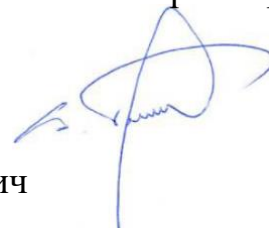


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



Токаренко Андрей Владимирович

**СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ МЕТОДОВ
ПЕРЕКАЧКИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ПО ТРУБОПРОВОДАМ**

5.6.6. История науки и техники

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Мастобаев Борис Николаевич

Уфа – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1 Становление технологии горячей перекачки нефти и нефтепродуктов по трубопроводу	10
1.1 Первый опыт применения технологии «горячей» перекачки мазута	10
1.2 Зарождение основ теории «горячей» перекачки в России	14
1.3 Зарождение основ теории «горячей» перекачки за рубежом	17
1.4 Первый мировой опыт транспорта высоковязких нефтей по магистральным «горячих» нефтепроводам	19
1.5 Дальнейшее развитие теории «горячей» перекачки в части гидравлики	21
1.6 Развитие тепловой части теории «горячей» перекачки	25
1.7 Становление единой теплогидравлической теории транспорта подогретых нефтей и нефтепродуктов	28
Выводы по главе 1	31
Глава 2 Становление технологии совместной и последовательной перекачки разносортных нефтей, нефтепродуктов и воды по одному трубопроводу	33
2.1 Первые теории и практики перекачки вязкой нефти с разбавителями по трубопроводам	33
2.2 Зарождение совместного транспорта вязкой нефти с водой	36
2.3 Первые опыты последовательной перекачки разносортных нефтепродуктов по одному трубопроводу	41
2.4 Становление теории последовательной перекачки	49
Выводы по главе 2	57
Глава 3 Становление методов управления дисперсным состоянием перекачиваемой нефтяной среды	59
3.1 Историческое развитие методов анализа группового состава нефтяных систем с помощью селективной экстракции и адсорбции	59
3.2 Первые исследования влияния содержания парафинов в нефтях и нефтепродуктах на их свойства. Проявление неньютоновского течения	67

3.3 Обнаружение явления зависимости температуры застывания и вязкости от предыдущего теплового состояния.....	73
3.4 Разработка первых синтетических добавок к нефти и нефтепродуктам для изменения дисперсного состояния нефтяной среды.....	81
3.5 Воздействие высокомолекулярных полимеров на структуру турбулентного потока	95
Выводы по главе 3	106
Глава 4 Разработка методологии формирования товарных партий для последовательной перекачки разнотипных нефтей и их смесей по технологическому участку магистрального нефтепровода	107
4.1 Методология управления свойствами перекачиваемой среды в разветвленной системе магистральных нефтепроводов	107
4.2 Формирование товарных партий из смесей разнотипных нефтей для их последовательной перекачки по трубопроводу.....	110
4.3 Влияние состава партии, сформированной из отличающихся по вязкости нефтей на энергопотребление при ее перекачке	113
4.4 Постановка оптимизационной задачи и ее решение.....	115
Выводы по главе 4	122
Заключение.....	123
Список литературы.....	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. К концу 2010 года в мире был зафиксирован «пик» по добыче «нетрадиционной» нефти ввиду появления и замещения части рынка новыми «нетрадиционными» углеводородами. Это как обычные средневязкие легкие нефти низкопроницаемых коллекторов; аномально вязкие тяжелые и сверхтяжелые нефти с традиционных и сланцевых залежей; природные битумы, битуминозные нефти и нефтяные пески, так и сверхвязкие «синтетические» нефти из «нефтематеринских» керогеновых пород и легкие нефти, близкие к газоконденсатным, полученные из попутного нефтяного газа по GTL-технологии. Отличительные особенности реологических свойств вышеперечисленных нефтей, связанные с компонентным, природным составом или технологией их добычи и подготовки, в большинстве случаев не позволяют обеспечить их отдельную эффективную транспортировку без использования дорогостоящих специальных методов, включая получивший в системе магистральных нефтепроводов России метод совместной перекачки. При этом даже использование хорошо зарекомендовавших себя в нефтепромысловых системах термохимических методов не всегда позволяет обеспечить требуемый уровень надежности и энергоэффективности в магистральных нефтепроводах из-за высоких требований к сохранности показателей качества товарной нефти. Таким образом, в условиях постепенного ухудшения «транспортабельных» свойств перекачиваемой нефти актуальной становится задача поиска наиболее эффективных методов увеличения пропускной способности существующих нефтепроводов за счет использования специальных методов. Отсутствие унифицированной классификации и общепринятой методологии выбора наиболее подходящих технологий перекачки требует сформировать концепцию управления и прогнозирования долгосрочного развития нефтепроводного транспорта, перечень критических технологий и перспективных разработок.

Степень разработанности темы. Развитие специальных технологий перекачки нефти и нефтепродуктов по магистральному трубопроводному транспорту, связанных с изменением и/или управлением свойствами перекачиваемой среды, можно разделить на четыре большие группы.

Основополагающие научные разработки в области транспорта предварительно подогретой нефти/нефтепродукта представлены в трудах В.Г. Шухова, Л.С. Лейбензона, В.И. Черникина, В.С. Яблонского, Л.С. Абрамзона, П.И. Тугунова, В.Ф. Новоселова, Н.А. Гаррис, В.Е. Губина, В.В. Губина, В.Н. Дегтярева, К.Д. Фролова.

Совместной транспортировкой нефти с водой занимались Дж.Д. Айзекс, С.К. Роз, С.С. Марсден, В.Е. Губин, В.Н. Степанюгин, М.Дж. Лэмб, В.С. Симпсон и др. Получением эмпирических зависимостей реологических параметров от соотношения смешения различных нефтяных сред занимались С.А. Аррениус, Бингем, А.Б. Здановский, Гаррисон, Дж. Кендалл, К.П. Монрое, Молин, Л.Г. Гурвич, Р.А. Алиев, Э.М. Блейхер, В.Н. Дегтярев и т.д.

Первыми экспериментаторами последовательной перекачки разнотипных нефтяных продуктов по магистральным трубопроводам были А.А. Кашеев, В.М. Покровский, далее последовательно появлялись научные труды В.С. Яблонского, В.А. Юфина, М.В. Нечваля, К.Д. Фролова, В.Ф. Новоселова, В.И. Марона, М.В. Лурье и многих других.

Исследованиями в области развития методов анализа группового состава занимались Р. Залозецкий, С. Айзинман, К.В. Харичков, У. Ричардсон, Д. Гольде, И. Маркуссон, Л.Г. Гурвич, А.Н. Саханов и т.д. Первыми методами воздействия на дисперсное состояние парафинистой нефти и мазутов термообработкой занимались Н.Д. Граменицкий, И.О. Лучинский, Б.Г. Тычинин, В.С. Тверцын, Дж.Б. Рутер, Г.М. Андерсон, А.Н. Саханов, А.А. Кашеев. Первые химические полимерные добавки, позже названные депрессорными присадками появились благодаря трудам Х.Б. Девиса и А.И. Блеквуда, Орланда, М. Рейфа, Дарнина, Э. Баденчера, К.С. Рамайя. Вопросами управления дисперсным состоянием перекачиваемой среды с точки зрения добавления «активной» дисперсной фазы для

изменения структуры турбулентного потока ознаменовались открытиями зарубежных ученых Б.А. Томс, Ф. Форрест, Г.А. Гриерсон, Дж.Г. Савинс. Позднее эксперименты Е.Д. Бургера, В.Р. Мунка, Г. А. Вола подтвердили эффект снижения гидродинамического сопротивления турбулентного потока на промышленном трубопроводе. Объяснением эффекта Томса и разработкой методов прогнозирования эффекта в различных условиях занимались P.S. Virk, А.Х. Мирзаджанзаде, Ю.П. Белоусов, В.Н. Манжай, М.В. Лурье, М.М. Гареев, Г.В. Несын, Н.Н. Голунов, А.М. Нечваль и т.д.

Большой имеющийся российский и мировой исторический опыт в области развития специальных методов перекачки требует его тщательного анализа и обобщения с точки зрения развития способов управления свойствами перекачиваемой среды с целью повышения эффективности магистрального трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема работы и содержание исследований соответствуют п.3 «История исследований и открытий в конкретных областях научного знания» и п.5 «Обобщение историко-научного материала с целью воссоздания целостной картины становления и развития отдельных наук и отраслей научного знания» паспорта специальности 5.6.6. История науки и техники.

Цель работы – разработать на основе анализа историко-научных материалов в области специальных методов перекачки нефти и нефтепродуктов методологию рационального управления свойствами перекачиваемой среды в разветвленной системе магистральных трубопроводов за счет сочетания методов последовательной, совместной и специальной перекачки.

Основные задачи исследования

1. Ретроспективный анализ развития специальных технологий транспорта высоковязкой нефти и нефтепродуктов как первых методов управления свойствами перекачиваемой среды за счет температуры.

2. Исторический обзор становления технологии последовательной перекачки разносортных нефтей и нефтепродуктов по одному трубопроводу, развитие

которой привело к усложнению простого представления внутреннего строения перекачиваемой нефтяной среды вплоть до понятия сложной многокомпонентной дисперсной системы.

3. Анализ поэтапного влияния группового состава высокомолекулярных соединений нефти и нефтепродуктов на появление способов управления дисперсионным состоянием перекачиваемой среды, а соответственно и новых специальных методов перекачки;

4. Определение перспективных направлений развития исследований в области управления свойствами перекачиваемой среды в условиях перекачки нефтей различных месторождений по разветвленной магистральной нефтепроводной системе.

Научная новизна работы

1. Установлены основные этапы технологического развития и становления технологий специальной перекачки нефти и нефтепродуктов на основе принципа управления свойствами и реологическими параметрами перекачиваемой среды.

2. Сформирована единая хронологическая картина развития современных теорий и технико-технологических решений для гидротранспорта высоковязких нефтей и последовательной перекачки разноразных нефтепродуктов.

3. Выделены основные этапы и направления исследований высоковязких и застывающих нефтей и нефтепродуктов, определившие современные принципы и методы управления реологическими свойствами неньютоновских сред в условиях высокого содержания асфальтосмолопарафиновых веществ и низких температур эксплуатации трубопроводов.

4. На основании результатов исследования исторического развития впервые были сформированы современные задачи и концепция по управлению свойствами перекачиваемых сред в разветвленной системе магистральных трубопроводов за счет сочетания методов последовательной, совместной и специальной перекачки.

Теоретическая значимость. Исследования, проведенные в диссертации, позволяют взглянуть под иным углом к историческому развитию специальных технологий перекачки нефти и нефтепродуктов по магистральным трубопроводам,

тем самым способствуя к развитию междисциплинарного, системного и комплексного подхода изучения данной области с привлечением знаний из области нефтехимии, коллоидной химии, реологии и механики сплошной среды. Представлены новые тенденции и направления развития технологий транспортировки различных сред по разветвленной системе магистральных нефтепроводов как оптимизации совместного и/или поэтапного действия управляющих свойствами перекачиваемого продукта факторов.

Практическая значимость. Материалы диссертационного исследования используются в учебном процессе ФГБОУ ВО «УГНТУ» при подготовке бакалавров и магистров по направлению 21.03.01 «Нефтегазовое дело», а также для аспирантов, обучающихся по специальности 5.6.6 «История науки и техники»

Отдельные научные результаты работы, полученные в ходе исследований, используются на предприятиях трубопроводного транспорта нефти для решения задач унификации проектных решений и актуализации перспективных тематик и разработок плана НИОКР (АО «Транснефть-Север», АО «Транснефть-Сибирь», АО «Каспийский трубопроводный консорциум - Р»).

Методология и методы научного исследования. Выбор методов исследований обусловлен междисциплинарным характером рассматриваемой области знаний. Для решения поставленных задач комбинировались методы историко-научного анализа трудов ученых в контексте современных им представлений о структуре состава перекачиваемой среды (антикваристский подход) и с позиций представлений о перекачиваемой среде в качестве нефтяных дисперсных систем сегодняшнего дня (презентистский подход). Анализ отдельных источников, установление достоверности, полноты и информационной ценности исследуемых объектов осуществлялся с учетом основных принципов изучения и представления материалов в диссертации – историзма и научной объективности.

Положения, выносимые на защиту

1. Определяющее влияние уровня развития химико-аналитических методов исследований состава и реологических параметров углеводородных флюидов на

прогресс в разработке эффективных технологий физико-химического воздействия и развитии теорий специальной перекачки нефтей и нефтепродуктов.

2. Хронологический анализ развития теорий и технико-технологических решений технологий гидротранспорта высоковязких нефтей и последовательной перекачки разнотипных нефтепродуктов.

3. Перечень основных направлений исследований в области высоковязких и застывающих нефтей и нефтепродуктов, определивших современные принципы и методы управления реологическими свойствами неньютоновских.

4. Современные задачи, критические технологии и концепция управления реологическими свойствами совместно перекачиваемых нефтей в разветвленной системе магистральных трубопроводов.

Степень достоверности и апробация результатов. Степень достоверности исторических сведений подтверждается ссылками на архивные и литературные источники. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных научно-практических конференциях «Трубопроводный транспорт» (г. Уфа, 2019–2023 гг.); научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2021–2022 гг.); I Всероссийской научной конференции «Транспорт и хранение углеводородов-2022» (г. Санкт-Петербург, 2022 г); Международной конференции «Россохинские чтения» (г. Ухта, 2023 г.).

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 17 научных трудах, в том числе: 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Минобрнауки РФ; 3 статьи в научных журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS; 1 статья в прочих журналах, 10 работ в материалах международных, всероссийских конференций и в сборниках научных трудов.

Объем работы Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 200 наименований; изложена на 141 странице машинописного текста и содержит 51 рисунок и 1 таблицу.

ГЛАВА 1 СТАНОВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГОРЯЧЕЙ ПЕРЕКАЧКИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ПО ТРУБОПРОВОДУ

1.1 Первый опыт применения технологии «горячей» перекачки мазута

Сразу же с появлением первого в России промышленного нефтепровода «Балаханы – Чёрный город» (в 1878 году), построенного инженером В.Г. Шуховым, возник вопрос возможности транспорта высоковязких нефтяных остатков (мазута). Мазут, как и любая жидкость, как отмечал В.Г. Шухов, должен «терять свою вязкость при нагревании» [197]. В тот период для перекачки использовались паровые насосы, и для подогрева мазута В.Г. Шухов решил использовать отработавший в насосе «мятый» пар, который после выполнения работы по перемещению поршня направлялся к трубчатым подогревателям, установленным на всасывающем трубопроводе непосредственно перед насосом. Первый в мире промышленный «горячий» мазутопровод был построен В.Г. Шуховым уже в 1879 году. Спроектированные им «горячие» нефтепроводы и мазутопроводы длиной от 3 до 6 верст использовались в Баку, Москве, Туле и Нижнем Новгороде [190].

В [197] В.Г. Шухов отметил, что для перекачки нефтяных остатков обыкновенно употребляются насосы прямого действия, преимущественно системы дуплекс, компании Worthington. На Рисунке 1.1 представлен общий вид такого насоса. В таких насосах поршень паровой машины непосредственно соединен с поршнем насоса общим штоком. Система «дуплекс» подразумевает использование двух цилиндров двойного действия. Как отмечает В.Г. Шухов, главное достоинство насоса системы «дуплекс» заключается в следующем. Поршни одной половины насоса в конце своего хода открывают впуск пара в паровые цилиндры другой, причем во время полной работы одного поршня другой находится почти в покое, и, в общем, движение поршней сводится к тому, что сумма их скоростей остается в каждый момент величиной, приблизительно постоянной, а, следовательно, и скорость выбрасываемой насосом жидкости также постоянна [196]. Равномерная

подача обеспечивала высокую надежность эксплуатации трубопроводов. Прямодействующие насосы были простыми с технической точки зрения: они имели малый вес и малые габариты, так как отсутствовали тяжелые вращающиеся массы (маховик), характерные для паровых насосов с кривошипно-шатунным механизмом и необходимые для сдвига поршня с мертвой точки [196].

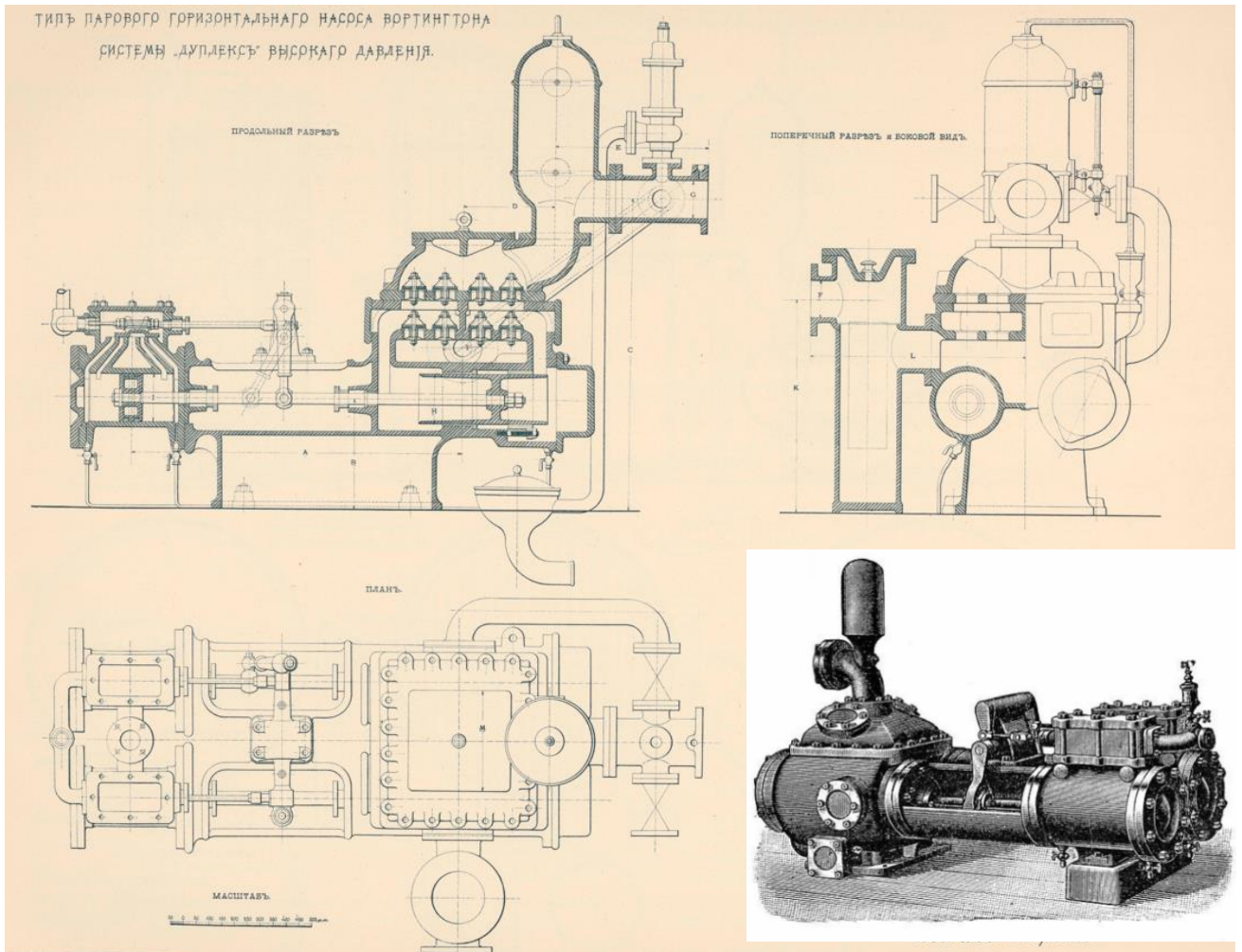


Рисунок 1.1 – Паровой горизонтальный насос Вортингтона системы «дуплекс» высокого давления [66]

С точки зрения перекачки нефтяных сред, вязкость которых может сильно изменяться в зависимости от температуры, прямодействующие паровые насосы были просто незаменимы: в случае повышения вязкости такой насос автоматически уменьшает число ходов и, уменьшая подачу, развивает большее давление, которое расходуется на продавливание загустевшей нефтяной среды [193]. Таким образом,

прямодействующие паровые насосы обладают свойством саморегулирования [192].

Несмотря на перечисленные достоинства, прямодействующие насосы имели большой недостаток: поскольку усилие на паровой поршень должно быть постоянным, то работа расширения пара в них не может быть использована, так как при расширении пара усилие на паровой поршень будет меняться. Исключение составляли специальный вид паровых прямодействующих насосов системы «компаунд», имеющих несколько цилиндров с разными диаметрами. На тот момент такой вид насосов считался уже устаревшим и не использовался из-за сложностей изготовления и эксплуатации. Например, в русскоязычном каталоге оборудования компании Worthington [73], «компаунд» насос являлся визитной карточкой, узнаваемым брендом компании и был представлен на обложке каталога (Рисунок 1.2), но в списке продукции такого насоса уже не имелось.

