // Journal of Applied Physics. –1953. – 24(8). – P.1011–1014.
127. Bestul, A.B. Energy requirements of mechanical shear degradation in concentrated polymer solutions / The Journal of Chemical Physics. – 1960. – 32. – P. 350-356.
128. Bestul, A.B. Kinetics of capillary shear degradation in concentrated polymer solutions / The Journal of Chemical Physics. – 1956. – 24(6). – P. 1196–1201.
129. Bird, R.B. Dynamics of polymeric liquids, Volume 1: Fluid mechanics, 2nd Edition. 2nd ed. / R.B. Bird; R.C. Armstrong; O. Hassager // New York: Wiley, 1987. – 649 p.
130. Boltzmann, L. On the theory of the elastic aftereffect // Poggendorff's Ann. Phys. Chem. – Vol. 7. – 1876. – P. 624-645.
131. Boussinesq, J.V. Théorie analytique de la chaleur mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière / Joseph Valentin Boussinesq. – Paris: Gauthier-Villars, 1903. – 625 p.
132. Bredberg, J. An improved $k-\omega$ turbulence model applied to recirculating flows / J. Bredberg, S.H. Peng, L. Davidson // Int. J. Heat Fluid Flow. – 2002. – 23. – P. 731–743.
133. Bueche, F. Mechanical degradation of high polymers / Journal of Applied Polymer Science. – 1960. – 4(10). – P. 101–106.
134. Bueche, F. The Viscoelastic Properties of Plastics / The Journal of Chemical Physics. – 1954. – 22(4). – P. 603–609.

135. Burger, E. D. Flow increase in the Trans Alaska Pipeline through use of a polymeric drag reducing additive / E.D. Burger, W.R. Munk, H.A. Wahl // Journal of Petroleum Technology. – 1982. – V. 34. – № 2. – P. 377–386.
136. Chen, Y. New drag-reduction efficiency model promises operating savings / Li C., A.M. Nechval, etc al. // Oil&Gas journal. – 2017. – 115(5). – P. 70-75.
137. Coles, D. E. Computation of Turbulent Boundary Layers / D.E. Coles E.A. Hirst // AFOSR-IFP-Stanford Conference. – Thermosciences Division, Stanford University, California, USA, 1969. – Vol. II.
138. Cox, L.R. Role of molecular aggregates in liquid drag reduction by polymers / L.R. Cox, E.H. Dunlop, A.M. North // Nature. –1974. – 249(5454). – P. 243–245.
139. Cruz, D.O.A. A turbulence model for computing the flow of power law fluids within circular tubes / D.O.A. Cruz, C.E. Maneschy, E.N. Macedo // Hybrid Methods of Engineering. – 2000. – 2. – P. 1-13.
140. Cruz, D.O.A. Modeling the new stress for improved drag reduction predictions of viscoelastic pipe flow / D.O. A. Cruz, F.T. Pinho, P.R. Resende // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 2004. – 121. – P.127-141.
141. Culter, J.D. Entrance effects on capillary degradation of dilute polystyrene solutions / J.D. Culter, K.G. Mayhan, G.K. Patterson, A.A. Sarmasti, J.L. Zakin // J. Appl. Polym. Sci. – 1972. – 16. – P. 3381-3385.
142. De Angelis, E. Drag reduction by a linear viscosity profile / E. De Angelis, C.M. Casciola, V.S. L'vov, A. Pomyalov, I. Procaccia, V. Tiberkevich // Phys. Rev. – 2004. – E 70(5) – 4 p.
143. den Toonder, J.M.J. Degradation effects of dilute polymer solutions on turbulent drag reduction in pipe flows / J.M.J. den Toonder, A.A. Draad, G.D.C. Kuiken, et al. // Appl. Sci. Res. – 1995. – 55. – P. 63–82.
144. den Toonder, J.M.J. Drag reduction by polymer additives in a turbulent pipe flow: numerical and laboratory experiments / J.M.J. Den Toonder, M.A. Hulsen, G.D.C. Kuiken, F.T.M. Nieuwstadt // J. Fluid Mech. – 1997. – vol. 337. – P. 193-231.