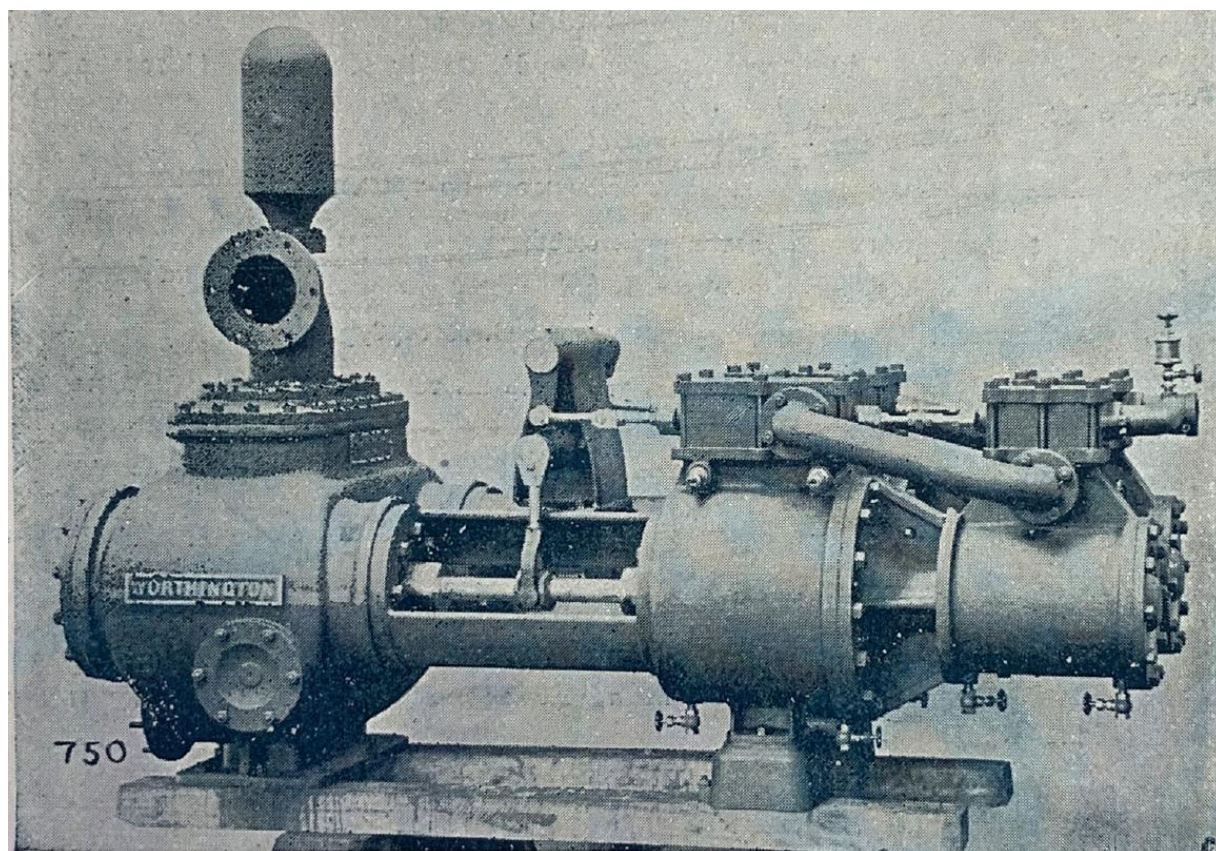


Рисунок 1.2 – Паровой горизонтальный «компаунд» насос Вортингтона системы «дуплекс» [73]

Указанный выше недостаток прямодействующих насосов вызывает дополнительный расход пара в отличие от насосов с кривошипно-шатунным механизмом, которые используют работу расширения пара. Дополнительное использование отработанного пара для подогрева высоковязкого мазута превратило данный недостаток насосов в экономический полезный фактор [118] и позволило максимально оптимизировать с точки зрения удельных затрат на перекачку предлагаемые В.Г. Шуховым технические решения.

Поскольку представить реальные чертежи насоса и трубчатого подогревателя В.Г. Шухова не представляется возможным, на Рисунках 1.1 и 1.3 продемонстрированы их эскизы из Альбома исполнительных типовых чертежей Московской Окружной железной дороги, в составе которого находился проект нефтекачки с подогревом на станции Лихоборы. Впервые проект Московской Окружной железной дороги инженера П.И. Рашевского демонстрировался в 1895 году и скорее всего имел те же особенности, что и первые «горячие» промышленные нефте- и мазутопроводы конца 19 и начала 20 века.

Сведения о более ранней перекачке с предварительным подогревом высоковязкой нефти или нефтяных остатков по трубопроводам США по сравнению с Россией не были найдены. Мазуты, в случае необходимости, в материковой части Америки транспортировались железнодорожным транспортом, сеть которой была достаточно хорошо развита в то время [94]. А активная добыча высоковязкой и тяжелой нефти в США началась с освоения месторождений Калифорнии с 1876 года, где первый трубопровод диаметром 2 дюйма и длиной 7 миль для транспорта калифорнийской нефти на нефтеперерабатывающий завод был построен как раз в том же 1879 году, когда был построен первый горячий трубопровод В.Г. Шухова. Но нефть по трубопроводу текла практически самотеком и только в случае необходимости использовались насосы [8], упоминаний о применении подогрева нефти нет. Поэтому с уверенностью можно подтвердить, что первый практический опыт трубопроводного транспорта высоковязкой нефтяной среды с применением ее предварительного подогрева был произведен именно в России как и отмечал В.И. Черников в [190].

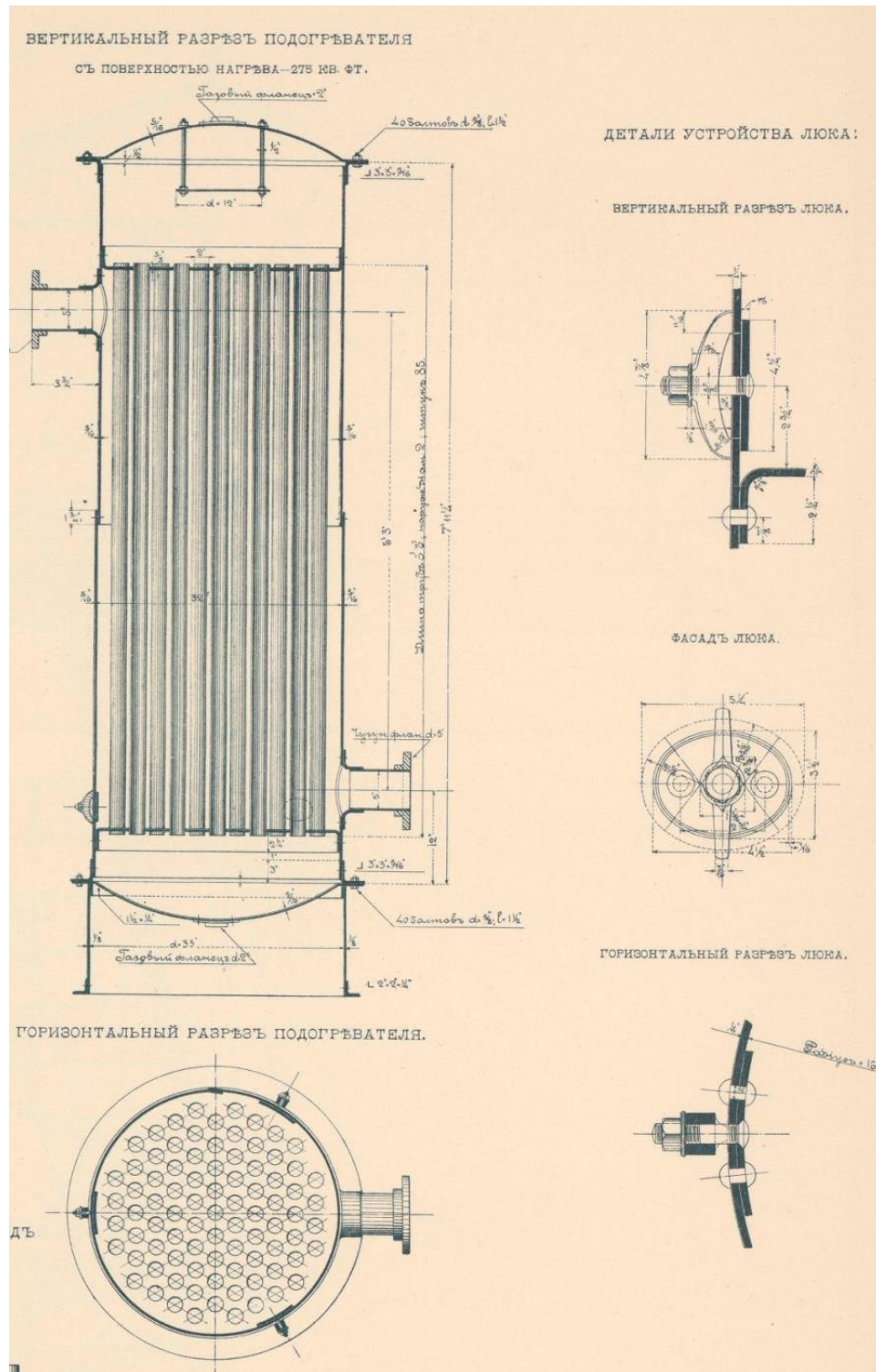


Рисунок 1.3 – Вертикальный подогреватель нефти [66]

1.2 Зарождение основ теории «горячей» перекачки в России

В.Г. Шухов также первым разработал приближенную теорию «горячей перекачки», которую опубликовал в 1895 году [197] и теперь формула для

определения температуры перекачиваемой среды по длине трубопровода носит его имя

$$T_x = T_0 + (T_H - T_0) \cdot e^{-\frac{k\pi D}{Gc}x}, \quad (1.1)$$

где T_x – температура перекачиваемой среды на расстоянии x от начала трубопровода;

T_0 – температура окружающей среды;

T_H – температура перекачиваемой среды в начале трубопровода;

D – внутренний диаметр трубопровода;

G – массовый расход;

c – удельная теплоемкость перекачиваемой среды;

k – коэффициент теплопередачи.

На основе наблюдений за работой действующего мазутопровода В.Г. Шухов первым оценил значение коэффициента теплопередачи, равным 3,0 ккал/(час·м²·К). Подогрева мазута хватало на ее перекачку по трубопроводу на расстояние от 3 до 6 верст.

При разработке теории В.Г. Шухов преследовал цель подбора оптимального диаметра трубопровода и оптимальной температуры подогрева мазута с точки зрения удельных затрат, и для определения расхода перекачки В.Г. Шухов пользовался коэффициентом расхода, который зависел от «природы перекачиваемой жидкости»

$$Q = m\sqrt{d^5 h/l}, \quad (1.2)$$

где Q – количество перекачиваемой жидкости;

d – диаметр трубы;

h – высота напора столба перекачиваемой жидкости;

l – длина провода между станциями;

m – числовой коэффициент расхода, зависящий от «природы жидкости» для воды и керосина 5, для Бакинских нефтей 4 [197].

Для нефтяных остатков им была получена зависимость коэффициента расхода от среднеарифметического значения температуры начала и конца трубопровода [197]

$$m = 0,6 + 0,06 \cdot T_{\text{ЭКВ}}; \quad (1.3)$$

$$T_{\text{ЭКВ}} = \frac{(T_{\text{Н}} + T_{\text{К}})}{2}, \quad (1.4)$$

где $T_{\text{ЭКВ}}$ – «эквивалентная» температура мазута, равная среднеарифметическому значению ее температуры в начале и конце трубопровода;

$T_{\text{Н}}, T_{\text{К}}$ – температура мазута в начале и конце трубопровода соответственно.

Формула (1.3) была получена на основании проведенных В.Г. Шуховым опытов на трубопроводах длиной от 1000 до 1500 сажень для различных диаметров. По сути эта была первая попытка описания изменения свойств перекачиваемой среды при изменении ее температуры. Сам автор отмечает, что выведенная формула довольно приближенная и может иметь расхождение до 20%, так как нефтяные остатки отличались друг от друга. Под нефтяными остатками тогда понималась вязкая жидкость, которая получалась после отгона керосина из нефти. Вязкость остатков зависела от «способа перегонки и количества, испаренных из нефти продуктов», под нормальным остатком считалась жидкость плотностью 910 кг/м³ при температуре 15°С. Однако на тот период существовали густые остатки масляного производства с «озерной» нефтью, для снижения вязкости которой в нее подмешивались легкие отгоны нефти. Иногда остатки содержали в себе коксы и такие остатки, имея нормальный удельный вес, при этом отличались повышенной вязкостью [197].

В разработанной В.Г. Шуховым теории «горячей» перекачки использование свойств мазута учитывалось не явно. В формуле определения расхода не учитывалась вязкость перекачиваемой среды, так как в то время еще не были широко распространены и развиты методы и средства ее измерения. Поскольку для определения коэффициента расхода по формуле (1.3) использовалась средняя арифметическая температура начала и конца трубопровода, получается, что не

учитывалось изменение коэффициента расхода, а соответственно и вязкости, по длине трубопровода. Формула изменения температуры среды по длине трубопровода (1.1) учитывалась В.Г. Шуховым только для определения оптимальной температуры подогрева в начале трубопровода.

Таким образом, тепловой и гидравлический расчеты выполнялись отдельно, а местом их сопряжения было определение «эквивалентной» температуры по формуле (1.4), при которой и определялись свойства перекачиваемой среды в виде коэффициента расхода по формуле (1.3).

1.3 Зарождение основ теории «горячей» перекачки за рубежом

В начале 20 века аналогичная картина развития теории и практики «горячей» перекачки наблюдалась и в США. Изначально для расчета перекачки легко текучей Пенсильванской нефти пользовались известными формулами гидравлики для водопроводов с поправкой коэффициентов на основе экспериментальных исследований. Например, в [54] приводятся формулы Forest M. Towl.

$$P = \frac{9 \cdot Q^2}{D^5} \quad (1.5)$$

$$Q = \sqrt{\frac{D^5 \cdot P}{9}} \quad (1.6)$$

где Q – количество перекачиваемой жидкости в баррелях в час;

P – потеря напора в фунтах на квадратный дюйм на 1 милю.

Данные формулы применялись для нефти с удельным весом 38 градусов Боме (ареометрическая система измерения удельного веса, применяемая в то время в США). Для нефти с иным удельным весом приводилась следующий способ корректировки формул. На каждое повышение/понижение удельного веса на три градуса Боме давление необходимо уменьшить/увеличить на два процента по формуле (1.5) или увеличить/уменьшить расход на 1% по формуле (1.6). Стоит

отметить, что формулы Forest M. Towl применялась со времен постройки первых нефтепроводов в США во второй половине 19 века и именно она послужила основанием для формулы Шухова (1.2).

После начала добычи высоковязкой Калифорнийской нефти на основе опытных данных по транспорту нефти месторождения Kern A.F.L. Bell в 1902 году усовершенствовал формулу (1.5) и получил зависимость потери напора с учетом изменения температуры перекачиваемой среды [54, 124]:

$$P = \frac{32768}{d^5} \cdot \frac{9 \cdot Q^2}{t - 40} \quad (1.7)$$

Формула (1.7) была получена на основе опытов перекачки на 8 дюймовых трубопроводах для нефти с удельным весом 14,5 градусов Боме при температуре 60°F.

В США также использовался отдельный метод теплового и гидравлического расчетов. Местом сопряжения являлся также выбор «эквивалентной» температуры. Но согласно [54] в качестве эквивалентной температуры бралось значение, равное

$$T_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{3} \cdot T_{\text{Н}} + \frac{2}{3} \cdot T_{\text{К}} \quad (1.8)$$

Существенных изменений теории «горячей» перекачки не наблюдалось практически до 1920-х годов ни в США, ни в России. Например, в статье 1915 года [5] представлена схожая формула, в которой использовался практически такой же подход расчета «горячей» перекачки

$$Q = C \sqrt{\frac{P}{L \cdot e}}, \quad (1.9)$$

где C, e – коэффициенты, значения которых определяются из Таблицы 1.1.

Таблица 1.1 – Числовые значения коэффициентов формулы 1.9 в зависимости от удельного веса и диаметра трубопровода

Удельный вес, °Be	Температура выходящей нефти, °F	Числовое значение постоянной <i>C</i>
16	142	160
18	136	167
20	130	174
22	125	183
24	119	192
26	113	202
28	107	213
Диаметр трубы, в дюймах		Числовое значение постоянной <i>e</i>
4		32,00
6		4,20
8		1,00
10		0,333

1.4 Первый мировой опыт транспорта высоковязких нефтей по магистральным «горячим» нефтепроводам

Отсутствие должной теории приводило в это время к целому ряду трудностей при сооружении «горячих» трубопроводов. Практичные американцы часто строили трубопроводы, не имея перед этим должного теоретического обоснования. Так был сооружен первый магистральный «горячий» нефтепровод в США компанией «Стандарт ойл Ко» в Калифорнии в 1903 году [124, 140]. Это был 8-дюймовый трубопровод длиной 300 миль от San Joogin Valey до моря (от Bakersfield до Richmond) с подогревом нефти до 80 °C на нефтеперекачивающих станциях. Станции были расположены через каждые 28-30 миль друг от друга, в отличие от обычных 40 миль для перекачки маловязких нефтей. При эксплуатации трубопровода в холодный период нефть остывала до температуры окружающей среды уже в первой половине пути между станциями, и вместо ожидаемых 20 000 баррелей перекачивалось всего 1 000 баррелей в сутки. Для уменьшения вязкости были сделаны неудачные попытки перекачивать нефть с водой, затем предполагали примешивать легкую нефть или дистилляты [3], но первой было недостаточно, а

второй метод намного увеличивал стоимость переработки. Пробовали использовать подогрев в пути открытым огнем, но получили ничтожный эффект [140]. Осталось единственное средство – уменьшить расстояние между станциями настолько, чтобы обеспечивать действие подогрева по всей длине трубопровода. Количество перекачивающих станций с подогревом было увеличено вдвое. В качестве движущей энергии также был выбран пар, который в данном случае был более экономичен, чем двигатели внутреннего сгорания, которые к тому моменту получили распространение в США. Подогрев велся в специальных подогревателях, расположенных между резервуаром и насосом. Подогреватели – трубчатого типа с тремя секциями 2-х дюймовых труб по 85 трубок в каждой секции. Нефть при нормальной температуре (15—26 °С), пройдя через нижнюю секцию длиной в 16 фут., затем через промежуточную и, наконец, на обратном пути через верхнюю секцию, подогревался отработанным «мятым» паром до необходимой температуры. Благодаря введенному подогреву, при сближенных насосных станциях расход нефтепровода значительно повысился до 30.000 баррелей в сутки с расстоянием между станциями 15 миль одна от другой. Для сравнения: при перекачке обычной легкой нефти восточных штатов тот же 8-ми дюймовый нефтепровод при расстоянии между насосными станциями в 50 миль имеет производительность около 21.000 баррелей в сутки. Трубы первого горячего трубопровода были проложены на глубине 2 фут., в горных местностях—3 фут. Специальной термической изоляции не было [140].

Новый виток развития теории перекачки с предварительным подогревом начался примерно с 1920-х годов. К тому моменту уже получили широкое распространение в печати и достаточно хорошо были изучены классические труды гидравлики Рейнольдса, Дарси, Вейсбаха, Блазиуса, где, наконец, появились схожие друг с другом эмпирические зависимости, описывающие влияние вязкости перекачиваемой среды на потери на трение в зависимости от различных режимов перекачки. Также к этому времени широко распространились и средства измерения вязкости. Вязкость могла определяться методами Сейболта, Редвуда, Энглера, Освальда на разработанных ими капиллярных вискозиметрах.

1.5 Дальнейшее развитие теории «горячей» перекачки в части гидравлики

С учетом вышеизложенного теоретического развития в январе 1920 года Н.В. Crozier [9] и в декабре 1920 года профессором Е.Ю. Пистолькорсом [137] практически одновременно впервые предложили методы и алгоритмы расчета «горячих» трубопроводов, который можно назвать едиными – теплогидравлическими – базирующимся одновременно как на закономерностях гидравлики, так и на теории передачи тепла от нефти к стенке и от стенки в окружающую среду. В работах, хотя и упрощенно, но учитывалось единство и взаимосвязанность гидравлических и тепловых процессов, а не определялась эквивалентная температура. Отличительной чертой указанных работ, является то, что они имеют в своей базе проведенные экспериментальные исследования вязкостно-температурных зависимостей, полученных на капиллярных вискозиметрах для различных видов нефтей (Рисунок 1.4).

В.Ю. Пистолькорс, экспериментально получив зависимость вязкости от температуры на вискозиметре, ссылаясь на труды Рейнольдса, Дарси и Блазиуса, а также собственноручно проверив теорию вязкого течения на построенной установке (Рисунок 1.5), он разделяет горячий трубопровод на участки, в которых он допускает принять среднюю вязкость для температур, полученных по формуле Шухова (1.1). Применив для этих участков формулы гидравлики, и сложив получившиеся потери напора по всем участкам, он получает более достоверный способ оценки необходимого расстояния между станциями.

В Америке Н.В. Crozier предложил графоаналитический метод определения необходимого расстояния между насосными станциями (Рисунок 1.6). Сначала откладывается линия температуры по длине трубопровода, отдельные точки которой рассчитываются из предложенной им формулы (аналог формулы Шухова (1.1)).

$$L = 8,8 \cdot \frac{a \cdot Q \cdot w \cdot s}{D} \cdot \ln t, \quad (1.10)$$

где L – длина трубопровода, в футах;

a – постоянная излучения;

Q – количество перекачиваемых баррелей в час;

w – вес одного барреля нефти;

s – теплоемкость нефти;

D – внешний диаметр трубы, в дюймах;

t – разница в температуре между землей и трубой.

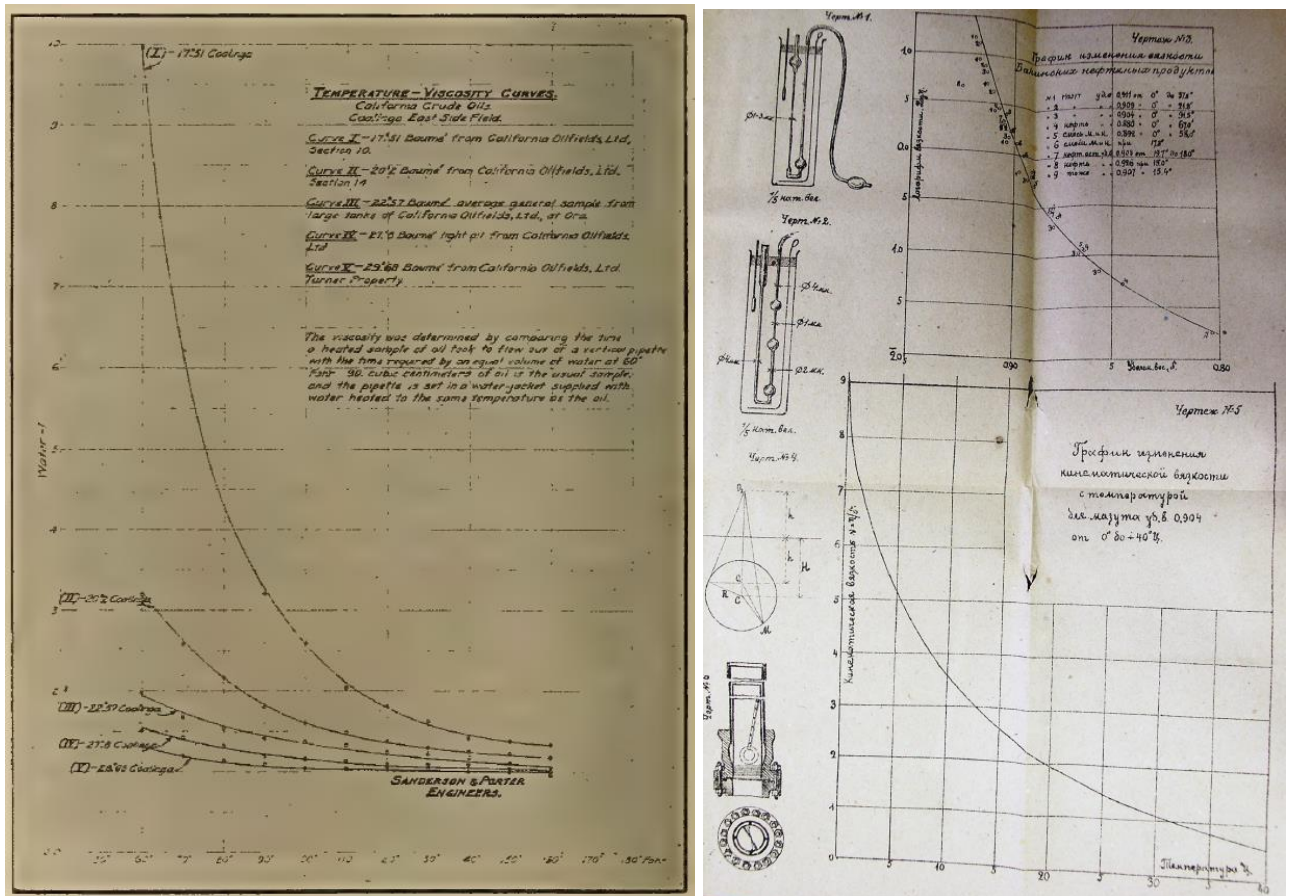


Рисунок 1.4 – Экспериментальные вязкостно-температурные зависимости Н.В. Крозиер (слева) [9] и Е.Ю. Пистолькорса (справа) [137]

На основе экспериментальных данных для калифорнийских нефтепроводов, были получены значения постоянной излучения: от 1,67 до 1,75.

Кривая температуры строится на расстоянии большем, чем предполагаемое расстояние между станциями. После этого на той же диаграмме строится кривая вязкости, отдельные точки которой определяются для каждой отдельной температуры, отвечающей температурам различных расстояний от начальной

станции, при помощи вискозиметра. Кривая эта наносится в тех же масштабных единицах, как и кривая температур. Естественно, что с понижением температур вязкость будет увеличиваться, и кривая вязкости будет иметь возрастающее значение. Применяя видоизмененную формулу определения необходимого перепада давления Hazen и Williams для случая турбулентного режима перекачки вязкой жидкости, наносятся точки необходимого давления:

$$v = \frac{c}{m} \cdot r^{0,63} \cdot i^{0,54} \cdot 0.01^{-0.04}, \quad (1.11)$$

где v – средняя скорость движения жидкости, в футах в секунду;

r – гидравлический радиус;

i – гидравлический уклон;

m – вязкость нефти относительно воды при 4°C ;

c – постоянная, определяемая экспериментально.

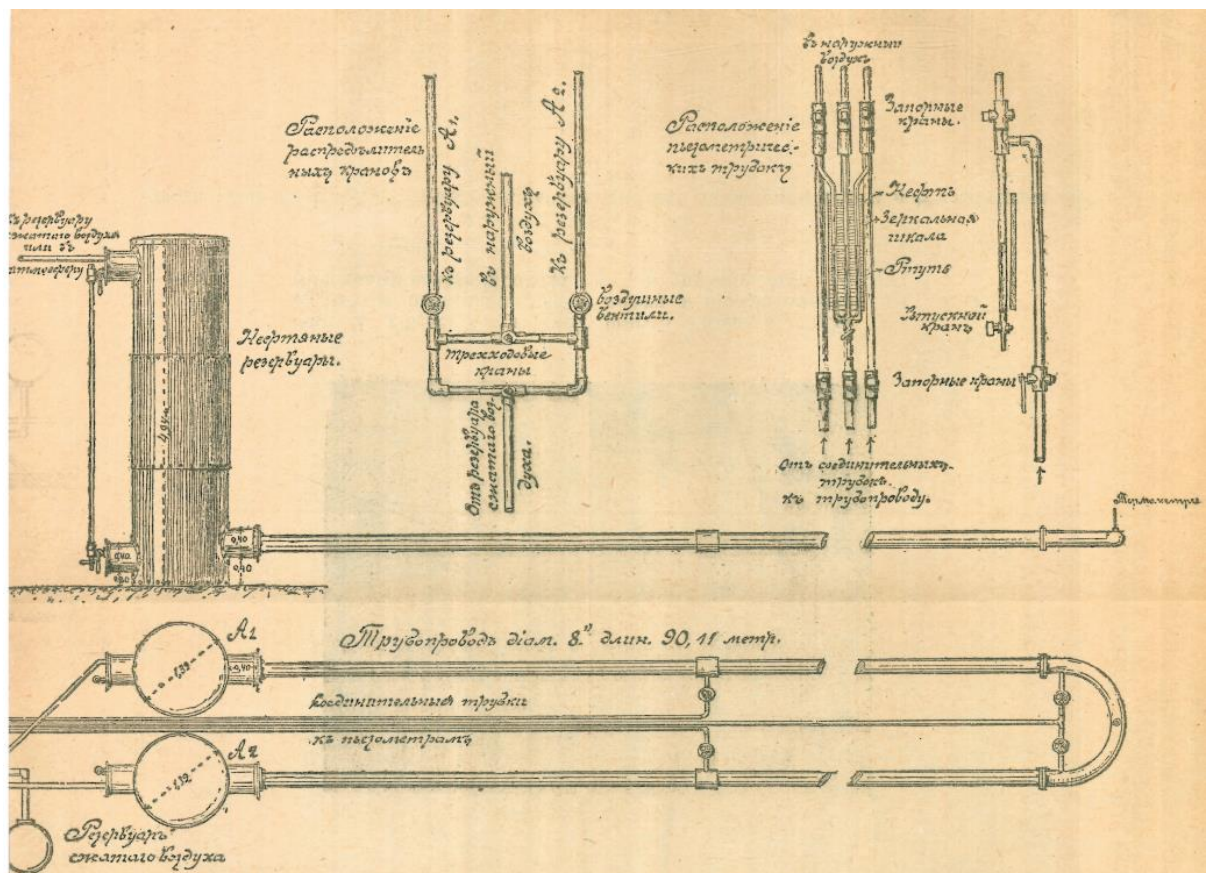


Рисунок 1.5 – Экспериментальная установка Е.Ю. Пистолькорса [139, 138]

К сожалению, экспериментальные значения коэффициента s варьировались в широком диапазоне от 136 до 153. Поэтому выбор Е.Ю. Пистолькорса формулы Блазиуса для определения коэффициента гидравлического сопротивления был более правильным.

Линия давления получается кривой ввиду того, что с удалением от начальной станции падение давления увеличивается с повышением вязкости в связи с падением температуры. Точка, где кривая давления пересекает линию нулевого давления на расстоянии 64 500 футов, или 11,8 миль, от насосной станции, где нефть подогрета до 160 °F, и начальное давление 750 английских фунтов, принимается за место нахождения следующей станции (Рисунок 1.6).

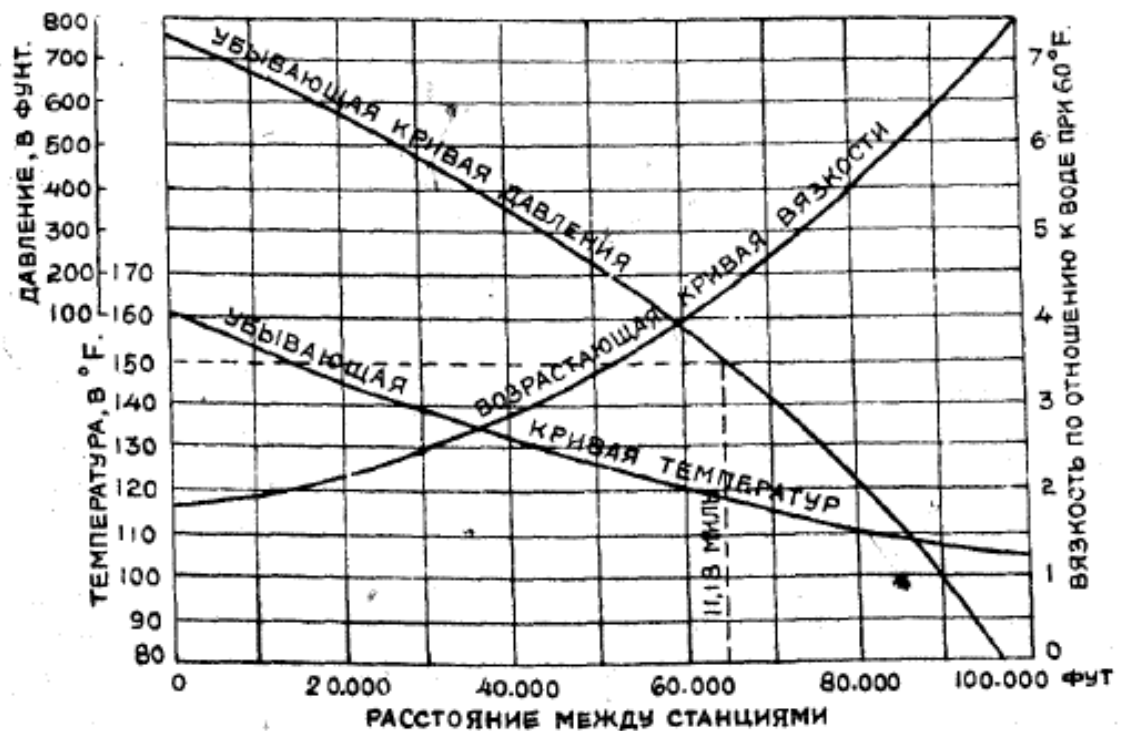


Рисунок 1.6 – Графоаналитический метод расчета нефтепровода [140, 9]

Стоит отметить, что Е.Ю. Пистолькорсом в этой же статье [137], была поставлена и решена задача оценки времени, в течении которого система, состоящая из трубопровода и окружающего его холодного грунта, приходит в состояние теплового равновесия. На расчетном примере им было показано, что время оценивается приблизительным значением порядка 36 суток. Это грубое

приближение очень интересно как иллюстрация того факта, что трубопровод лишь постепенно приближается к стационарному состоянию температур.

1.6 Развитие тепловой части теории «горячей» перекачки

Не стояла на месте и тепловая часть теории «горячей перекачки». К примеру, компания «East Coast Oil Co» при расчете своих нефтепроводов принимал значение коэффициента теплопередачи, равным 2,7, а в 1921 году Сюмен на основе экспериментальных данных уточнил значение до 2,3 [54]. Данфорс в 1923 году на основе полугодовых наблюдений за 8-дюймовым нефтепроводом «General Petroleum Corp.» обнаружил, что коэффициент теплопередачи зависит от числа Рейнольдса (Рисунок 1.7) [11], в отличие от господствующего предположения Форхгеймера еще далекого 1885 года, который считал, что значение коэффициента определяется только физическими свойствами грунта, окружающего трубопровод. Ни то ни другое решение вопроса не является полным, гораздо позже в 1927-1931 годах Л.С. Лейбензон, опираясь на более развитые теории теплообмена, показал, что коэффициент теплопередачи является функцией внутреннего и внешнего коэффициента теплоотдачи, а также термических сопротивлений (теплопроводностей) изоляции и материала трубы [114, 117]. «Коэффициент теплопередачи в случае ламинарного режима течения в трубопроводе почти не зависит от обстоятельств движения и есть величина небольшая, наоборот, при турбулентном режиме коэффициент будет зависеть от гидравлических факторов, определяющих движение жидкости в трубе, но пределы изменения его, в зависимости от параметра Рейнольдса, довольно узкие (примерно на 25%); при этом коэффициент теплопередачи при турбулентном течении будет в несколько раз более, чем при ламинарном режиме» [117] (Рисунок 1.8).

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\beta}, \quad (1.12)$$

где α – коэффициент передачи тепла от жидкости к стенке трубопровода;

β – коэффициент передачи тепла от внешней поверхности слоя изоляции на трубе в землю (окружающую трубопровод среду);

δ_1 – толщина стенки трубы;

δ_2 – толщина слоя изоляции;

λ_1 – коэффициент теплопроводности материала трубы;

λ_2 – коэффициент теплопроводности изоляции.

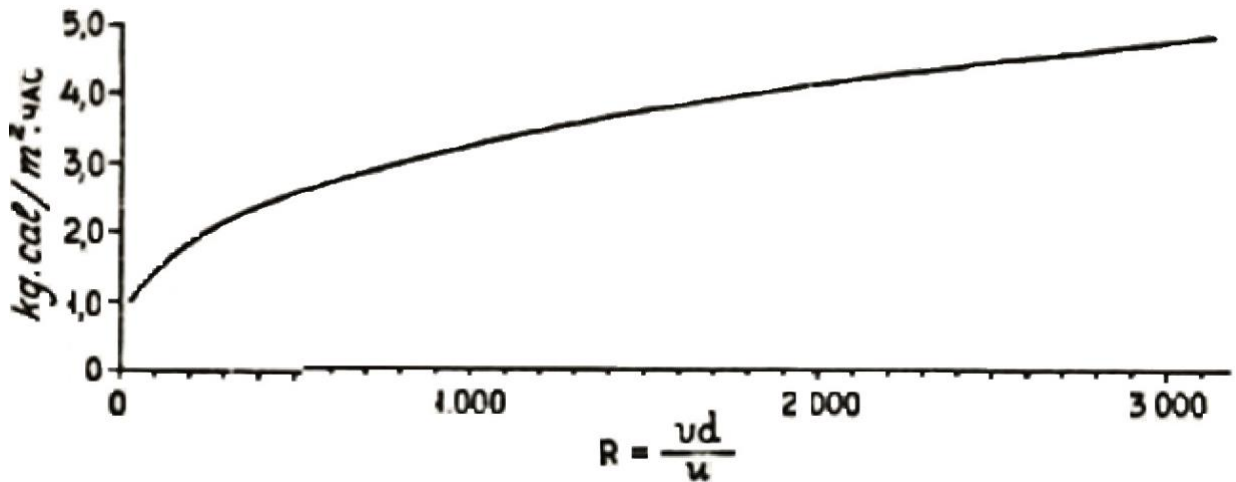


Рисунок 1.7 – Изменение коэффициента теплопередачи в зависимости от числа Рейнольдса на трубопроводе «General Petroleum Corp.» на основе наблюдений Данфорса [11]

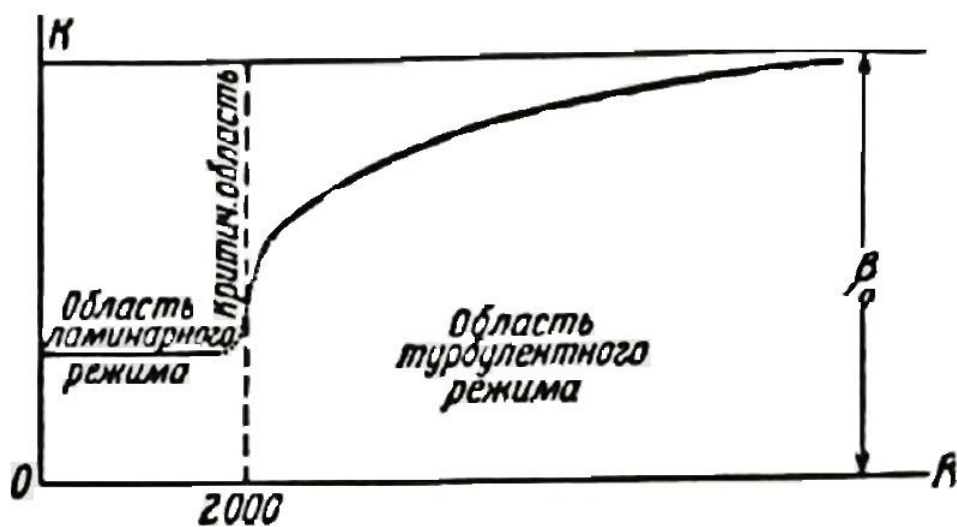


Рисунок 1.8 – Изменение коэффициента теплопередачи в зависимости от числа Рейнольдса согласно теории Лейбензона [117]

Также В.С. Лейбензон в 1925 году уточнил формулу (1.1), благодаря учету теплоты трения [116].

$$T_x = T_0 + (T_n - T_0) \cdot e^{-\frac{k\pi D}{Gc} \cdot x} + \frac{Gi}{k\pi DE'} \quad (1.13)$$

где i – гидравлический уклон;

E – механический эквивалент тепла.

Несмотря на то, что полученная поправка практически невелика, именно этим Лейбензон объяснял возможное течение парафинистых нефтей и мазута при температурах, близких к температуре застывания и даже ниже. Иных взглядов придерживались А.Н. Саханов и А.А. Кащеев, утверждавшие, что вязкость зависит от скорости перекачки и тем самым их труды стали предшественниками развитию теории проявления неньютоновских свойств у нефтей.

Обогащение теоретических знаний в области «горячей» перекачки в 20-х годах 20 века позволили осуществить качественную подготовку и организацию промышленных опытов в России. Первые опыты перекачки парафинистого мазута с предварительным подогревом проводились под руководством А.А. Кащеева на действующем магистральном 8-ми дюймовом нефтепроводе «Грозный – Петровск (Махачкала)» в 1929 году. Была организована перекачка от станции Грозный до станции Гудермес. Перед закачкой в трубопровод мазута, трубопровод был предварительно прогрет горячей водой в течение нескольких суток, пока на станции Гудермес конечная температура не стала выше температуры застывания мазута. Затем вода замещалась горячим мазутом температурой 60-70 °С, а после мазут выдавливался горячей водой. Последнее вызвало негативные последствия, так как в зоне смеси образовалась обратная эмульсия с высокой вязкостью, что вызвало увеличение давления в начале трубопровода. Для того чтобы избежать разрыва трубопровода, расход перекачки был снижен. Несмотря на трудности, в результате опытов было показано, что перекачка подогретого мазута вполне возможна. Помимо главной цели, было показано, что для Петровского нефтепровода остывание в нем продукта в течение 12 часов (опыты проводились

на воде) не вызывает большого снижения температуры, которое могло бы привести к застыванию мазута. Также было оценено значение коэффициента теплопередачи и показано его зависимость от расхода перекачки. Для воды он менялся от 3,3 до 4,0. Для мазута от 1,7 до 2,3. [102].

В 1930-м году новые методы решения единой теплогидравлической задачи предложил П.А. Филонов [186], используя правила интегрирования Симпсона и Котеса и на расчетном примере показал большую ошибку использования метода эквивалентных температур. Также он предложил уравнение для описания вязкостно-температурной зависимости, теперь называющееся уравнением Рейнольдса-Филонова, в котором предполагается линейная зависимость логарифма вязкости от температуры.

Исследования вязкостно-температурных зависимостей для нефтей различных месторождений и их технологических смесей исследованы автором в работах [68, 69] с учетом влияния кристаллизации парафинов при снижении температуры.

1.7 Становление единой теплогидравлической теории транспорта подогретых нефтей и нефтепродуктов

Наибольший вклад в теорию и практику горячей перекачки произошел в 40-е года и внес его В.И. Черников, который разносторонне исследовал все аспекты проектирования и эксплуатации «горячих» трубопроводов. Никто до него не посвящал столько времени и сил опытному изучению «горячей» перекачки [64]. Практически все задачи, решаемые им теоретически, были подкреплены экспериментальными исследованиями.

Используя обобщенное уравнение Лейбензона для определения потерь напора и уравнение Рейнольдса-Филонова для изменения вязкости от температуры, ему удалось свести задачу интегрирования при определении потребного напора горячего трубопровода к известному интегралу ошибок, решения которого были представлены табличными значениями в справочниках теории вероятности. Таким

образом, В.И. Черников упростил решение единой теплогидравлической задачи, и это было большим достижением для того времени. Исследование полученной функции потерь на трение от расхода позволило в 1949 году В.И. Черникову открыть удивительную закономерность неизотермического течения вязких жидкостей, согласно которой напорно-расходная характеристика трубопровода может иметь не только монотонную зависимость, а еще и внутренние экстремумы (Рисунок 1.9). Это важнейшее научное открытие впервые позволило объяснить аномальные явления при эксплуатации некоторых отечественных «горячих» трубопроводов, что позднее было полностью подтверждено экспериментальными данными.

Диссертация В.И. Черникова по сути стала справочником для проектирования «горячих» трубопроводов. После детальной проработки теории, наконец, в России, правда, с большим опозданием от США, начали строиться горячие магистральные нефтепроводы. Первый магистральный нефтепровод в СССР был построен в 1955 году «Азек-Суат – Грозный» протяженностью 198 километров и диаметров 12 дюймов [190].