145. Dimitropoulos, C.D. Direct numerical simulation of viscoelastic turbulent channel flow exhibiting drag reduction: effect of the variation of rheological parameters / C.D. Dimitropoulos, R. Sureshkumar, A.N. Beris // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* – 1998. – vol. 79, P. 433-468.
146. Dunlop, E. H. Influence of molecular aggregates on drag reduction / E.H. Dunlop, L.R. Cox // *Physics of Fluids.* – 1977. – 20(10). – P. 203.
147. Durbin, P.A. Eddy viscosity transport model for turbulent flow / P.A. Durbin, N.N. Mansour, Z. Yang // *Phys. Fluids.* – 1994. – N. 6(2). – P. 1007-1015.
148. Durst, F. Calculations of turbulent boundary layer flows with drag reducing polymer additives / F. Durst, A.K. Rastogi // *Physics of Fluids.* – 1977. – 20(12). – P. 1975-1985.
149. Elbing, B. Flow-induced degradation of drag-reducing polymer solutions within a high-Reynolds-number turbulent boundary layer / B. Elbing, M. Solomon, M. Perlin, D. Dowling, S. Ceccio // *Journal of Fluid Mechanics.* – 2011. – 670. – P.337-364.
150. Forrest, F. Friction losses in cast iron pipe carrying paper stock / F. Forrest, G.A. Grierson // *Paper Trade Journal.* –1931. –№92(22). – P. 39-41.
151. Fraenkel, G.K. Visco-elastic effect in solutions of simple particles / *J. Chem. Phys.* – 1952. – 20. – P.642-647.
152. Frenkel, J. Orientation and rupture of linear macromolecules in dilute solutions under influence of viscous flow / *Acta Physicochimica URSS.* – 1944. – 19. – pp. 51-76.
153. Giesekus, H. A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility / *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* – 1982. – Vol.11. – P.69-109.
154. Gold, P.I. Friction reduction degradation in dilute poly(ethylene oxide) solutions / P.I. Gold, P.K. Amar, B.E. Swaidan // *Journal of Applied Polymer Science.* – 1973. – Vol. 17(2). – P.333-350.
155. Graham, M.D. Drag reduction in turbulent flow of polymer solutions // *Rheology Reviews.* – The British Society of Rheology, 2004. – P. 143-170.

156. Green, M.S. A new approach to the theory of relaxing polymeric media / M.S. Green and A.V. Tobolsky // *J. Chem. Phys.* – 1946. – Vol.14. – P. 80-92.
157. Hassid, S A turbulent energy dissipation model for flows with drag reduction / S. Hassid, M. Poreh // *Journal of Fluids Engineering.* – 1978. – 100. – P. 107-112.
158. Hermans, J.J. Theoretische Beschouwingen Over De Viskositeit En De Stromings-Dubbelebreking In Oplossingen Van Macromoleculaire Stoffen / *Physica.* – 1943. – Vol. 10. – Iss. 10. – P.777-789.
159. Hinch, E.J. Mechanical models of dilute polymer solutions in strong flows / *Phys. Fluids.* – 1977. – 20(10). – P. 22–30.
160. Horn, A.F. Midpoint scission of macromolecules in dilute solutions of turbulent flow/ A.F. Horn, E.M. Merrill// *Nature.* – 1984. – Vol.312. – P.140-148.
161. Housiadas, K.D. Viscoelastic effects on higher order statistics and coherent structures in turbulent channel flow / K.D. Housiadas, A.N. Beris, R.A. Handler / *Phys. Fluids.* – 2005. – 17. – paper 35106. P. 1-19.
162. Iaccarino, G. Reynolds-averaged modeling of polymer drag reduction in turbulent flows / G. Iaccarino, E.S. Shaqfeh, Y. Dubief // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* – 2010. – 165(7). – P. 376-384.
163. Jeffreys, H. *The Earth: its origin, history and physical constitution* / Cambridge University Press – 67(1). – P. 265.
164. Jones, W.P. The prediction of laminarization with a two-equation model of turbulence / W.P. Jones, B.E. Launder / *International Journal of Heat and Mass Transfer.* – 1972. – Vol.15. – P. 301-314.
165. Jouenne, S.T. Degradation (or lack thereof) and drag reduction of HPAM solutions during transport in turbulent flow in pipelines / S. Jouenne, J. Anfray J., P.R. Cor-delier et al. // *Oil and gas facilities* . February 2015. – P. 80-92.
166. Karman, T. Mechanische Ahnlichkeit und Turbulenz / *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Mathematisch-physikalische Klasse* (in German). – 1930. – P. 58-76.