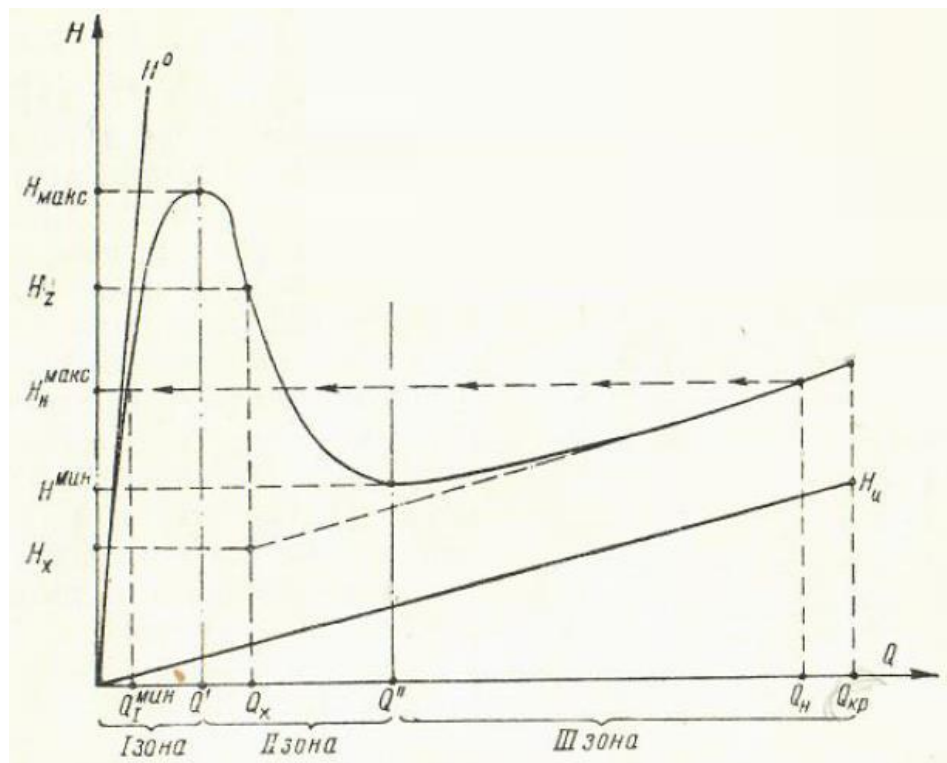


Рисунок 1.9 – Напорная характеристика горячего нефтепровода [190]

После появления основополагающих подходов проектирования и эксплуатации горячих трубопроводов, теория и практика не раз совершенствовалась.

Например, исследованиями теплового режима занимались Л.С. Абрамзон, Н.А. Малюшин, В.К. Куприянов, которые показали зависимость коэффициента теплопередачи от температурного напора между жидкостью и окружающей средой. Л.С. Абрамзон, К.Д. Фролов, Р.А. Алиев, Э.М. Блейхер и другие модернизировали уравнение температуры перекачиваемой среды по длине трубопровода, а П.И. Тугунов, В.М. Агапкин, В.Ф. Новоселов, Н.А. Гаррис рассматривали вопросы эксплуатации при изменяющихся значениях параметров окружающей среды и загрузки трубопровода [181].

Методами интегрального расчета потребного напора путем разделения трубопровода на участки с постоянной температурой помимо В.И. Черникина на основе иных вязкостно-температурных зависимостей занимались А.К. Скрыбин, В.С. Яблонский, И.С. Стрюк, К.Д. Фролов, Ф.Е. Гуман, В.В. Зайцевский, А. Павлючук, Н.А. Гаррис и др. [181]

Учетом проявления неньютоновских свойств перекачиваемой среды занимались Л.С. Лейбензон, В.И. Черников, В.Н. Дегтярев, П. Форд, Б.А. Тонкошкурков, А.Х. Мирзаджанзаде, З.П. Шульман, Б.М. Берковский, П.В. Цой и др. [181]

Поиском оптимальных параметров перекачки при проектировании и эксплуатации «горячих» трубопроводов занимались Р.С. Флятау, В.И. Черников, В.С. Яблонский, В.Ф. Новоселов, А.А. Бакаев, Н.И. Росина, Л.Н. Спектор, В.Г. Терентьев, В.О. Маслов, К.Д. Фролов, М.П. Возник, М.Д. Середюк, С. Баральди, Ц. Валерио, И.С. Стрюк, А.А. Куликов, А.И. Казубов, Ю.П. Ретюнин, В.И. Мартынов, Е.И. Дизенко, В.Г. Хазанкин, Е.И. Яковлев и др. [181]

Особенностями остановки и последующего пуска горячего трубопровода в части остывания нефти занимались Л.С. Лейбензон, А.И. Вейник, А.А. Гухман, Р. Себан, А. Лондон, В.И. Черников, В.Ф. Новоселов, Л.Н. Герасименко, Е.А. Арменский, В.И. Антипьев, В.В. Лебедев, А.Ф. Мошнянский, В.Н. Челабчи, К.Д.

Фролов, а в части остывания грунта А.А. Аронс, С.С. Кутателадзе, В.И. Черников, С.Н. Шорин, В.С. Яблонский, П.И. Тугунов, Р.М. Каменский, Б.Л. Кривошеин, В.М. Агапкин, Н.А. Гаррис. Касательно распространения давления в трубопроводе с застывшей нефтью занимались В.И. Черников, В.С. Игнатьев, В.Н. Дегтярев, В.С. Диденко, М.Н. Пиядин, А.Ф. Юкин, А.К. Галлямов, К.В. Мукук, О.Я. Гилева. [181]

Вопросами вытеснения застывшей нефти занимались В.И. Черников, В.Ф. Новоселов, А.Ш. Асатурян, А.Ш. Абдель-Гани, В.С. Яблонский, В.А. Юфин, В.И. Харламенко, А.К. Галлямов, Н.И. Орлов, В.И. Марон, М.В. Лурье. [181]

На сегодняшний день горячая перекачка применяется довольно редко. В России имеется горячий нефтепровод «Уса-Ухта». Также относительно недавно сооружен трубопровод «Заполярье – Пурпе». Но на последнем трубопроводе на сегодняшний день пока предварительный подогрев не применяется ввиду добавления нефтяными компаниями конденсата в перекачиваемую среду для снижения вязкости. [181]

Несмотря на малую распространенность данной технологии стоит отметить перспективность ее использования. Согласно прогнозу научно-технологического развития отраслей топливно-энергетического комплекса России на период до 2035 года [141] одним из приоритетов в добыче нефти в долгосрочной перспективе может стать добыча тяжелой и вязкой нефти, ресурсы которой в нашей стране огромны. Они оцениваются в 7 млрд. т, и по этому показателю Россия занимает третье место в мире после Канады и Венесуэлы [181].

Выводы по главе 1

На основе анализа зарождения и развития «горячей» перекачки можно сделать следующие выводы:

1. Технология «горячей» перекачки высоковязкой нефти впервые зародилась в России благодаря выдающемуся инженеру В.Г. Шухову, заложившему теоретические основы «горячей» перекачки с учетом «природы перекачиваемой жидкости» и изменения свойств перекачиваемой среды при изменении

температуры, что обусловило появление первых в мире «горячих» нефте- и мазутопроводов в последней четверти 19 века, для подогрева использовался «мятый» пар от паровых насосов. А первый в мире магистральный «горячий» трубопровод с паровыми насосами был сооружен в Калифорнии в начале 20 века.

2. Первые методы расчета «горячей» перекачки заключались в отдельном решении тепловой и гидравлической задачи, где местом сопряжения был выбор эквивалентной температуры, при которой определялись свойства жидкости, необходимые для гидравлической задачи. В.Г. Шухов использовал среднеарифметическое значение начальной и конечной температуры трубопровода, позже в США укоренилась формула от компании Стандарт ойл, где в качестве эквивалентной температуры использовалось значение равное сумме трети начальной и двух третей конечной температуры

4. Развитие теории гидравлики в 20-х годах 20 века, а также распространение методов вискозиметрии позволило к концу 40-х годов решить единую теплогидравлическую задачу, метод решения которой включал в себя основополагающие положения современной научной теории «горячей» перекачки благодаря научным трудам В.И. Черникина.

ГЛАВА 2 СТАНОВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОВМЕСТНОЙ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ПЕРЕКАЧКИ РАЗНОСОРТНЫХ НЕФТЕЙ, НЕФТЕПРОДУКТОВ И ВОДЫ ПО ОДНОМУ ТРУБОПРОВОДУ

2.1 Первые теории и практики перекачки вязкой нефти с разбавителями по трубопроводам

Безусловно, смешение нефтей различных месторождений для изменения свойств перекачиваемой среды в трубопроводе использовалось сразу с появления такой возможности. При этом реальная вязкость смеси различных нефтяных систем оказывалась ниже теоретического значения, рассчитанного из предположения линейной аддитивности в зависимости от концентрации исходных смешиваемых нефтей. Поиском аддитивного параметра занимались многие исследователи. Все выведенные формулы получены эмпирическим путем и не имеют строгого теоретического обоснования.

Еще в 1889 году С.А. Аррениус [2] предположил об аддитивности логарифма вязкости:

$$\ln(\mu_{\text{mix}}) = x_1 \ln(\mu_1) + x_2 \ln(\mu_2), \quad (2.1)$$

где μ_{mix} – вязкость бинарной смеси нефти;

x_1, x_2 – массовые доли содержания исходных смешиваемых нефтей;

μ_1, μ_2 – вязкости исходных смешиваемых нефтей.

Бингем и Гаррисон [84] в 1909 году предположили об аддитивности обратной величины вязкости, называемой тогда подвижностью:

$$\frac{1}{\mu_{\text{mix}}} = \frac{x_1}{\mu_1} + \frac{x_2}{\mu_2}. \quad (2.2)$$

Кендалл и Монрое в 1917 году [29] приняли аддитивным параметром корень третьей степени вязкости:

$$\mu_{\text{mix}}^{1/3} = x_1 \mu_1^{1/3} + x_2 \mu_2^{1/3}. \quad (2.3)$$

Молин в 1915 [84] предложил пользоваться «эталонной кривой» смешения двух жидкостей вязкостью 1,5 и 60 градусов Энглера. И всякую нефть или нефтепродукт рассматривать как смесь этих двух эталонных жидкостей в соотношении, согласно кривой смешения, заданной в виде таблицы. Таким образом, смесь любого количества нефтей или нефтепродуктов можно рассчитать количественно как смесь этих двух условных жидкостей и определить ее вязкость.

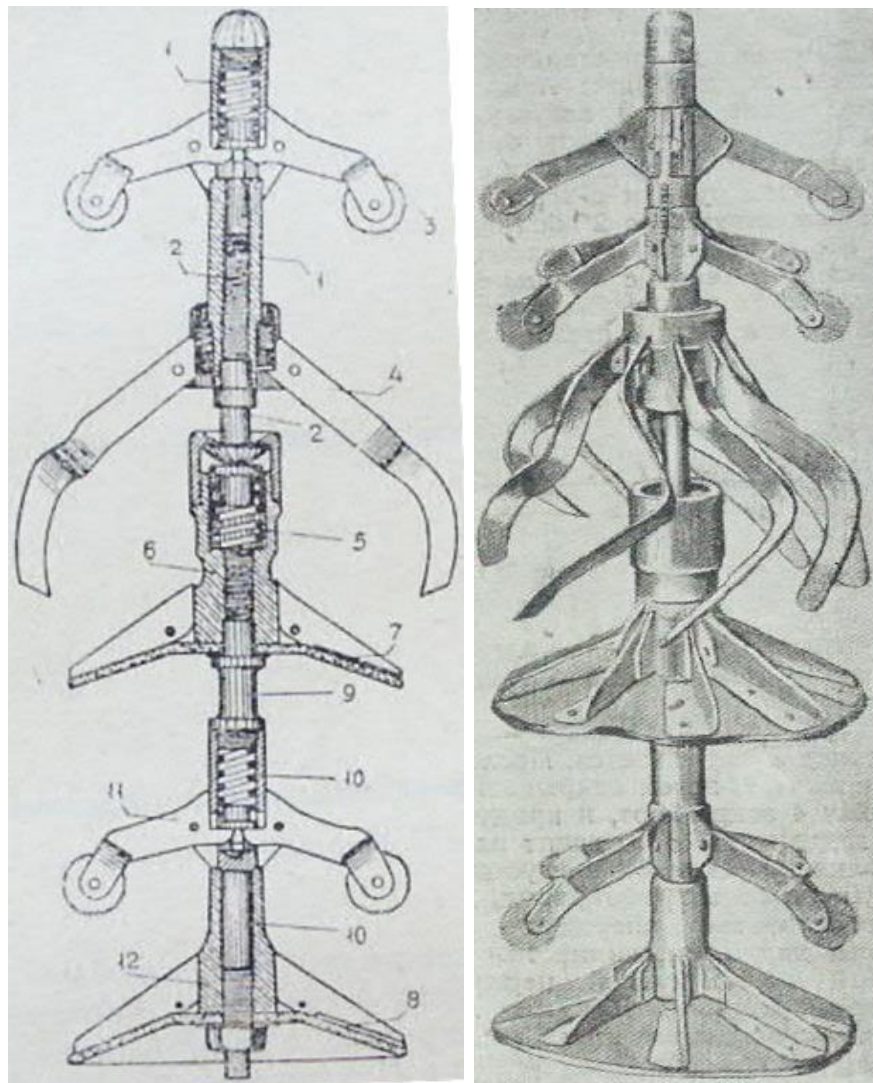
Стоит отметить, что аддитивный параметр не найден до сих пор и для определения вязкости смесей прибегают к дополнительным замерам вязкости для выбора крутизны наклона кривой вязкости.

Все вышеназванные формулы имеют достаточную для прогнозирования ориентировочных значений вязкости смесей точность, если разница между вязкостями смешиваемых жидкостей не превышает 15 мПа·с [72], а также не происходит химических реакций, объемной усадки, расслоения, выпадения высокомолекулярных соединений в осадок и т.п.

Применительно к трубопроводному транспорту хотелось отметить работы А.А. Кашеева [100, 101], в которой отмечается, что в мае 1929 года на нефтепроводе «Грозный - Туапсе», построенного годом ранее, началась перекачка смеси 64% парафинистой нефти и 36% бензинового и керосинового дестиллятов на максимальном режиме перекачки. При массовом расходе 2800 т/сут, нефтесмесь удельным весом 0,82 должна была по расчетам перекачиваться с давлением 38 атмосфер, однако давление в грозном доходило до 51 атмосфер. Сравнительный анализ снижения давления по длине и на разных перегонах между станциями показал, что повышение давления не вызвано каким-либо местным сопротивлением, например, в результате засоренности посторонними предметами, а трубопровод на протяжении практически всего перегона от Грозного до следующей станции равномерно засорен отложениями, что подтвердилось вскрытием трубопровода. Слой церезина составил около 6-7 мм и представлял собой рыхлую массу [100, 101]. Как будет показано далее в Главе 3, дестилляты бензиновых фракций способствуют выпадению в осадок асфальтенов, служащих центрами кристаллизации парафинов.

Для очистки трубопровода от церезинов были выполнены мероприятия по перекачке дистиллятов для растворения и размягчения отложений и последующей очистке специальными скребками длиной 85 см (Рисунки 2.1-2.2).

Таким образом, полученные последствия необдуманного смешения говорили о необходимости развития детального анализа состава получаемых смесей. Современные подходы к мониторингу парафинизации и методов очистки от отложений представлены автором в работах [93, 134, 178].



1 – муфта (колпак); 2 – шарнирный стержень; 3, 11 – направляющие лапки с роликами (один или два ряда); 4 – пружинящие ножи изогнутой формы; 5 – шарнирное соединение с пружиной; 6 – передняя головка; 7 – первый кожаный диск; 8 – второй кожаный диск; 9 – стержень 10 – муфта; 12 – задняя головка

Рисунок 2.1 – Схематическое изображение и общий вид скребка [100]

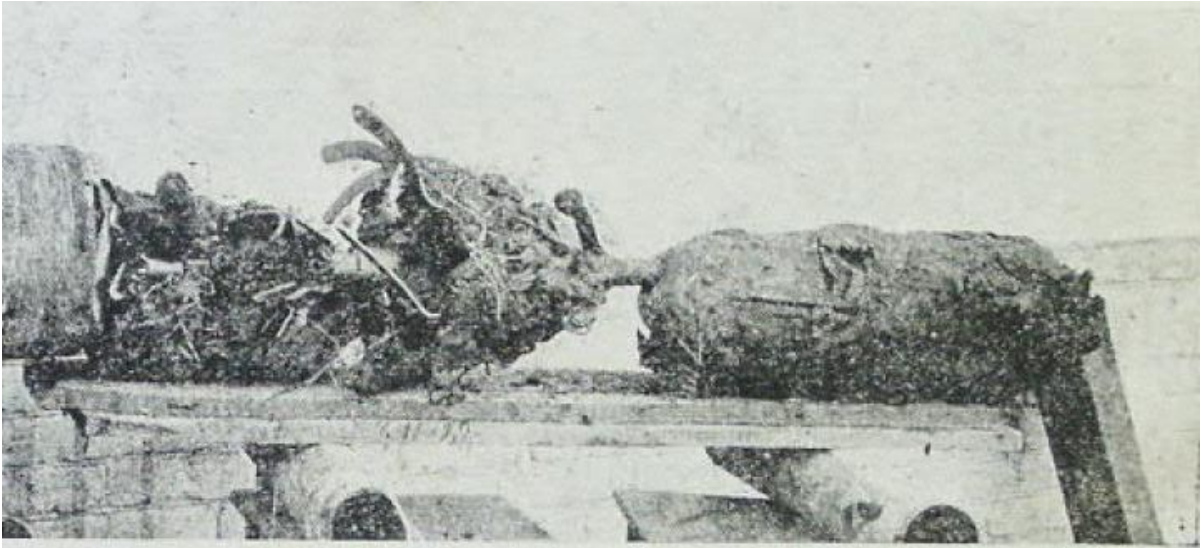


Рисунок 2.2 – Состояние скребка после выхода из трубопровода [100]

2.2 Зарождение совместного транспорта вязкой нефти с водой

Одним из первых способов перекачки высоковязкой нефти по трубопроводу являлся ее совместный транспорт с водой, а именно внутри водяного кольца. Впервые такая технология была описана в 1906 году Дж.Д. Айзексом для перекачки очень вязкой нефти месторождения Керн Ривер [19]. Нефть была необычного состава с асфальтовой основой и удельным весом от 0,966 до 0,979. При нагреве этой нефти для снижения вязкости при ее перекачке начинали обильно выпадать отложения на стенках трубопровода. Разбавление маловязкими нефтями не могло быть применено из-за их отсутствия поблизости, а разбавление водой приводило к образованию стойких вязких эмульсий. Нефть транспортировалась на автомобилях, что обходилось довольно дорого. Поэтому требовался новый подход к транспортировке.

Дж.Д. Айзекс совместно с директором трубопроводной компании «Southern Pacific Co» Бакнером Спидом для того, чтобы избежать сооружения большого числа нефтеперекачивающих станций провели ряд удачных экспериментов по перекачке тяжелой нефти внутри водяного кольца, которая создавалась благодаря использованию специальных «рифленых» трубопроводов. На трубах с помощью специальной установки, изображенной на Рисунках 2.3-2.4, делались спиральные

нарезки, которые закручивали поток. Установка выполняла 6 нарезок глубиной 1/8 дюйма за 1 оборот на 10 фут. При перекачке на больших скоростях из-за центробежной силы более тяжелая, но при этом менее вязкая вода прижималась к стенке трубопровода и образовывала внешнее кольцо, а высоковязкая нефть находилась в ядре потока и скользила по подвижному водяному кольцу, а не по стенке трубопровода, благодаря чему снижалось гидравлическое сопротивление. Наиболее эффективная перекачка обеспечивалась при подаче 10% воды.

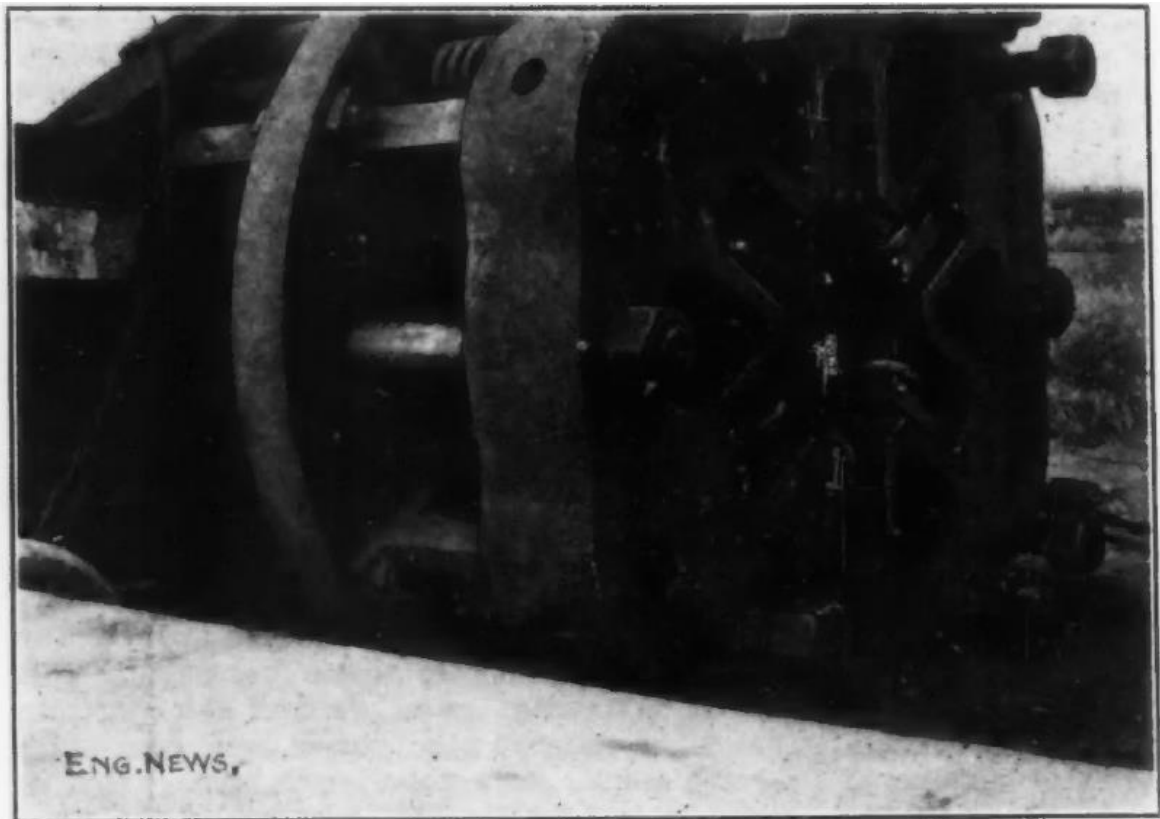


Рисунок 2.3 – Установка для нарезки для 5-9 дюймовых стандартных труб [19]

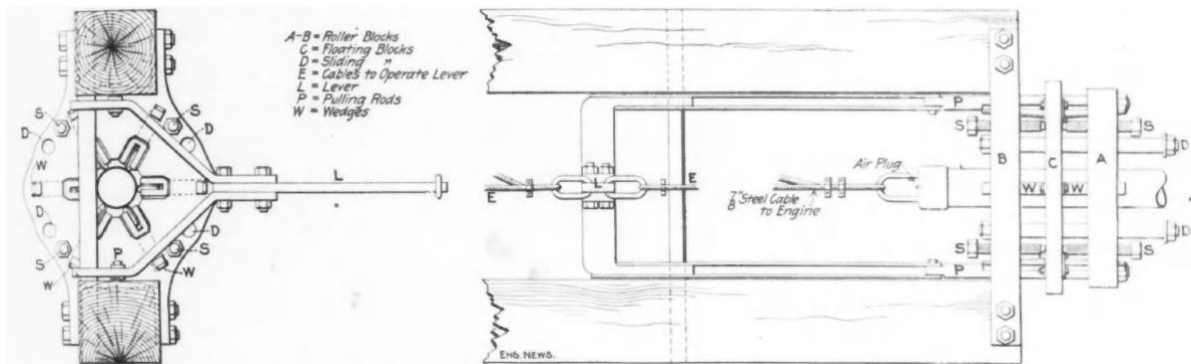


Рисунок 2.4 – Схема установки для нарезки дюймовых стандартных труб [19]

В 1908 году «Ассошиэйтед Пайп Лайн Ко» проложила нефтепровод из «рифленых» труб от Керн-Ривер до Порт-Коста длиной 272 мили, диаметром 8 дюймов с 12 перекачивающими станциями. На станциях были установлены по два паровых насоса системы компаунд для нефти и воды соответственно с тремя паровыми котлами, резервуар для нефти объемом 55 000 баррелей и резервуар для воды объемом 10 000 баррелей. Рабочее давление составило 1000 английских фунтов на квадратный дюйм (6,9 МПа). Расстояние между станциями было вдвое более среднего расстояния при использовании технологии «горячей перекачки», что говорило об эффективности нового предложенного метода. Нефтепровод перекачивал 24 000 баррелей тяжелой нефти, и его сооружение обошлось в 5 000 000 долларов [140]. Трубопровод был проложен в траншее по зигзагообразной форме, как в горизонтальном, так и в вертикальном плане. Горизонтальные изгибы служили для компенсации температурных деформаций, а вертикальные – были выполнены для случая остановки перекачки, чтобы в низины трубопровода равномерно скапливалась вода и не образовывалась длинная пробка вязкой нефти [19].

Данная технология была применима только для тяжелых нефтей с удельным весом более 0,966, при перекачке более легких нефтей образовывались прочные эмульсии, что приводило к трудностям эксплуатации и его удорожанию. Поэтому в 1916 году после изменения состава перекачиваемой нефти за счет обнаружения иных залежей нефти технология была изменена на горячую перекачку. А число станций пришлось увеличить вдвое.

В СССР, как упоминалось ранее, при завершении промышленных опытов «горячей» перекачки на магистральном трубопроводе «Грозный – Петровск» в 1929 году мазут выдавливался водой, что привело к образованию эмульсии с высокой вязкостью и вызвало увеличение давления (Рисунок 2.5).

Полученные отрицательные американский и отечественный опыты совместной перекачки воды и нефти практически остановили исследовательский интерес в этой области до начала 1950-х годов. В это время после развития химической промышленности в 1930-1940-х годах начали разрабатываться

специальные химические добавки к воде в виде поверхностно-активных веществ, которые стабилизировали свойства эмульсий и позволяли значительно снижать вязкость [50, 79, 80].

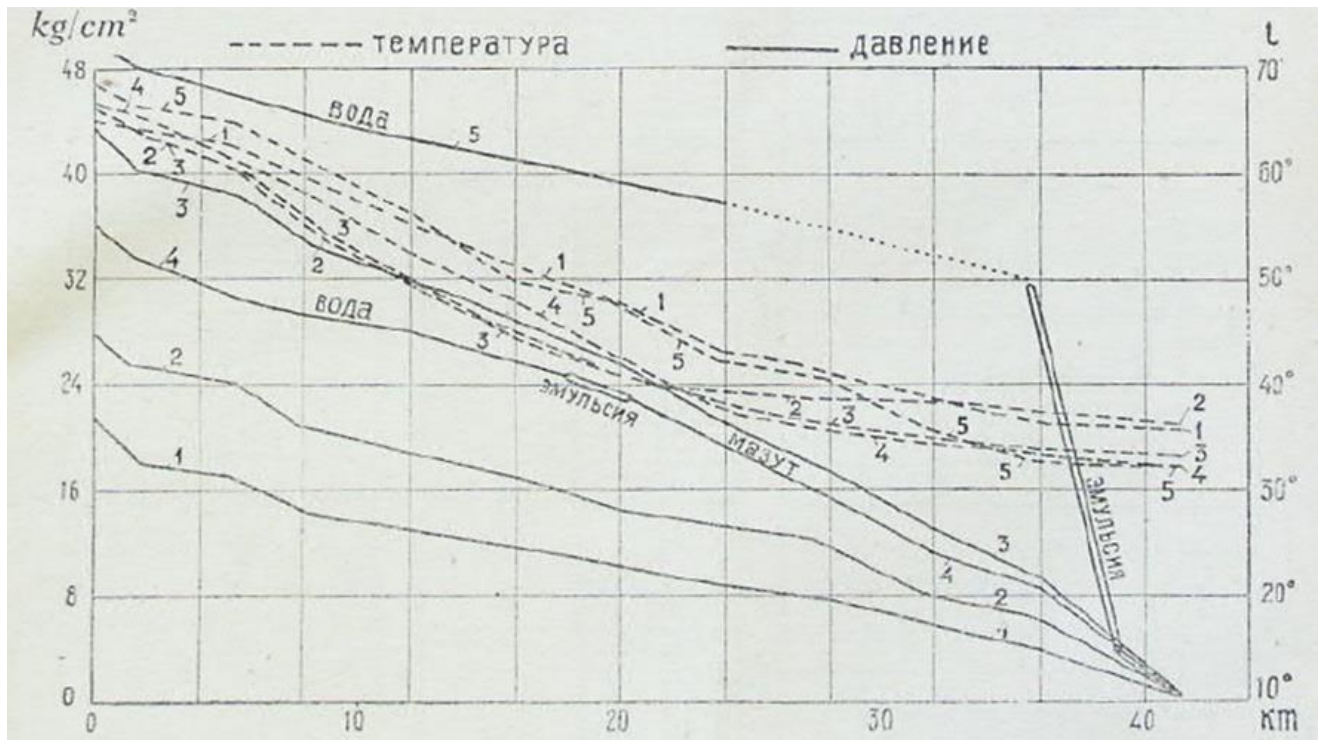


Рисунок 2.5 – Диаграмма температур и давления при опытной перекачке предварительно подогретого мазута на участке «Грозный – Гудермес» магистрального трубопровода «Грозный – Петровск»

Стоит отметить положительный опыт в Индонезии [32] транспортировки нефти от месторождения Тэндюн до нефтеперерабатывающего завода Балик Папан совместно с водой по 500 мм трубопроводу длиной 238 км, и пропускной способностью 2 млн т в год в 1962 году (Рисунок 2.6). Нефть при перекачке находилась в твердом состоянии, а перекачиваемая среда представляла собой суспензию. Объем закачиваемой воды составлял 30%, нефть была с содержанием парафина 33%, а температура застывания достигала 41 °С. Разработанная технология перекачки (Рисунок 2.7) позволяла снизить кажущуюся вязкость в 250 раз от 100 до 0,4 Па·с при скорости потока 0,7 м/с.

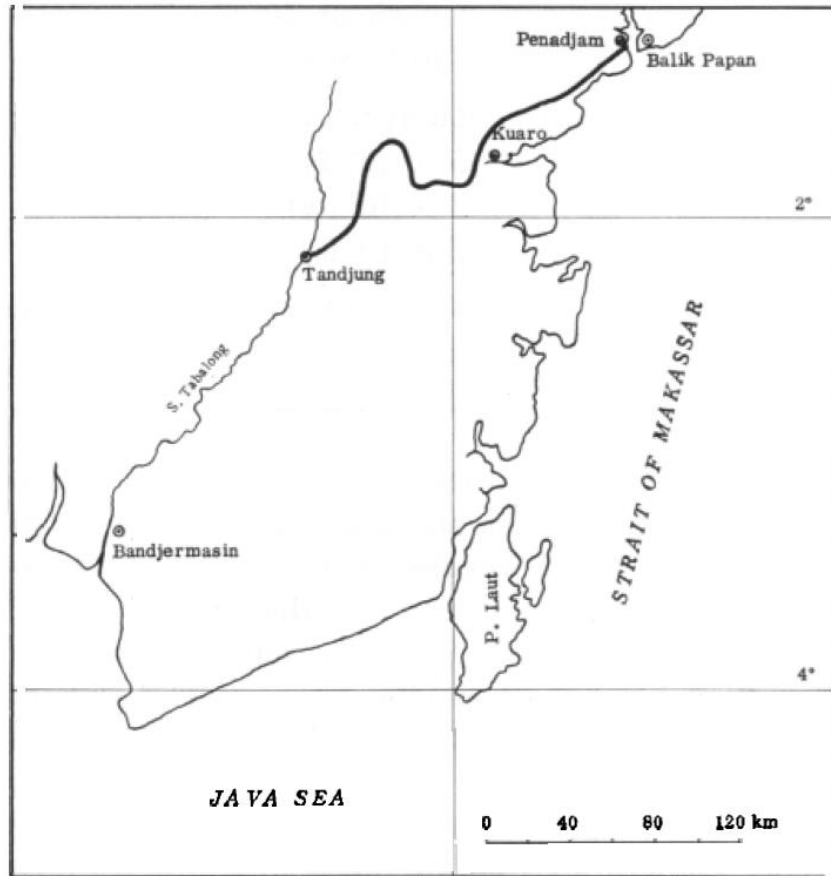


Рисунок 2.6 – Нефтепровод «Тэндюон – Балик Папан» в Индонезии [32]

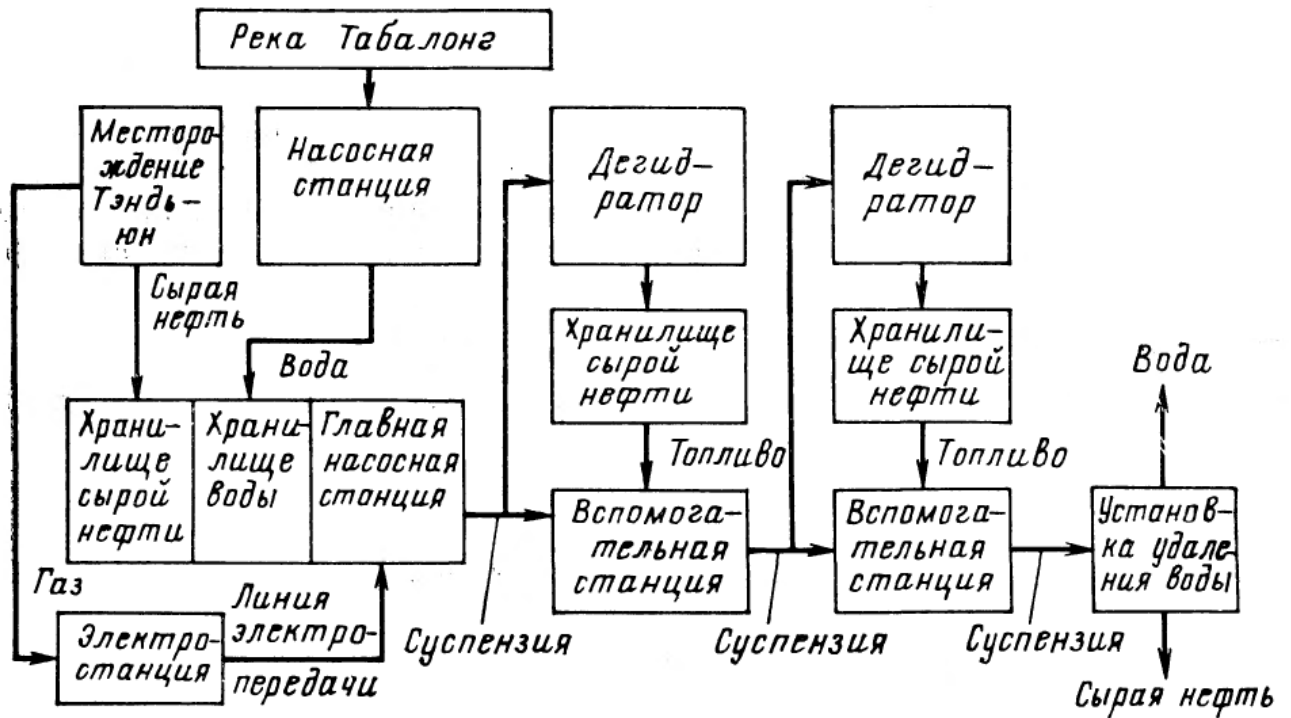


Рисунок 2.7 – Технология перекачки высоkozастывающей нефти по нефтепроводу «Тэндюон – Балик Папан» в Индонезии [32, 156]

Однако, использование водных ресурсов для технологии гидротранспорта нефти с использованием поверхностно-активных веществ для стабилизации эмульсий и солевых растворов для снижения температуры замерзания создают проблемы обеспечения экологических ограничений по объемам сбросов и чистоте воды в конечном пункте трубопровода. Эти трудности (в числе прочих) привели к отказу от гидротранспорта нефти по Трансаляскинскому нефтепроводу, хотя исследования в этом направлении велись интенсивно в течение нескольких лет.

2.3 Первые опыты последовательной перекачки разнородных нефтепродуктов по одному трубопроводу

Безусловно, с появлением первых трубопроводов часто возникали случаи, когда перекачиваемая среда заменялась другой. Например, при транспорте высоковязкой нефти или мазута перед планируемой остановкой, перекачиваемая среда замещалась маловязкой нефтью или нефтепродуктом, и даже водой для предотвращения застывания жидкости в трубопроводе [102, 150]. Из-за отсутствия знаний о закономерностях смесеобразования, очень часто объемы смесей получались достаточно большими, а в случае использования воды иногда образовывались стойкие эмульсии, которые сложно было отделить обратно на компоненты. Поскольку замещающая среда не была объектом транспортировки, термин последовательной перекачки в этих случаях не использовался. Количество образующейся смеси не представляло интереса, так как она чаще всего добавлялась к перекачиваемому продукту без потери его качества, а в случае вытеснения водой нефть или нефтепродукты могли отделяться от воды гравитационным методом, за исключением случаев образования стойких эмульсий.

Вопрос о возможности последовательной перекачки разнородных нефтей и нефтепродуктов по одному трубопроводу, при которой существует риск образования смеси, отличающейся ухудшенными качественными характеристиками от исходных перекачиваемых продуктов, появился гораздо позже, а именно после наращивания объема производства нефтепродуктов с

различным назначением [177, 182]. Каждый сорт или вид нефтепродуктов характеризовался индивидуальным набором качественных характеристик (например, температура конца кипения для бензинов или температура вспышки для дизельных топлив) и любая добавка иного нефтепродукта к данному сорту ухудшала бы его качество, регламентированное соответствующими стандартами при его производстве и необходимое для выполнения своего назначения в качестве моторного топлива.

Первая последовательная перекачка нефтепродуктов по одному трубопроводу была применена в США, так как уже к началу 20 века там имелось большое количество нефтеперерабатывающих заводов, расположенных в различных населенных пунктах и производящих большой ассортимент нефтепродуктов [175]. Согласно [17, 60] компания United States Pipe Line Co в 1892 году построила 2 линии из 4-х и 5-ти дюймовых трубопроводов от Titusville до Wilkesbarre в штате Пенсильвания длиной 260 миль, которые эксплуатировались с перерывами до 1926 года. В 1902 году трубопровод был удлинен еще на 100 миль до Marcus Hook. Перекачка велась с помощью семи насосных станций. Одна линия была предназначена для перекачки сырой нефти, а вторая – для перекачки нефтепродуктов. По второй линии перекачивались последовательно три сорта керосина: 110° prime white; 120° standard white; and 120° water white [17]. При этом количество образующейся смеси на трубопроводе ограничивалось длиной всего лишь в 50 футов [60]. Несмотря на столь ранние опыты последовательной перекачки все же в самом источнике [17] отмечается, что система нефтепродуктопроводов в США начала разрастаться только с начала 1930 годов, и, соответственно, вопрос экономической эффективности последовательной перекачки был оценен только к началу 1940-х годов [17], после чего и началось дальнейшее бурное развитие данной технологии. Основные опыты последовательной перекачки нефтепродуктов в США проводились с конца 1920-х до начала 1940-х годов. В 1929 году проводились эксперименты по последовательной перекачке трех сортов бензина и бутана по трубопроводу компании Phillips Pipe Line Company от Borger (Техас) до Monsanto (Иллинойс)

длиной более 1000 км и диаметром 0,2 м [22]. Согласно [201] на 12-ти дюймовом продуктопроводе перекачивали различные сорта нефтепродуктов без разделительных пробок. Четыре различных нефтепродукта перекачивали по 20-ти дюймовому продуктопроводу Литл Биг Инч [201]. О подобных операциях сообщается и в источниках [201].

В СССР вопрос последовательной перекачки разноразных нефтепродуктов по одному трубопроводу назрел только к началу 1930-х годов. К этому времени были введены в эксплуатацию новые нефтеперерабатывающие заводы в Туапсе, Батуме, Грозном и Баку, сооружены новые и уже «советские» магистральные трубопроводы «Баку – Батум», «Грозный – Туапсе» [95]. Увеличение числа нефтеперегонных заводов и начало развития сети магистральных трубопроводов подталкивали на применение технологии последовательной перекачки. Сооружение отдельного трубопровода для каждого нефтепродукта казалось нерентабельно, а при последовательной перекачке достигалось бы максимально возможное использование пропускной способности трубопровода, тем самым освобождая другие виды транспорта от перевозок нефтепродуктов. В 1930-м году в связи с планируемой постройкой продуктопровода «Северный Кавказ – Украина» стал вопрос о последовательной перекачке бензина, тракторного топлива и керосина по одному трубопроводу [104]. Было очевидно, что целесообразность применения последовательной перекачки определяется количеством образующейся смеси. Предыдущие опытные данные последовательной перекачки не включали измерение образующейся смеси, а приблизительные ее оценки носили противоречивый характер от долей процента от объема трубопровода до значений, сопоставимых с объемом целого трубопровода, по которому осуществляется перекачка. Вопрос об оценке количества образующейся смеси при последовательной перекачке разноразных нефтепродуктов был адресован опытному инженеру А.А. Кащееву.

Он уже имел опыт организации последовательной перекачки в 1927 году на нефтепроводе «Грозный – Махачкала». На второй перекачивающей станции «Гудермес», расположенной на расстоянии 42 км от станции «Грозный», имелся

недостаток местной воды для охлаждения дизельных двигателей. Поэтому было принято решение о доставке воды по трубопроводу последовательно с нефтью [105] от станции «Грозный», куда закачивалась отработанная вода с нефтеперегонных заводов. Данные мероприятия проводились дважды: в марте и ноябре 1927 года. В первый раз перекачка воды шла последовательно со слабопарафинистой нефтью со скоростью 1 м/с. Вода пришла в «Гудермес» своевременно, как и планировалось: через 12 часов после начала ее закачки на станции «Грозный». Однако в ноябре из-за малой производительности насосов нефтеперегонного завода закачка воды в трубопровод осуществлялась с той же скоростью, с которой подавал воду завод: около 0,35 м/с. К тому же, в ноябре по трубопроводу перекачивалась нефть с иными параметрами: она была парафинистой, а значит более вязкой, чем в первый раз. Все эти обстоятельства привели к тому, что к планируемому приходу воды: через 35 часов после начала закачки от станции «Грозный», ее не обнаружили на станции «Гудермес». Вода не поступала и через 40 и 50 часов. Причина, как предположил А.А. Кашеев, заключалась в том, что пробы перекачиваемой среды для контроля прохождения партий брали из кранов, установленных в верхней части трубопровода, а течение жидкостей было из-за малой скорости перекачки – расслоенное: вода текла по низу трубы, так как была тяжелее нефти [105].