167. Kim, C.A. Mechanical degradation of dilute polymer solutions under turbulent flow / C.A Kim, J.T Kim, K Lee, H.J Choi, M.S Jhon // *Polymer*. – 2000. – V.41(21).– P. 7611-7615.
168. Kim, O.K. Polymer structures and turbulent shear stability of drag reducing solutions / O.K. Kim, R.C. Little, R.L. Patterson, R.Y. Ting // *Nature*. –1974. – 250(5465). – P.408–410.
169. Kramers, H.A. Het gedrag van macromoleculen in een stroomende vloeistof / *Physica*. – 1944. – Vol. 11. – Iss. 1. – P. 1-19.
170. Kuhn, W. Über Teilchenform und Teilchengrösse aus Viscosität und Strömungsdoppelbrechung / *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1932. – Vol. 161A. – N. 1. – P. 1-32.
171. L’vov, V.S. Drag reduction by polymers in wall bounded turbulence / V.S. L’vov, A. Pomyalov, I. Procaccia, V. Tiberkevich // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – 92(24) – 4 p.
172. Lee, K. Mechanical degradation of polyisobuthilene under turbulent flow / K. Lee, C.A. Kim, S.T. Lim, D.H. kwon, H.J. Choi, M.S. Jhon // *Colloid and polymer science*. – 2002. – Vol. 280. – P. 779-782.
173. Leighton, R.I. Reynolds-stress modeling for drag-reducing viscoelastic flow / R.I. Leighton, D.T. Walker, T.R. Stephens, G.C. Garwood // *Joint ASME/JSME Fluids Engineering Symposium on Friction Drag Reduction, Honolulu, Hawaii, USA*. –2003. – 10 p.
174. Li, C.F. Influence of rheological parameters on polymer induced turbulent drag reduction / C.F. Li, R. Sureshkumar, B. Khomami // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2006. – 140. – P. 23–40.
175. Li, C.F. Turbulent channel flow of dilute polymeric solutions: Drag reduction scaling and an eddy viscosity model / C.F. Li, V.K. Gupta, R. Sureshkumar, B. Khomami // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. –2016. – 139. – P. 177-189.
176. Lumley, J.L. Drag reduction in turbulent flow by polymer additives / *J. Polym. Sci. Macromol. – Rev.* 7. – P. 263-290.