Имея за плечами этот предварительный опыт, в 1930 году А.А. Кашеев организовал опытную последовательную перекачку темного газойля в экспортном керосине на 8-ми дюймовом трубопроводе «Баку – Батум» с целью оценки количества образующейся смеси и ее зависимости от длины, диаметра, скорости и объемов резервуаров на станциях. Напомним, что к тому моменту, этому первому магистральному трубопроводу России было более 30 лет. Он был длиной около 883 км. Имел 16 основных перекачивающих станций и одну дополнительную «Кобулеты», от которой до «Батума» трубопровод имел диаметр 12 дюймов, вместо 8. При этом, в то время перекачка велась не из насоса в насос, а через резервуары, расположенные на каждой станции. Газойль был закачан объемом, занимающий 175 км трубопровода (2 000 т.). Для того, чтобы не портить

экспортный керосин, между ним и газойлем был закачан керосин худшего качества. Для контроля прохождения различных партий по трубопроводу на каждой станции измерялся удельный вес, цвет в марках и температура вспышки на пробах, отбираемых перед входом и после выхода в резервуар. Учитывая предыдущий опыт, краны для отбора проб располагались сбоку, а перекачку старались вести со скоростью 1 м/с. Хотя в [104] отмечается, что после 9-х суток скорость снизилась вдвое и были даже остановки трубопровода. Для уменьшения смесеобразования в резервуарах использовалась водяная подушка высотой на 100 мм ниже всасывающего колена (Рисунок 2.8). Правда, как позже выяснилось, это дало отрицательный эффект и наблюдалось обводнение газойля с образованием эмульсий, так как в момент прохода смеси через резервуар уровень перекачиваемой жидкости держался не выше 1 м и вода уходила вместе с перекачиваемой жидкостью.

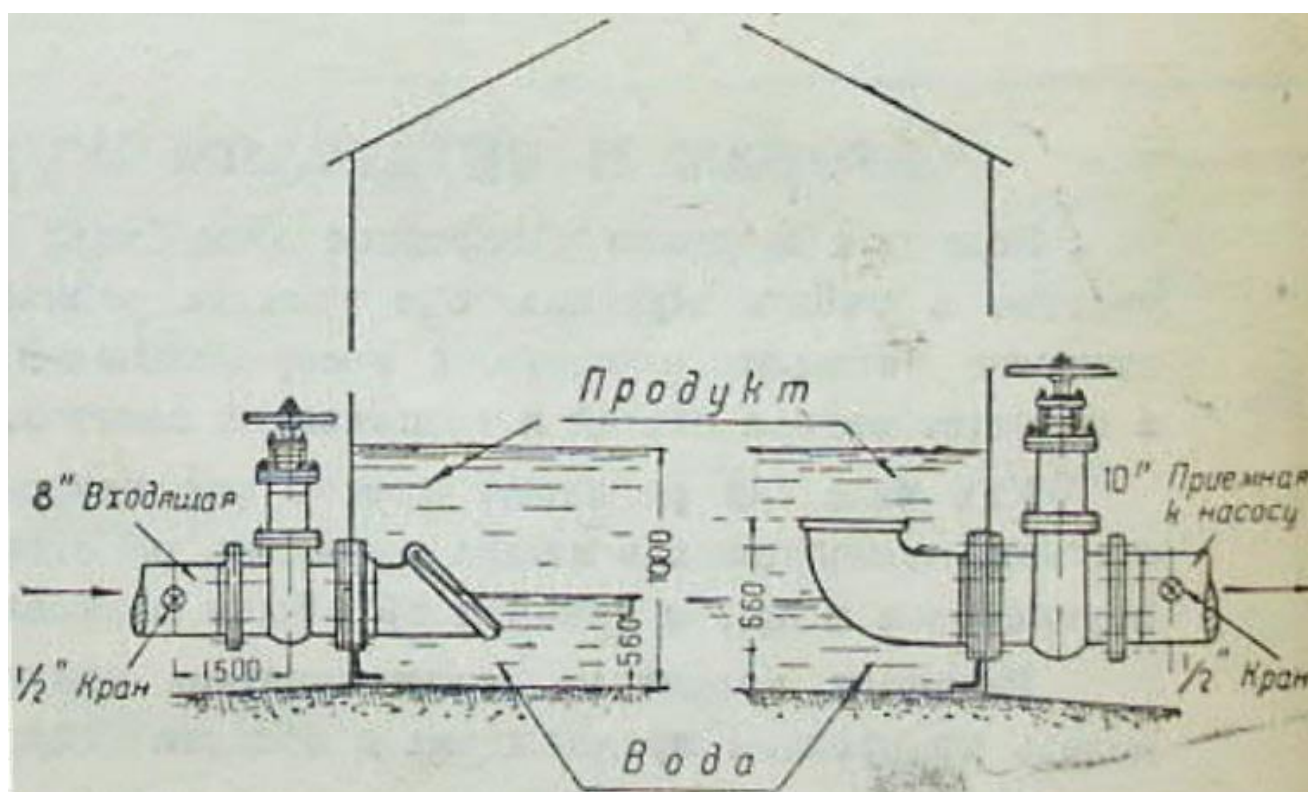


Рисунок 2.8 – Схема присоединения входящей и приемной линии в резервуар

Полученные результаты экспериментов не позволили сделать каких-либо количественных выводов и обобщений, а также построить базу для расчетов. Основные причины этому:

- перекачка велась с разными скоростями, которые не контролировались и не фиксировались должным образом;
- были произведены несколько многочасовых остановок трубопровода;
- при прохождении смеси и газойля через Сурамский перевал произошло снижение объемов перекачки, что вызвало образование парогазовой полости на нисходящем участке.

Однако, качественный анализ полученных А.А. Кащеевым данных, тем не менее, дал основание считать, что размеры смешения в трубопроводе незначительны, и основная масса смеси образовалась за счет перемешивания нефтепродуктов в резервуарах при замещении одного продукта другим [201, 104]. Также были установлены новые закономерности: увеличение объема смеси происходит не пропорционально пройденной длине [104], как считалось ранее, и чего больше всего опасался А.А. Кащеев, так как существовал риск испортить экспортный керосин. Интенсивное перемешивание происходит в начале трубопровода, затем по мере перемещения по длине трубопровода скорость увеличения смеси убывает.

Вторая серия опытов, проводимых А.А. Кащеевым, была осуществлена в 1931 году после принятия решения прекратить перекачку экспортного керосина по трубопроводу «Баку – Батум» и начать перекачку биби-эйбатской нефти для переработки в недавно построенном батумском нефтеперегонном заводе. К сожалению, процесс вытеснения керосина нефтью по всему трубопроводу не удалось исследовать ввиду отсутствия времени подготовки к экспериментам [105]. Поэтому опытная перекачка проводилась чуть позже и только на двух характерных участках «Хашури – Самстреди» и «Кабулеты – Батум», где специально в резервуарах был оставлен керосин для проведения экспериментов. Результаты опытов показали, что при замещении нефти керосином, его цвет долго восстанавливался, что говорило о невозможности ведения последовательной

перекачки темных и светлых продуктов по одному трубопроводу, но перекачка одинаковых по цвету продуктов, предполагалась А.А. Кашеевым, возможной. Была оценена минимальная скорость перекачки по трубопроводу «Баку – Батум», при которой количество смеси еще незначительно – 0,7 м/с. Дополнительно А.А. Кашеевым было предложено пускать скребок или другой механический разделитель между перекачиваемыми продуктами для уменьшения количества смеси [105]. Таким образом, А.А. Кашеев на основе опытной перекачки на первом магистральном керосинопроводе России «Баку – Батум» определил первую в СССР оценку количества образующейся смеси.

Позже, в 1939 году М.Ш. Измайлов и А.А. Шимурзаев на участке Украинского продуктопровода «Грозный – Армавир» при ремонте трубопровода во избежание потери тракторного керосина выдавливали его из трубопровода водой [96]. Поскольку во время проведения данных мероприятий замещение происходило с остановками, объемы смеси получились достаточно большими. Как отмечалось в [96], Промстройпроектом по данному трубопроводу планировалась перекачка бензина и тракторного керосина с водяной пробкой между ними. Причем дополнительно керосин от воды должен был быть разделен скребком. Но по результатам опытов, М.Ш. Измайлов и А.А. Шимурзаев сделали вывод о невозможности планируемой последовательной перекачки по этому трубопроводу, так как весь объем рассчитанной Промстройпроектом партии бензина будет испорчен, так как будет полностью смешан с водой. Не вызвало доверие у авторов и использование скребка, так как из-за износа манжет скребок будет отставать за потоком жидкости, а соответственно и не будет находиться на границе контакта перекачиваемых жидкостей. По итогу, главным посылом их статьи было обращение к высокоавторитетным исследовательским организациям, в частности АзНИИ и ГрозНИИ, к разработке соответствующей теории последовательной перекачки и определения необходимых условий для снижения объемов смеси. По поводу полученных отрицательных результатов не мог не ответить А.А. Кашеев. В заметке [103] он напомнил о своих проведенных опытах 1927 года, и отметил, что «последовательная перекачка с водяной прослойкой возможна при условии

перекачки с большой скоростью и без остановок». Таким образом, в СССР к концу 1930-х годов по вопросу последовательной перекачки сложилась обстановка объективной необходимости теоретического разъяснения процесса смесеобразования для обоснования полученных противоречивых результатов экспериментальных опытов на действующих магистральных трубопроводах. С этого момента появляются первые теоретические модели процесса смесеобразования.

В годы войны практический интерес к последовательной перекачке только возрос. В 1942 году был построен уникальный нефтепродуктопровод «маяк Кареджи – ст. Борисова грива» по дну Ладожского озера. По нему осуществлялась последовательная перекачка нефтепродуктов для их поставки в осажденный Ленинград. В одном из отчетов докладывается, что только за период с 15.06.1942 по 05.09.1942 было перекачено 13 477 т. светлых нефтепродуктов, из них автобензина Б-70 – 8 258 т., керосина – 3 539 т., лигроина – 1 680 т [86]. Ладожский нефтепродуктопровод – это первый трубопровод, в котором последовательная перекачка нефтепродуктов велась не в опытном, а в постоянном режиме [86].

Зимой 1943-1944 гг. по заданию Главнефтеснаба при Совете Министров СССР научный сотрудник Техрацнефти В.М. Покровский дважды наблюдал за опытной последовательной перекачкой пиролизного и тракторного керосинов на продуктопроводе «Астрахань – Саратов» и один раз на продуктопроводе «Грозный – Трудовая». Наблюдения проводились в пусковой период продуктопровода и осложнялись частыми остановками. Однако и при этих неблагоприятных условиях объем смеси не превышал 5,5% от объема трубопровода [201].

Второй цикл наблюдений В.М. Покровского охватывает январь – февраль 1946 года, когда возникла необходимость последовательной перекачки лигроина и керосина. Как и в первой серии, опыты были проведены без надлежащей подготовки. Однако более благоприятные условия дали возможность В.М. Покровскому получить вполне удовлетворительные результаты: масса смеси оказалась равной от 117 до 193 т. при емкости трубопровода 34 407 м³ (от 0,42 до 0,68%) [201].

После получения данных положительных результатов и получения первого теоретического обоснования смешения от профессора В.С. Яблонского началось полноценное промышленное применение последовательной перекачки в СССР. В 1949-1950 гг. началась систематическая последовательная перекачка нефтепродуктов по трубопроводу «Грозный – Трудовая». Между партиями перекачиваемых последовательно бензина и дизельного топлива закачивалась керосиновая пробка. Контроль над последовательной перекачкой проводился определением концентрации нефтепродуктов в смеси по плотности отбираемых проб. Во второй половине 50-х годов начали вестись последовательные перекачки нефтепродуктов по трубопроводам «Уфа – Омск», «Уфа – Челябинск», «Ишимбай – Уфа». В 1960-1961 гг. последовательная перекачка методом прямого контактирования была внедрена на трубопроводе «Омск – Новосибирск», а в 1963-1964 гг. – на трубопроводе «Куйбышев – Брянск», имеющую протяженность более 1000 км. [108]. К 1970 году по этому трубопроводу последовательно перекачивалось семь сортов дизельного топлива и два сорта автомобильного бензина, годовое число циклов колебалось от 48 до 52. В 1975 году последовательная перекачка автобензинов и дизельных топлив проектировалась на трубопроводах общей протяженностью около 1600 км, а к 1980 году распространилась на участки общей протяженностью более 3300 км [198].

2.4 Становление теории последовательной перекачки

Первое теоритическое обоснование процесса смесеобразования при последовательной перекачке разноразных продуктов по одному трубопроводу предложил В.С. Яблонский осенью 1938 года, что легло в курс лекций, читаемых в Московском Нефтяном Институте студентам-транспортникам [201]. Эта теория была опубликована в трудах [201, 199, 200]. Теория базировалась на трех допущениях:

- на границе соприкосновения жидкостей смешение не происходит;

- толкающая жидкость вклинивается в поток вытесняемой жидкости симметрично оси трубы и в полном соответствии с законом распределения скорости в поперечном сечении;

- характер течения последовательно перекачиваемых жидкостей одинаков.

Таким образом, модель смешения В.С. Яблонского исключала из теоретического анализа эффект перемешивания жидкостей, вызываемого турбулентными пульсациями потока близ границы раздела жидкостей. Не учитывалось также и смешение, обусловленное разностью удельных весов последовательно перекачиваемых жидкостей.

В.С. Яблонский разделил процесс последовательной перекачки на две фазы: на фазу вытеснения и фазу вымывания. Границами этих фаз является момент, когда вытесняющая жидкость касается концевое сечение трубопровода. Именно с момента фазы вымывания через концевое сечение происходит одновременное истечение обеих жидкостей, то есть выход смеси.

Используя уже известные к тому времени законы распределения скоростей по сечению для ламинарного (по Стоксу) и турбулентного режима (по Карману и Прандтлю) В.С. Яблонский получил следующую зависимость объема смеси исходя из заданных пределов концентраций замещающей жидкости в смеси:

$$\frac{V_{см}}{V_{тр}} = \frac{1}{m+1} \left[k_{a2}^{-\frac{m}{m+1}} - k_{a1}^{-\frac{m}{m+1}} \right], \quad (2.4)$$

где k_{a1}, k_{a2} – предельные концентрации замещающей жидкости в смеси (например, смесь считается от концентрации замещающей жидкости 1% до 95%).

m – коэффициент степени для обобщенного профиля скоростей по сечению ($m = 1$ для ламинарного течения и $m = 1/7$ для турбулентного течения).

Свою теорию В.С. Яблонский назвал упрощенной (Рисунок 2.9). Но эта была первая теоретическая оценка объема образующейся смеси при последовательной перекачке.

Если считать объем смеси в границах изменения концентраций замещающей жидкости от 1 до 99 %, то по формуле (2.4) для ламинарного режима смесь

составляет 4,5 объема трубопровода, а для турбулентного 0,683 объема трубопровода. Экспериментальные исследования полностью подтвердили теорию для ламинарного течения. Для турбулентного режима на практике объем смеси гораздо меньше полученного теоретического значения.

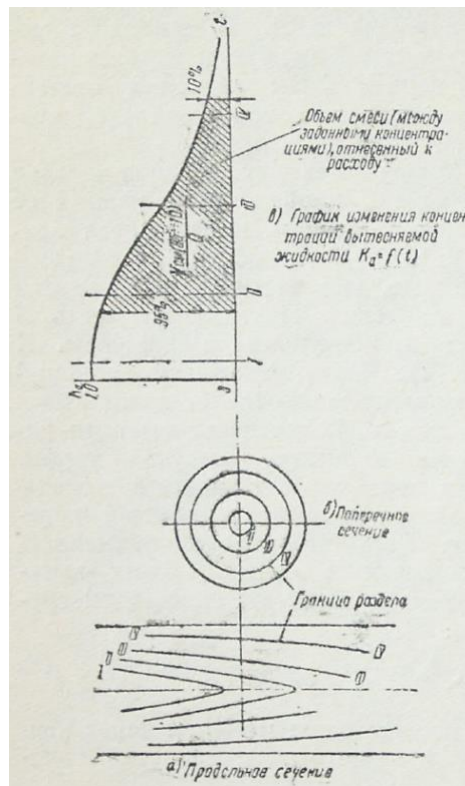
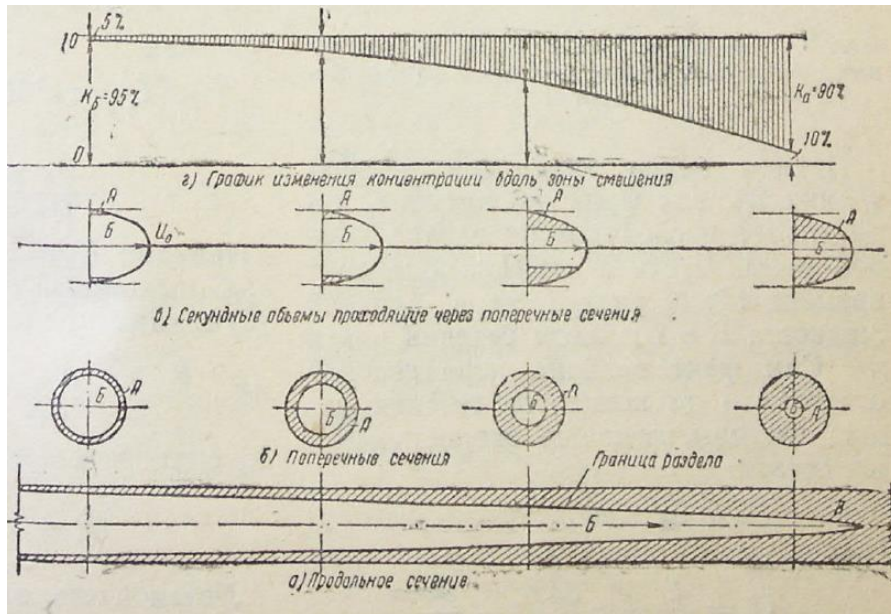


Рисунок 2.9 – Упрощенная схема вытеснения при последовательной перекачке по В.С. Яблонскому [199]

За рубежом вопросами теории последовательной перекачки была посвящена работа Фоулера и Броуна, опубликованная в 1943 году. Авторы независимо от В.С. Яблонского получили аналогичное теоретическое решение для ламинарного режима. Для турбулентного режима ими была предложена эмпирическая формула для определения объема смеси:

$$\lg V_{\text{см}} = \lg V_{\text{тр}} - 0,4 \lg \frac{L}{D} + C, \quad (2.5)$$

где L, D – длина и диаметр трубопровода;

C – коэффициент, зависящий от числа Рейнольдса и предельных граничных концентраций замещающей жидкости.

Фоулер и Броун привели таблицу значений коэффициента C для симметричных границ предельных концентраций замещающей жидкости при различных числах Рейнольдса от 2 300 до 1 000 000. Формула (2.5) давала достаточно хорошие результаты, согласующиеся с экспериментальными значениями, и она довольно долго использовалась для практических расчетов.

Позже, В.С. Яблонский, опираясь на (2.5), а также на опыты, проведенные в лабораториях Московского нефтяного института и Техрацнефти, внес поправки в формулу (2.4) и вывел полуэмпирическую формулу определения объема смеси при турбулентном режиме перекачки [199]:

$$\frac{V_{\text{см}}}{V_{\text{тр}}} = \left(1,97 + \frac{26340}{Re_{\text{ср}}} \right) \left(\frac{D}{L} \right)^{0,4} \left(k_{a2}^{-1/8} - k_{a2}^{-1/8} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{т}}}{\gamma_{\text{л}}} \right), \quad (2.6)$$

где $Re_{\text{ср}}$ – среднеарифметическое значение числа Рейнольдса;

$\gamma_{\text{т}}, \gamma_{\text{л}}$ – удельные веса последовательно перекачиваемых нефтепродуктов более тяжелого и более легкого.

В свое время формула (2.6) также широко использовалась для практических расчетов. Далее В.С. Яблонский на основе полученной из формулы (2.6) зависимости концентрации по длине смеси предложил схему приема смеси нефтепродуктов в три резервуара. В первый резервуар с вытесняемым

нефтепродуктом закачивается «голова смеси», во второй резервуар – «середина смеси» и в третий резервуар с вытесняющим нефтепродуктом – «хвост смеси» [200]. Несомненно, как отмечает В.С. Яблонский в [199], «голова смеси» содержит большое количество вытесняемой жидкости, а «хвост» – наоборот, большое количество вытесняющей жидкости. Таким образом, без ущерба для качества нефтепродукта можно теоретически найти мгновенную концентрацию смеси, при которой следует произвести переключение приема в другой резервуар, чтобы концентрация одного нефтепродукта в другом не превышала допустимого значения. Исходя из формул (2.4) и (2.6) им были предложены номограммы для определения мгновенной концентрации в зависимости от запаса качества нефтепродукта, числа Рейнольдса, длины и диаметра трубопровода.

В 1947 г. Бридж [201] на основании опыта эксплуатации продуктопроводной системы Plantation Pipe Line Co предложил эмпирические формулы для расчета протяженности зоны смеси вне зависимости от граничных концентраций [201]. Для пары бензин – керосин:

$$y = 0,0885x^{0,528}. \quad (2.7)$$

Для разносортных бензинов:

$$y = 0,12x^{0,482}, \quad (2.8)$$

где y – протяженность зоны смеси, м;

x – длина трубопровода, км.

Рассматривая механизм перемешивания жидкостей в турбулентном потоке, Лефевр в 1951 г. получил теоретические зависимости расчета протяженности зоны смеси и определения концентрации компонентов по ее длине [34]. Формула Лефевра была неудобна для практического пользования, однако она являлась первой теоретической зависимостью, в основу которой положена диффузионная теория смешения жидкостей в трубопроводе [155].

Наиболее удачное решение задачи о смешении разносортных жидкостей на основе диффузионной теории смешения жидкостей при последовательной перекачке было получено Г. Тейлором в 1954 г [56]. Именно одномерная модель

смесеобразования Тейлора заложила методические основы и служит фундаментом для всех последующих теоретических и экспериментальных исследований в этой области. Г. Тейлор вывел диффузионную теорию смешения, введя коэффициент пропорциональности между диффузионными потоками двух перекачиваемых продуктов относительно подвижной точки центра смеси и градиентом концентрации, названный эффективным коэффициентом продольного перемешивания или же эффективным коэффициентом диффузии. Таким образом, данный коэффициент учитывал влияние, как конвективного переноса, так и турбулентной диффузии, причем его величина на порядок превосходит значение коэффициента радиальной турбулентной диффузии. Это говорит о том, что основной причиной увеличения зоны смеси является профиль скоростей по сечению трубопровода, так как пульсации продольной скорости намного меньше разности между осредненной скоростью жидкости в данной точке и средней скоростью потока. Учитывая вышеизложенное, Г. Тейлор вывел следующее одномерное уравнение конвективной диффузии:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (2.9)$$

где θ – объемная концентрация одного нефтепродукта в другом, м;
 K – эффективный коэффициент диффузии.