177. Malin, M.R. Turbulent pipe flow of Herschel-Bulkley fluids / Int. Commun. Heat Mass Transfer. – 1998. – 25 (3). – P. 321-330.
178. Malin, M.R. Turbulent pipe flow of power-law fluids / Int. Commun. Heat Mass Transfer. – 1997. – 24 (7). – P. 977-988.
179. Masoudian, M. A RANS model for heat transfer reduction in viscoelastic turbulent flow / M. Masoudian, K. Kim, F. Pinho, R. Sureshkumar // International Journal of Heat and Mass Transfer – 2016. – 100. – P. 332-346.
180. Masoudian, M. A viscoelastic $k - \varepsilon - \nu^2 - f$ turbulent flow model valid up to the maximum drag reduction limit / M. Masoudian, K. Kim, F. Pinho, R. Sureshkumar // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 2013. – 202. – P. 99-111.
181. Maxwell, J.C. On the dynamical theory of gases / Phil. Trans. R. Soc. – 1867 Vol. IV. – P.88.
182. McDermott, M. A FENE-P $k-\varepsilon$ Viscoelastic Turbulence Model Valid up to High Drag Reduction without Friction Velocity Dependence. / M. McDermott, P. Resende, T. Charpentier, M. Wilson, A. Afonso, D. Harbottle, G. de Boer // Appl. Sci. – 2020. – 10. – 21 p.
183. Metzner, A. Turbulent flow characteristics of viscoelastic fluids / A. Metzner, M. Park // Journal of Fluid Mechanics. – 1964. – 20(2). – P. 291-303.
184. Metzner, A.B. Stress levels in rapid extensional flows of polymeric fluids / A.B. Metzner, A.P. Metzner // Rheol. Acta. – 1970. – 9. – P.174–181.
185. Min, T. Drag reduction by polymer additives in a turbulent channel flow // J. Fluid Mech. – 2003. – V. 486. – P. 213-238.
186. Mizushima, T. Turbulent pipe flow of dilute polymer solutions / T. Mizushima, H. Usui, T. Yoshida // Journal Chem. Eng. Japan. – 1973. – 7 (3). – P.162-167.
187. Moussa, T. Effect of solvent on polymer degradation in turbulent flow / T. Moussa, C. Tiu, T. Sridhar // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 1993. – V.48. – Iss. 3. – P.261-284.
188. Mysels, K.J. Early experiences with viscous drag reduction // AIChE Chemical Engineering Progress Symposium Series III. – 1971. – V. 67. – P. 45–49.

189. Nadolink, R.H. Bibliography on skin friction reduction with polymers and other boundary-layer additives / R.H. Nadolink, W.W. Haigh // *Applied Mechanics Reviews*. – 1995. – Vol. 48. – No. 7. – P. 351–460.
190. Nagashiro, W. Degradation of polyacrylamide molecules in aqueous solutions by high-speed stirring / W. Nagashiro, T. Tsunoda // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1977. – 21(4). – P. 1149–1153.
191. Navier, C.L.M.H. Mémoire sur les lois du Mouvement des Fluides / *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France* – 1822 –Vol.6 – P. 389-440.
192. Odell, J.A. Flow-induced chain fracture of isolated linear macromolecules in solution / J.A. Odell, A. Keller // *Journal of Polymer Science*. – Part B: Polymer Physics. – 1986.– 24(9). – P.1889–1916.
193. Oldroyd, J.G. On the formulation of rheological equations of state / *Proc. R. Soc. Lond.* – 1955. – A.200. – P.523–541.
194. Peterlin, A. Hydrodynamics of macromolecules in a velocity field with longitudinal gradient / *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. – 1966. – 4. – P. 287-291.
195. Pinho, F.T. A GNF framework for turbulent flow models of drag reducing fluids and proposal for a k - ϵ type closure. / *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2003. – 114. – P.149-184.
196. Pinho, F.T. A low Reynolds number turbulence closure for viscoelastic fluids / F.T. Pinho, C.F. Li, B.A. Younis, R. Sureshkumar // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2008. – 154. – P.89-108.
197. Prandtl, L. Tragflügeltheorie. I. Mitteilung / *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen / Mathematisch-Physikalische Klasse*. – 1918. – Vol. 1918. – P. 451-477.
198. Ram, A. Shear degradation of polymer solutions/ A. Ram, A. Kaddim// *J. Appl. Polym. Sci.*, – 1970. – Vol. 14 – P 2145.