Решая уравнение (2.9), Г. Тейлор нашел зависимость концентрации позади идущей жидкости от времени:

$$\theta = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Kt}} \right) \right], \quad (2.10)$$

где x – координата центра смеси
 $\operatorname{erf}(z)$ – функция ошибок Гаусса, а z – аргумент функции ошибок Гаусса;

Для определения длины зоны смеси в симметричных пределах концентраций Г. Тейлор получил следующую формулу:

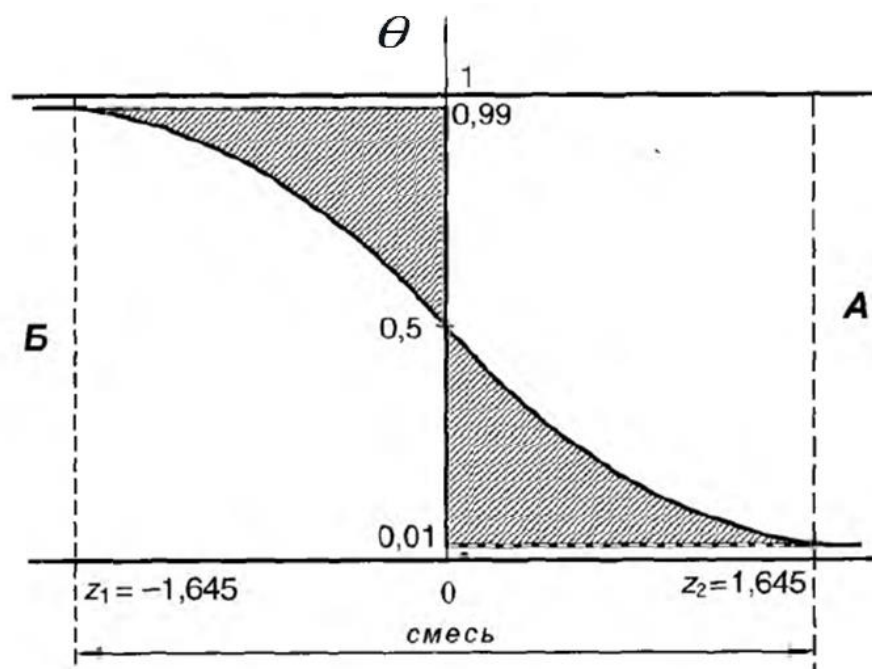
$$l = 4z\sqrt{Kt}, \quad (2.11)$$

Далее, используя универсальное распределение скорости по сечению трубопровода и предполагая, что аналогия О. Рейнольдса об идентичности переноса импульса, тепла и вещества верна, Г. Тейлор определил эффективный коэффициент диффузии как сумму коэффициентов радиальной и турбулентной составляющих турбулентной диффузии и вывел следующую формулу:

$$K = 10,06Rv_* + 0,052Rv_* \approx 10,1Rv_*, \quad (2.12)$$

где R – радиус трубы;

v_* – динамическая скорость.



А – вытесняемая жидкость; Б – вытесняющая жидкость

Рисунок 2.10 – График функции концентрации в смеси, сведенная к функции ошибок Гаусса

После появления работы Г. Тейлора началось более интенсивное вовлечение многих ученых в совершенствование теории последовательной перекачки. Вопросами теоретического обоснования процесса смешения помимо вышеназванных первооткрывателей продолжили заниматься Ф. Съенитцер, В.А. Юфин, А.Ш. Асатурян, И.Х. Хизгилов, К.Д. Фролов, М.В. Нечваль, В.И. Марон, М.В. Лурье, Э.М. Блейхер и т.д.

Вопросы последовательной перекачки высоковязких нефтепродуктов с подогревом исследовались в работах К.Д. Фролова, В.Ф. Новоселова, П.И. Тугунова, А.К. Галлямова, В.Е. Губина, В.И. Марона, В.И. Харламенко, А.М. Шаммазова, А.О. Фазлетдинова и др. [182]

Исследования процесса последовательной перекачки взаимно несмешивающихся жидкостей получили развитие в работах А.Ш. Асатурына, А.К. Галлямова, Г.З. Закирова, В.Е. Губина, В.И. Марона, В.Ф. Новоселова, В.И. Харламенко, М.В. Нечваль, Ч.С. Гусейнова и др. [182]

Вопросами последовательной перекачки нефтей и нефтепродуктов при помощи специальных разделителей занимались А.Я. Косенков, В.А. Юфин, В.И. Черников, М.В. Нечваль, Г.З. Закиров, М.Э. Шварц, Ю.В. Крылов, Т.М. Борисенко, В.Д. Белоусов, В.И. Марон, М.В. Лурье, В.Ф. Новоселов, А.К. Галлямов. [182]

Вопросами последовательной перекачки нефти для сохранения их индивидуальных природных качеств занимались Ю.И. Ахатов, Э.М. Блейхер и др. [182]

Таким образом, период становления технологии последовательной перекачки охватывает около 20 лет. В настоящее время по всему миру существуют большое количество нефтепродуктопроводов, по которым осуществляется последовательная перекачка прямым контактированием разнотипных нефтепродуктов. Среди этих трубопроводов крупнейшие транспортные системы США, Канады, Франции, Германии, стран Ближнего Востока и других. В США находится крупнейший магистральный нефтепродуктопровод «Coloniel», протяженностью 2560 км, который включает отводы к 165 перевалочным и распределительным нефтебазам протяженностью около 1300 км. В Германии крупнейший нефтепродуктопровод «Рейн – Майн» с протяженностью 630 км. Во Франции действует крупнейший в Европе нефтепродуктопровод «Марсель – Карлсруэ», протяженность которого составляет более 700 км. [182]

Несмотря на замедление темпов использования метода последовательной перекачки [174], сейчас последовательная перекачка нефтепродуктов – широко распространенная технология транспортирования, принятая во всем мире.

Теоретическое совершенствование теории последовательной перекачки происходит и по сей день. Ежегодно публикуются научные статьи на эту тему и способы приспособления и адаптации к различным практическим вопросам эксплуатации трубопроводов.

Выводы по главе 2

Обобщая вышеизложенный исторический обзор становления технологии последовательной перекачки нефтепродуктов можно выделить следующее основные его элементы:

1. Анализ теоретических исследований и промышленных и экспериментов совместной перекачки разнородных нефтей, нефтепродуктов и воды, проводимых в начале 20 века показал, что смешение нефтей различных месторождений для изменения свойств перекачиваемой среды требует решения таких вопросов, как определение аддитивного параметра вязкости смеси, возможность протекания химических реакций, объемная усадка, расслоение, выпадение высокомолекулярных соединений в осадок, а при совместном транспорте высоковязкой нефти с водой – возникновение сложности при образовании эмульсий с высокой вязкостью.

2. Впервые последовательная перекачка была применена в США на рубеже 19-20 веков на трубопроводе компании United States Pipe Line Co;

3. Первые исследования последовательной перекачки разнородных нефтепродуктов начинались экспериментальным путем на действующих тогда трубопроводах. Практический интерес к последовательной перекачке возрос с увеличением количества нефтеперегонных заводов и ростом сети трубопроводов, как в СССР, так и за рубежом. Этот период относится к началу 30-х годов 20 века. В это время проводились первые экономические оценки целесообразности применения последовательной перекачки. К концу десятилетия был собран обширный, но противоречивый, практический материал, который требовал теоретического обоснования.

4. К концу 30-х годов 20 века, начинается развитие теории последовательной перекачки. От первой упрощенной модели В.С. Яблонского механического смешения жидкостей, происходящего из-за вытянутого профиля скоростей по сечению трубопровода при ламинарном и турбулентном течении, в 1938 году шло постепенное совершенствование теории смесеобразования до появления одномерной модели конвективной диффузии Г. Тейлора в 1954 году, базовыми принципами которой пользуются и сегодня.

5. Активное внедрение последовательной перекачки в промышленную эксплуатацию началось с конца 40-х годов 20 века.

ГЛАВА 3 СТАНОВЛЕНИЕ МЕТОДОВ УПРАВЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫМ СОСТОЯНИЕМ ПЕРЕКАЧИВАЕМОЙ НЕФТЯНОЙ СРЕДЫ

3.1 Историческое развитие методов анализа группового состава нефтяных систем с помощью селективной экстракции и адсорбции

Практически до конца 80-х годов XIX века основным методом анализа состава нефти являлась дробная перегонка, которая заключалась в разделении нефти на фракции на основе различия температур кипения ее компонентов, с количественной оценкой массового содержания выделенных фракций с фиксированным шагом диапазона изменения температур кипения. Для выделения отдельных веществ из нефти иногда в дополнение к дробной перегонке использовались дополнительные методы очистки фракций или самой нефти. Одним из старейших методов была очистка тяжелых фракций или нефти серной кислотой, которая позволяла отделить парафиновые и нафтеновые углеводороды от непредельных, серо-, азотосодержащих и смолистых соединений. Для нейтрализации серной кислоты и продуктов ее взаимодействия с углеводородами (сульфоокислот, эфиров серной кислоты), остающихся после сернокислотной очистки дополнительно применялась очистка едким натром, который дополнительно позволял удалить кислородсодержащие (нафтеновые кислоты, фенолы) и некоторые серосодержащие (сероводород, меркаптаны) соединения. О выделении индивидуальных веществ из нефти судили на основании равенства (тождества) удельных весов, кипящих при одной и той же температуре. Такой метод анализа состава нефти предложил еще в 1877 году Д.И. Менделеев [126]. Основным недостатком дробной фракционной перегонки является возможное разложение компонентов нефти при температурах выше 300 °С. [161, 179]

На возможное решение указанной проблемы анализа нефти указывал ещё А.М. Бутлеров, который по воспоминаниям современников еще «в первые моменты возникновения нефтяной промышленности в Баку» говорил о необходимости нахождения специальных растворителей для разделения

различных групп или классов соединений в нефти. Эти новые химические вещества путем растворения и осаждения могут «гарантировать неизменность выделенных углеводородов в противоположность дробной перегонке» [188]. Подобным образом, необходимость развития исследований состава нефтей методами анализа веществ, выделенных из нефти методами растворения и осаждения отмечали также В.В. Марковников [125], М.И. Коновалов [107] и многие другие ученые зарождавшейся тогда науки нефтехимии.

Способ извлечения парафина из нефти напрямую, без перегонки впервые упомянут в работе 1888 года Р. Залозецкого [63] путем поэтапного растворения парафинов в амиловом спирте и осаждения в этиловом. Стоит отметить, что высокомолекулярный парафин выделяли и ранее методом вымораживания высококипящих фракций. Выполненный Р. Залозецким сравнительный анализ содержания и свойств парафинов, выделенных из нефти с предварительной перегонкой и без нее, показал, что парафин в нефти находится не только в остатке, но и в других более низкотемпературных фракциях. Невозможность их выделения вымораживанием из нефти напрямую, говорило о важном факте: о наличии иных веществ в нефти, которые не позволяют полностью осадить парафин путем снижения температуры. Данный вывод в дальнейшем стимулировал других последующих исследователей идентифицировать эти вещества путем нахождения новых способов их извлечения из нефти и количественной оценки их содержания.

Одно из первых исследований по анализу состава нефти на основе различной растворимости отдельных ее компонентов представлено в конце 1894 года в работе А. Риша и Г. Гальфена [49]. Выполняя опыты по растворению нефтяных систем и их фракций в смеси хлорформа и спирта (1:1), они нашли способы, позволявшие различать русскую нефть от американской и природную нефть от смеси нефтяного остатка с высококипящими дистиллятами. [161, 179]

Новые разработанные им методы химического анализа состава нефтей на основе разной растворимости ее компонентов еще не включали количественную оценку их содержания и носили исключительно качественный характер. В 1895 году выходит работа С. Айзинмана [1], в которой в отличие от предыдущей работы

используется уже количественная оценка растворимости в спирте различных фракций. Он установил, что низкокипящие фракции довольно хорошо растворимы в спирте, и трудно уловить их различие относительно друг друга. А вот высококипящие дистилляты (соляровые и смазочные масла) имеют более слабую растворимость и вполне различимы относительно друг друга. На основе экспериментальных исследований, С. Айзинман получил следующие выводы. Американские, венгерские, галицийские смазочные масла в 3-4 раза больше растворимы в спирте, чем масла, полученные из русских нефтей. Машинное и цилиндрическое масло вдвое более растворимо, чем соляровое и веретенное масло. Такие опыты позволяли судить о различии составов различных нефтяных систем.

На основе полученных результатов закономерно возникает следующая идея: если добавить к фракции или нефти количество спирта, недостаточное для растворения высококипящих фракций, то таким способом можно извлечь наиболее растворимую в спирте часть углеводородной смеси, то есть низкокипящие фракции, или, как правило, вещества с меньшим удельным весом. Новый способ извлечения компонентов нефти получил тогда название «холодного фракционирования». Проведя такой опыт, С. Айзинману удалось разделить нефтяной остаток на две части: растворимую в спирте часть в виде смеси машинного и веретенного масла, и остатка в виде цилиндрического масла. Новый способ холодного фракционирования позволил разделить высококипящие компоненты нефти, не прибегая к использованию высоких температур, действие которых приводит к расщеплению соединений углеводородов, и таким образом новый способ позволял в более чистом виде разделять различные компоненты нефти друг от друга. [161, 179]

Первые вышеназванные исследования имели следующие недостатки: растворение или осаждение компонентов нефти велось без учета температуры, а в качестве растворителя использовалось только одно вещество. Идею нового «холодного» способа фракционирования подхватил К.В. Харичков в 1903 году. Он устранил данные недостатки и в работе [188] предложил использовать два растворителя: один, в котором растворяются все компоненты нефти

(растворитель), а другой – имеет различную растворимость компонентов углеводородной смеси (осадитель). Если в раствор углеводородной смеси с растворителем добавлять поэтапно осадитель, то в осадок будут поэтапно выпадать компоненты согласно их растворяющей способности в осадителе: от менее растворимых к более растворимым. В качестве растворителя К.В. Харичков предлагал использовать амиловый спирт, сивушное масло или эфир, а в качестве осадителя – этиловый спирт. [161, 179]

Несмотря на успешные результаты с дальнейшим развитием технологий нефтехимической переработки стал очевидным следующий факт. Методами растворения и осаждения гораздо легче отделять разнородные группы углеводородов относительно друг друга, чем разные члены одной и той же группы с различающимися удельными весами и/или температурами кипения. Использование нового метода в промышленности в качестве способа переработки нефти было нерентабельным, так как для его осуществления требовалось большое количество спирта. К тому же цвет получаемых нефтепродуктов был более темным, и это вынуждало дополнительно производить их очистку серной кислотой в количестве 15%, что приводило к потере части веществ, уходящих в реакцию с серной кислотой, а необходимость к дальнейшей нейтрализации кислоты приводило к образованию стойких эмульсий [84].

Исследования в области холодного фракционирования постепенно трансформировали направления ее практического использования в новые способы очистки нефти, нефтяных остатков и масел путем выделения различных групп высокомолекулярных соединений в чистом виде, в отличие, например, от сернокислотной очистки, где выделяемые вещества вступали в реакцию с кислотой. Одним из первых новую технологию очистки запатентовал в 1900 году немецкий химик К. Дэшнер [10]. В качестве осадителя он использовал амиловый спирт – основной компонент сивушного масла. Развитие этой идеи представлено в работах Диаманда [14, 15]. Использование бензина и сложных эфиров представлено в работах Гольде [24] и Кэтница [31]. Очистка ацетоном предложена Ландсбергом, Харичковым, Предитом и Ягубовым, Шварцем, Шлютером и т.д [84].

Стоит также отметить работу 1909 года известного румынского химика Эделиану. Используя в качестве растворителя сжиженной сернистой кислоты, он получил способ отделения нафтенных и парафиновых, слабо растворимых в кислоте, от ароматических и ненасыщенных углеводородов, которые в кислоте растворяются. Раствор смеси углеводородов в сжиженной сернистой кислоте дает два слоя – нижний раствор ароматических и ненасыщенных углеводородов в жидкой сернистой кислоте, и верхний – раствор диоксида серы в остальной массе углеводородов. Сернистая кислота отделяла и сернистые соединения, и данный метод позже получил в прошлом широкое распространение в промышленности как метод обессеривания. [161, 179]

Постепенно термин холодного фракционирования вышел из употребления, а более поздние исследования были направлены на выявление способов выделения отдельных групп из нефти. [161, 179]

Как ранее отмечалось, по результатам ранних экспериментов Р. Залозецкого с выделением парафинов [63] следовало, что помимо парафинов имеются и другие группы высокомолекулярных соединений. Выделение отдельных групп из нефти в чистом виде позволило производить новый вид анализа состава нефти и нефтяных продуктов, названный групповым. Первый толчок в направлении изучения группового состава высокомолекулярных соединений нефтяных систем внесли немецкие ученые: У. Ричардсон [48], который выполнял исследования на природных асфальтах и асфальтитах, и Д. Гольде [27], работавший с нефтями и нефтяными продуктами. [161, 179]

В качестве осадителей они использовали бензин и четыреххлористый углерод. Первая классификация У. Ричардсона разделяла нефтяные системы на 5 групп веществ, в основе которой помимо температуры кипения лежала растворяющая способность бензина и четыреххлористого углерода. Все вещества, кипящие до 180 °С, он назвал петроленами. Мальтены – это вещества, кипящие выше 180 °С и при этом растворимые в бензине. Следующие остатки, которые нерастворимы в бензине, но растворимы в четыреххлористом углероде – названы асфальтенами. Последние остатки, нерастворимые в четыреххлористом углероде,

– названы карбенами. Помимо названных элементов состава иногда выделялась отдельная группа веществ, нерастворимых ни в каких растворителях, называемых карбоидами. [161, 179]

У Д. Гольде была классификация, в основе которой применялись иные растворители. Смолами он назвал вещества, растворимые в бензине, но плохо растворимые в спиртах. А асфальты Д. Гольде поделил на: мягкие, получаемые осаждением спиртоэфирной смесью; и твердые (хрупкие), которые осаждались бензином. [161, 179]

Дальнейшие исследования показали, что вышеназванные и многие другие растворители осаждают различные группы веществ, поэтому получаемые классификации были не совсем объективными. К тому же существовала группа веществ, которая могла относиться к разным классификационным категориям. В поздних работах И. Маркуссона [39, 38, 36, 37] предложена классификация, в которой помимо асфальтенов, нерастворимых в бензине, и смол, слаборастворимых в спиртах, выделена группа веществ, которые нерастворимы в бензине как асфальтены, но легко растворимы в спиртах. Эта группа веществ названа асфальтогеновыми кислотами и их ангидридами, так как они отличались кислым характером. А название смол было дополнено уточняющим термином – нейтральные смолы. [161, 179]

Помимо развития методов селективной экстракции активно появлялись новые способы выделения отдельных групп соединений нефти с помощью адсорбции. В 1901 году Дэй предложил разделение нефти на фракции за счет ее прохождения через порошки, или глины. «Явление Дэя» заключалось в обесцвечивании нефти и разделения на «фильтр-фракции», различающиеся друг от друга удельным весом, температурами кипения и вязкостями. Долгое время физическое объяснение этого явления было недостоверным [84]. Считалось, что легкие и легкоподвижные фракции проходят через фильтр быстрее, чем тяжелые и малоподвижные, то есть физической основой разделения являются различающиеся вязкости «фильтр-фракций». С развитием основных положений коллоидной химии, позже этому явлению было дано верное объяснение, заключающееся в

адсорбции смолисто-асфальтеновых веществ некоторыми разновидностями пористых материалов. В качестве адсорберов в разное время различными авторами предлагались мелкопористые виды углерода – кровяной или костный уголь, углистые остатки от выделки кровяной соли, активированный древесный уголь, гидросиликаты или сукновальные глины (флоридин, вранконит, тонсиль и т.д.), а также боксит (гидрат глинозема) и особый вид кремнезема – силикагель. Последний адсорбент получил наибольшее распространение в практике анализа группового состава нефти ввиду начала его активного производства. В 1919 году Уолтер Патрик, профессор химии Университета Джона Хопкинса, запатентовал синтетический способ получения силикагеля. К 1924 году силикагель изготавливался в промышленных масштабах в США по способу Патрика [84], а в Германии по способу Германна [30].

Таким образом, применение растворителей, избирательно действующих на отдельные группы высокомолекулярных соединений оказалось наиболее надежным способом их отделения из анализируемой нефтяной среды без разрушения их целостности, что стало основным классификационным признаком при анализе группового состава нефти [179161]. Природа растворителя, соотношение растворителя к растворяемому веществу, температура процесса значительно влияли на количественный результат анализа состава, поэтому для сопоставления результатов анализа было необходимо обеспечивать постоянство указанных факторов, то есть – стандартизировать методику [154]. К 1925 году уже существовало несколько вариантов методик, А.Н. Саханов и Н.А. Васильев в [149] изучили их влияние на получаемые количественные показатели и собрали воедино наиболее удачные методы извлечения высокомолекулярных соединений нефти в новую методику, которая в дальнейшем получила широкое распространение в научно-исследовательских и контрольно-аналитических нефтяных лабораториях и в существенной ее части сохранилась до настоящего времени. [161, 179].