199. Resende, P. A FENE-P k - ϵ turbulence model for low and intermediate regimes of polymer-induced drag reduction / P. Resende, K. Kim, B. Younis, R. Sureshkumar, F. Pinho // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* – 2011. – 166. – P. 639–660.
200. Resende, P. An improved k - ϵ turbulence model for FENE-P fluids capable to reach high drag reduction regime / P. Resende, A. Afonso, D. Cruz // *Int. J. Heat Fluid Flow* – 2018. – 73. – P. 30–41.
201. Resende, P. Development of a Low-Reynolds-number k - ω Model for FENE-P Fluids / P. Resende; F. Pinho, B. Younis, K. Kim, R. Sureshkumar // *Flow Turbul. Combust.* – 2013. – 90. – P. 69–94.
202. Resende, P.R. A new k - ϵ model for viscoelastic drag reducing pipe flow / P.R. Resende, D.O. Cruz, F.T. Pinho // *Proceedings of the 10th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering* – 2004, Curitiba. – 11 p.
203. Reynolds, O. On the Dynamical Theory of Incompressible Viscous Fluids and the Determination of the Criterion. / *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A.* – 1895. – Vol. 186. – P.123–164.
204. Rivlin, R.S. Stress-deformation relations for isotropic materials / R.S. Rivlin, J.L. Ericksen // *Journal of Rational Mechanics and Analysis.* – Vol. 4. – 1955. – P. 323–425.
205. Rodriguez, F. Mechanical Degradation of Dilute Polyisobutylene Solutions/ F. Rodriguez. C. Winding// *Ind. Eng. Chem.* – 1959, – No. 51 (10)– P. 1281-1284.
206. Rouse, P.E. Jr. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers / *J. Chem. Phys.* – 1953. – 21 – P.1272-1280.
207. Ryskin, G. Turbulent drag reduction by polymers: a quantitative theory / *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – 59(18). – P.2059–2062.
208. Savins, J.G. Drag reduction characteristics of solutions of macromolecules in turbulent pipe flow / *Soc. Petrol. Eng. J.* –1964/ – 4. – P. 203-2014.
209. Sedov, L.I. Turbulent diffusion and degradation of polymer molecules in a pipe and boundary layer / L.I. Sedov, V.A. Ioselevich, N.N. Pilipenko, N.G. Vasetskaya // *Journal of fluid mechanics.* – 1979. Vol. 94, No. 3. – P. 561-576.

210. Shi, J. Numerical simulations of a dilute polymer solution in isotropic turbulence / Cornell University. ProQuest Dissertations Publishing. – 2007. – 194 p.
211. Sreenivasan, K.R. The onset of drag reduction by dilute polymer additives, and the maximum drag reduction asymptote / K.R. Sreenivasan, C.M. White // J. Fluid Mech. – 2000. – 409. – P. 149–164.
212. Staudinger, H. Über hochpolymere Verbindungen, 138. Mitteil.: Über das Zerreißen von Faden-Molekülen der Cellulose beim Vermahlen / H. Staudinger, E. Dreher // Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series). – 1936. – 69(5). – P. 1091–1098.
213. Staudinger, H. Über hochpolymere Verbindungen, 93. Mitteil.: Über das Zerreißen der Faden-Moleküle des Poly-styrols / H. Staudinger, W. Heuer // Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series). – 1934. – 67(7). – P. 1159–1164.
214. Stokes, G.G. On the theories of internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids // Transactions of the Cambridge Philosophical Society. – 1845. – Vol. 8. – P. 75-129.
215. Sureshkumar, R. Direct numerical simulation of the turbulent channel flow of a polymer solution / R. Sureshkumar, A.N. Beris, R.A. Handler // Phys Fluids. – 1997. – vol. 9. – N.3. – P. 743-755.
216. Tabor, M. A cascade theory of drag reduction / M. Tabor, P.G. De Gennes // Europhys. Lett. 2. – 1986. – P. 519–522.
217. Taylor, G.I. Statistical Theory of Turbulence – Proc. R. Soc., Lond. – 1935. – Vol. A151. – P. 421-444.
218. Thais, L. Some dynamical features of the turbulent flow of a viscoelastic fluid for reduced drag / L. Thais, T.B. Gatski, G. Mompean // Journal of Turbulence. – 2012. – Vol. 13. – №19. – P. 1-26.
219. Ting, P.G. Characterization of drag reduction and degradation effects in the turbulent pipe flow of dilute polymer solutions / P.G. Ting, R.C. Little // Journal of Applied polymer science. – 1973. – Vol. 17, № 11. – P. 3345-3356.

220. Toms, B.A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers // in Proceedings of the 1st International Congress on Rheology. – V. 2. North Holland, 1949. – P. 135–141.
221. Tsukahara, T. Proposal of damping function for low-Reynolds-number model applicable in prediction of turbulent viscoelastic-fluid flow / T. Tsukahara, Y. Kawaguchi // Journal of Applied Mathematics. – 2013. – vol. 2013, – 15 p.
222. Van Driest, E.R. On Turbulent Flow Near a Wall / Journal Aero. Sci. – 1956. –V.23, N.11. – P.1007-1011.
223. Vanapalli, S.A. Universal scaling for polymer chain scission in turbulence / S.A. Vanapalli, S.L.Ceccio, M.J. Solomon // Physics of Fluids. – 2006. – Vol. 7, no. 45 – P. 16660-16665.
224. Virk, P. The Toms phenomenon: Turbulent pipe flow of dilute polymer solutions / P. Virk, E. Merrill, H. Mickley, K. Smith, E. Mollo-Christensen // Journal of Fluid Mechanics. – 1967. – 30(2). – P. 305-328.
225. Virk, P.S. Drag Reduction Fundamentals. /AIChE Journal. – 1975. – №21. – P.625-656.
226. Vlachogiannis, M. Effectiveness of a drag reducing polymer: Relation to molecular weight distribution and structuring / M. Vlachogiannis, M.W. Liberatore, A.J. McHugh, T.J. Hanratty // Physics of Fluids. – 2003. – V. 15(12). – P. 3786–3794.
227. Voigt, W. Über die innere Reibung der festen Körper, insbesondere der Krystalle – Erster Teil // Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft von Wissenschaften zu Göttingen. – Vol. 36. – 1890. – P. 3-47.
228. Wallin, S. An explicit algebraic Reynolds stress model for incompressible and compressible turbulent flows / S. Wallin, A.V. Johansson// J. Fluid Mech. – 2000. – 403. – P. 89–132.
229. Wang, Y. Reynolds stress model for viscoelastic drag-reducing flow induced by polymer solution / Polymers. – 2019. – 11. – 1659. – 11 p.

230. Warner, H.R. Kinetic theory and rheology of dilute suspensions of finitely extendible dumbbells / *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1972. – 11 (3). – P.379-387.
231. Wells, C.S. Injection of a Drag-Reducing Fluid into Turbulent Pipe Flow of a Newtonian Fluid / C.S. Wells, J.G. Spangler // *Physics of Fluids*. – 1967. – 10(9). – P. 1890-1894.
232. White, C.M. Mechanics and prediction of turbulent drag reduction with polymer additives / C.M. White, M.G. Mungal // *Annual Review of Fluid Mechanics*. – 2008. – 40(1). – P. 235-256.
233. White, J.L. Development of constitutive equations for polymeric melts and solutions / J.L. White, A.B. Metzner // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1963. – Vol.7 – P.1867-1889.
234. Wiechert, E "Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur", *Annalen der Physik* – 1893. – Vol. 286. –issue 10. – P. 335–348.
235. Wilcox, D.C. A two-equation turbulence model for wall-bounded and free-shear flows / *AIAA Paper*. – 1993. – AIAA-93-2905.
236. Wilcox, D.C. Comparison of two-equation turbulence models for boundary layers with pressure gradient / *AIAA Journal*. – 1993. – V. 31. – N. 8. – P. 1414-1421.
237. Xiong, X. Characterization of time-averaged turbulence statistics for shear thinning fluid in horizontal concentric annulus using RANS based CFD simulation / X. Xiong, M.A. Rahman, Y. Zhang // *Proceedings of ASME 35th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering*. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection. – 2016.
238. Yang, Z. New time scale based k-epsilon model for near-wall turbulence / Z. Yang, T.H. Shih // *AIAA journal*. – 1993. – Vol. 31(7). – P. 1191-1198.
239. Yu, J.F.S. Mechanical degradation of high molecular weight polymers in dilute solution / J.F.S. Yu, J.L. Zakin, G.K. Patterson // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1979. – 23. – P. 2493-2512.

240. Zimm, B.H. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss / J. Chem. Phys. – 1956. – 24. – P.269-278.