Наиболее современная классификация высокомолекулярных соединений нефти представлена в ГОСТ 11858-66 «Метод определения содержания

асфальтово-смолистых веществ» [77], согласно которому, разделение нефти на группы необходимо проводить с применением силикагеля. [161, 179]

Классификация Ричардсона (природные асфальты и асфальтиты) – 1900-1905 года

Вещества, кипящие до 180 °С <i>Петролены</i>	Вещества, кипящие от 180 °С			
	Вещества, растворимые в бензине <i>Мальтены</i>	Вещества, нерастворимые в бензине		
		Вещества, растворимые в CCl ₄ <i>Асфальтены</i>	Вещества, нерастворимые в CCl ₄ <i>Карбены</i>	Вещества, нерастворимые ни в каких растворителях <i>Карбоиды</i>

Классификация Гольде (нефти и темные нефтепродукты) – 1905-1910 года

Вещества, растворимые в спиртах <i>Масла</i>	Вещества, слабо или нерастворимые в спиртах		
	Вещества, растворимые в спиртоэфирной смеси <i>Смолы</i>	Вещества, растворимые в легком бензине <i>Асфальты мягкие</i>	Вещества, нерастворимые в спиртоэфирной смеси Вещества, нерастворимые в легком бензине <i>Асфальты твердые/хрупкие</i>

Классификация Маркуссона (нефти и темные нефтепродукты) – 1910-1915 года

Вещества, растворимые в бензине <i>Нейтральные смолы</i>	Вещества, нерастворимые в бензине <i>Асфальтеновые кислоты и их ангидриды</i>	Вещества, нерастворимые в бензине <i>Асфальтены</i>
---	--	--

ГОСТ 11858-66 Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ

Вещества, растворимые в н-гептане (петролейном эфире)		Вещества, нерастворимые в н-гептане (петролейном эфире)	
Вещества, слабо адсорбируемые силикагелем <i>Масла</i>	Вещества, адсорбированные на силикагеле <i>Смолы (силикагелевые)</i>	Вещества, растворимые в толуоле <i>Асфальтены</i>	Вещества, нерастворимые в толуоле <i>Карбены+Карбоиды</i>

Рисунок 3.1 – Классификации высокомолекулярных соединений нефти, применяемые в XX веке



Рисунок 3.2 – Современная методика выделения высокомолекулярных соединений в нефти [77]

3.2 Первые исследования влияния содержания парафинов в нефтях и нефтепродуктах на их свойства. Проявление неньютоновского течения

Корреляция температуры застывания нефтей и нефтепродуктов с содержанием парафина в нефти и в нефтяных продуктах отслеживалась многими исследователями еще и в 19 веке.

К началу 20-х годов двадцатого столетия в мире добывались галицийские, некоторые румынские и большая часть американских нефтей с высоким содержанием парафина от 2 до 12%. В ост-индии добывалась бирманская нефть содержание парафинов в которой достигало до 40%. Среди месторождений СССР наиболее богаты парафином являлись челекенская, ферганская, сураханская и грозненская [184].

Начиная со второй половины 19 века первые исследования формы нахождения парафинов в нефтях и нефтяных продуктах с помощью обычного и поляризационного микроскопов, были выявлены следующие особенности. Парафин мог существовать в кристаллическом виде, что больше всего наблюдалось в продуктах перегонки, так и в аморфном состоянии, что чаще наблюдалось в нефтях и нефтяных остатках [184]. Соответственно появились две точки зрения о состоянии парафина в нефтях и его продуктах переработки. Первая точка зрения говорила о коллоидном состоянии парафина в нефтяной среде и ею придерживались Dunstan [16], Курнаков [84], А.Н. Саханов [152]. Стоит отметить, интересное раскрытие физической картины или природы застывания нефтяных сред А.Н. Саханова в работе [152]. Он связал процесс образования кристаллической решетки парафинов с явлением адсорбции, по аналогии с явлением желатинизации коллоидных растворов с образованием гелей. В понятиях коллоидной химии образовавшиеся кристаллы парафина, являясь дисперсной фазой, адсорбируют дисперсионную среду, в процессе этого явления и образуется кристаллическая решетка, наблюдаемая микроскопом. В качестве доказательства Саханов приводит равномерно распределенную в пространстве структуру образованных кристалликов парафина, а также явление «потения» застывшей нефти или

нефтепродукта или «высачивания», которое объясняется постепенным уменьшением поверхности кристаллов парафина, а соответственно и высвобождением части иммобилизованной дисперсной среды. Таким образом, в начале 20-х годов прошлого столетия начали привноситься научные положения коллоидной химии в нефтяную отрасль.

Сторонниками физической теории растворения и выделения парафинов в виде кристаллических тел выступали Л.Г. Гурвич [84], Тычинин [184, 185]. Гурвич Л.Г. в [83] не был согласен с адсорбционной теорией образования кристаллической решетки и склонялся к обычной механической теории образования тонких игольчатых кристаллов парафина, которые при выделении по всей массе нефти или нефтепродукта могут иметь механическую связь друг с другом. Для доказательства приводилось проявление тиксотропии для парафинистых нефтей и мазутов: стоит немного помешать застывшую жидкость – связи между кристалликами парафина нарушаются, что ведет к некоторому увеличению текучести.

Сторонниками одновременного существования обеих точек зрения выступали Залозецкий [63], Энглер и многие другие [152].

После описания этого явления процесса статического застывания нефти, А.Н. Саханов переключил свое внимание на течение высоковязких нефтей при температурах близких и даже ниже температуры застывания. Совместно с А.А. Кашеевым были организованы наблюдения за перекачкой нефти с температурой застывания от +12 до +20 градусов по нефтепроводу Грозный-Петровск в апреле-мае 1925 года, когда температура грунта на глубине заложения нефтепровода составляла 9 – 11 градусов [150]. Обратным пересчетом из гидравлических формул было получено, что вязкость вблизи температуры застывания зависит от скорости перекачки. Чем больше скорость – тем меньше получалась расчетная вязкость (Рисунок 3.2).

На эту интересную выявленную особенность течения парафинистых нефтей вблизи температуры застывания отозвался Л.С. Лейбензон в [115]. Он предположил, что при течении вязких сред тепло трения слоев друг о друга повышает температуру подвижной жидкости и тем самым вызывает снижение

вязкости. Причем, чем выше скорость потока, чем больше выделяется тепла от трения. Этим Л.С. Лейбензон и объяснял полученную А.Н. Сахановым в [150] зависимость вязкости от скорости потока.

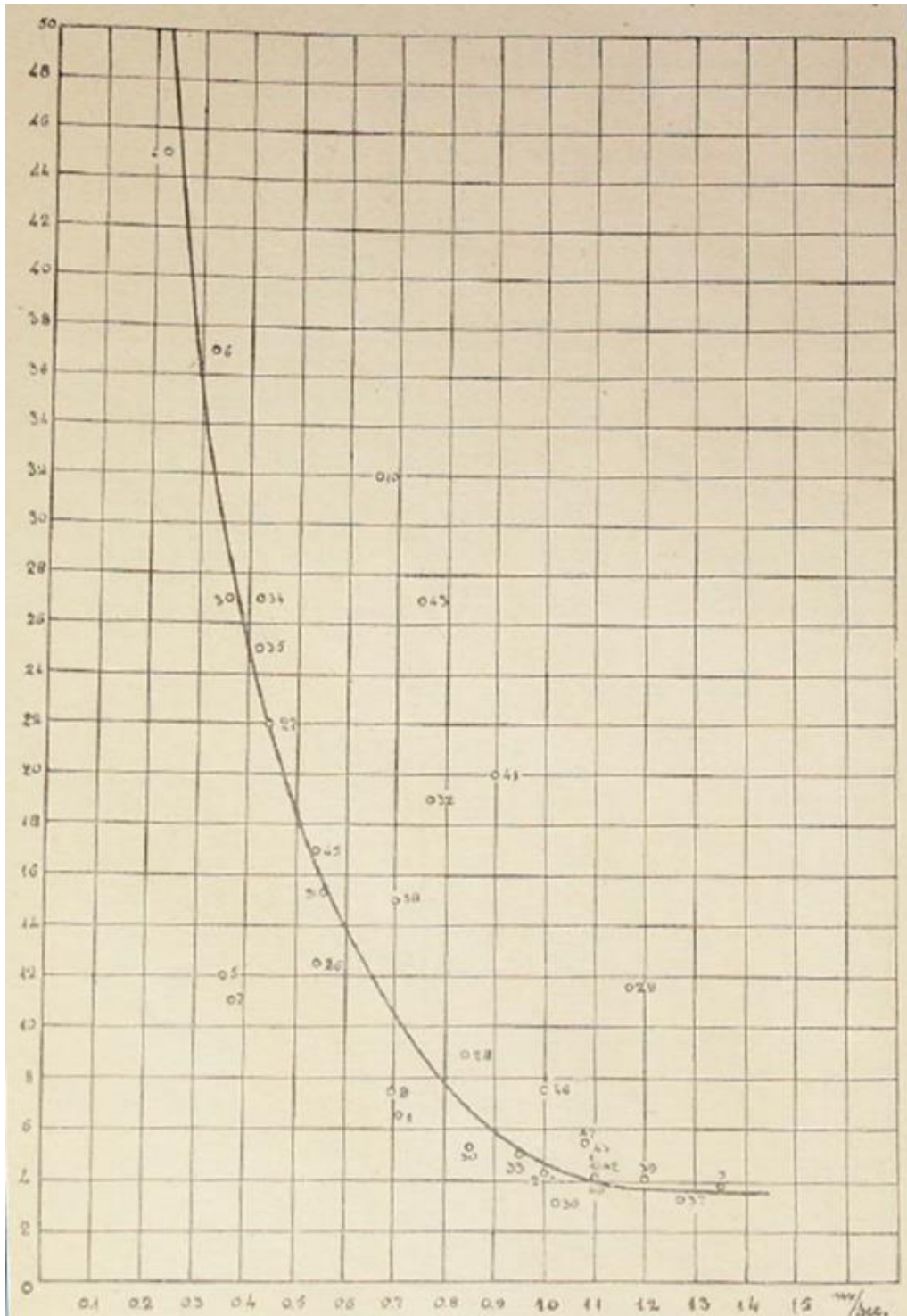


Рисунок 3.3 – Зависимость расчетной вязкости от скорости потока нефти по нефтепроводу Грозный-Петровск [150]

Таким образом, Л.С. Лейбензон дополнил формулу В.Г. Шухова (1.1) следующим образом (Рисунок 3.3):

$$T_x = T_0 + \frac{Gi}{k\pi DE} + \left(T_H - T_0 + \frac{Gi}{k\pi DE} \right) \cdot e^{-\frac{k\pi D}{Gc}x}, \quad (3.1)$$

E – механический эквивалент тепла;

i – линия гидроуклона.

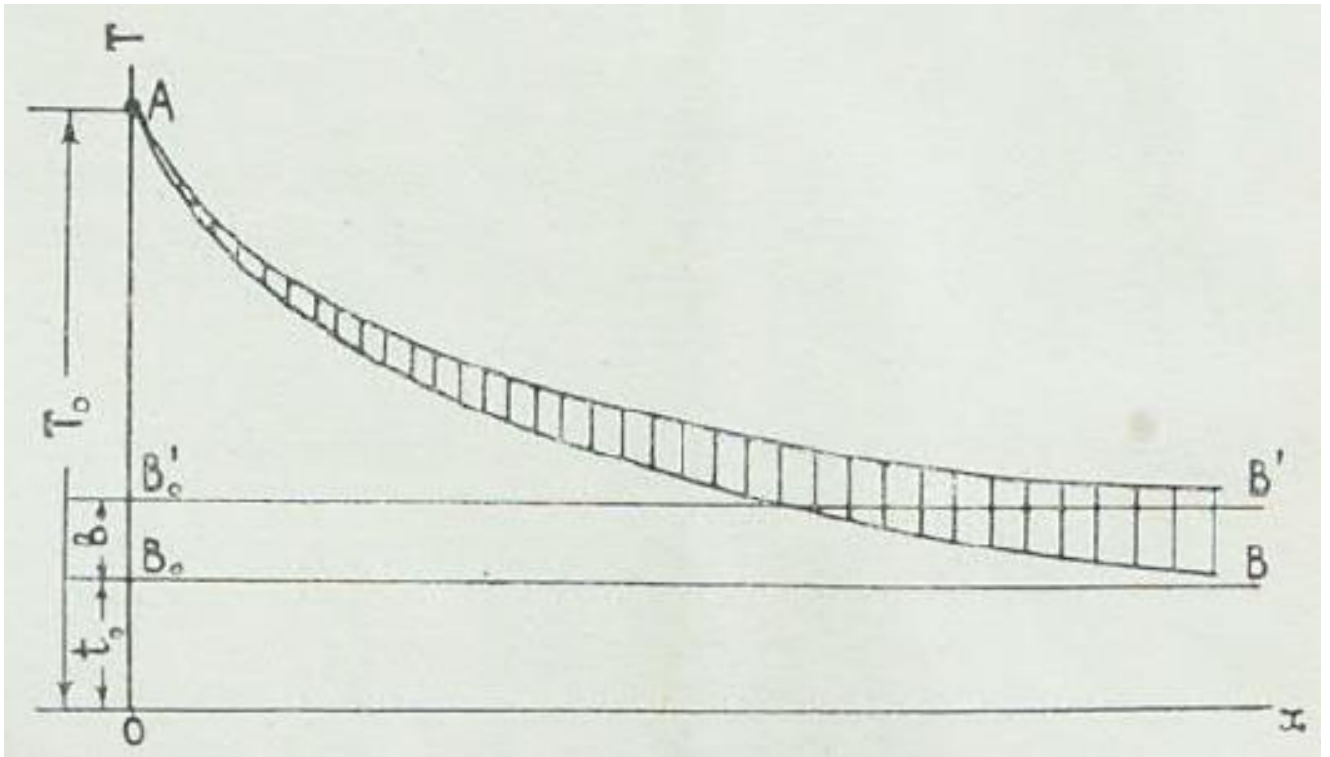


Рисунок 3.4 – Поправка Л.С. Лейбензона к формуле (1.1) В.Г. Шухова [115]

Однако А.Н. Саханов в работе [151] показал, что даже с учетом поправки (3.1), его количественная часть недостаточна для объяснения снижения расчетной вязкости нефти в трубопроводе.

Пытаясь найти правильное объяснение данному явлению Л.С. Лейбензон совместно со своими сотрудниками Б.Я. Стародубом и А.В. Гермогеновым экспериментально проверял теорию течения нефти в трубопроводе при температуре близкой к температуре застывания на основе предположения о наличии близ стенки подвижного расплавленного слоя (Рисунок 3.4). Не получив численного подтверждения Л.С. Лейбензон выводит новую пластико-динамическую (сейчас – вязко-пластичную) теорию движения [113], полученную

на основе работы голландского профессора Генриха Хенке [23]. Таким образом, предположение о зависимости вязкости от скорости потока оказалось верным и, таким образом, впервые в трубопроводном транспорте столкнулись с течением неньютоновских сред, несмотря на уже имеющееся изобретение первого в мире ротационного вискозиметра Ф.Н. Шведовым (Рисунок 3.5) и разработкой им первых теорий течения вязко-пластичных тел в 1889 году [52].

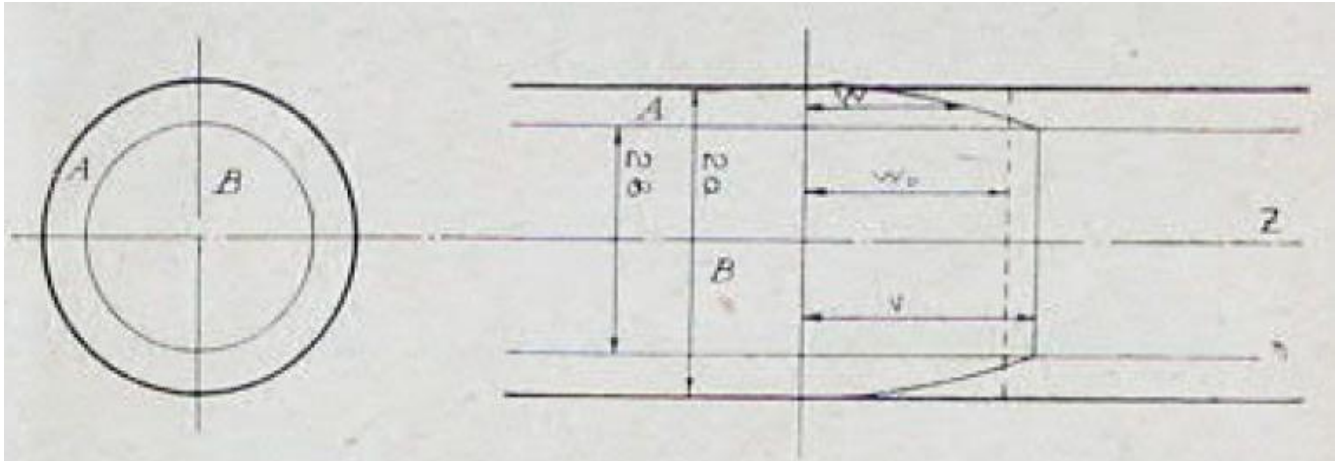


Рисунок 3.5 – Распределение скоростей по внутреннему сечению трубопровода при наличии пограничного слоя на поверхности стенки трубы, по которой течет застывшая парафинистая нефть [113]

Стоит также отметить большой вклад в развитие теории течения неньютоновских сред зарубежных ученых при изучении свойств коллоидных растворов в рамках новой зарождающейся науки реологии. Скопив большой материал аномального поведения коллоидных суспензий, В. Оствальд и его ученики выполнили экспериментальную проверку данного явления в [44, 43] и пришли к выводу о наличии некоторой «структуры» внутри жидкости, которая изменяется во время течения, что и вызывает изменение расчетной вязкости. Введенный им термин «структурной вязкости» получил широкое распространение, а в 1929 году М. Рейнер обобщил всех виды проявления аномалий вязкости и ввел новый термин «неньютоновская» жидкость, который повсеместно используется в настоящее время.

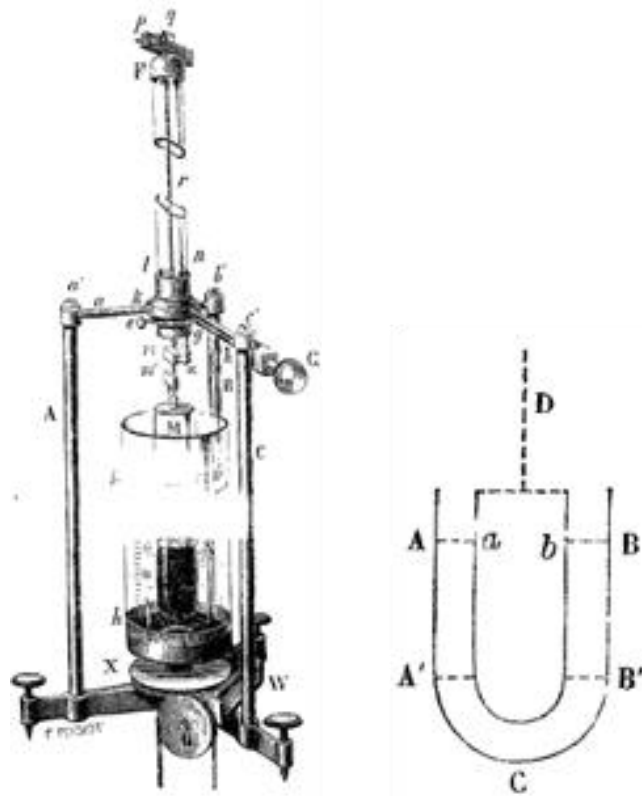


Рисунок 3.6 – Первый в мире ротационный вискозиметр Ф.Н. Шведова [52]

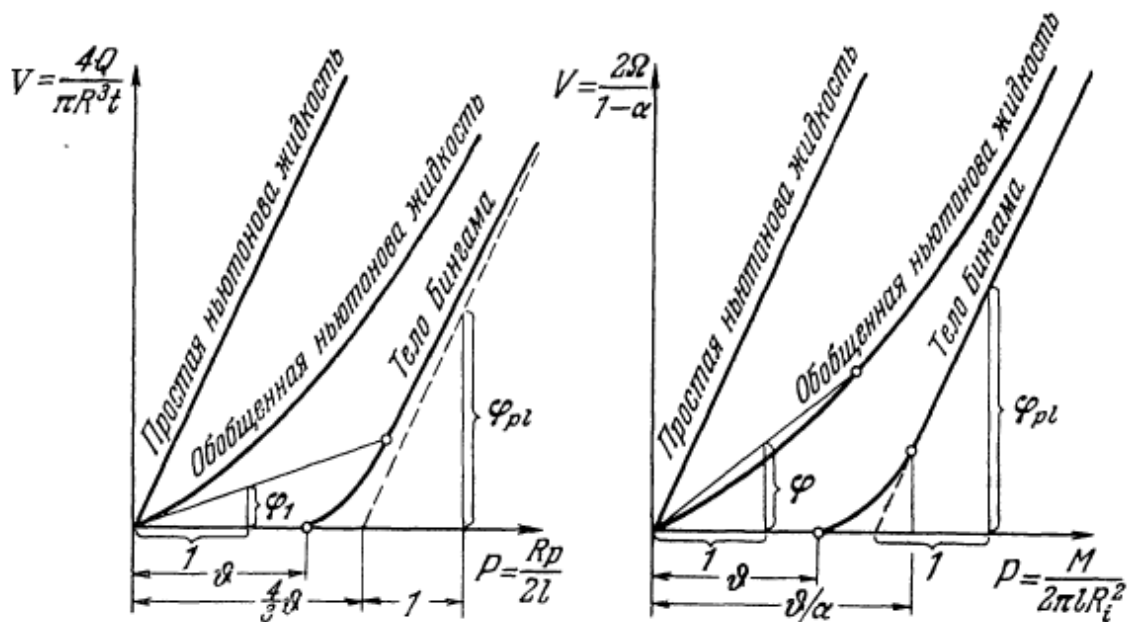


Рисунок 3.7 – Обобщение свойств неньютоновских жидкостей [147]

Таким образом, в 1920-1930-х годах приходит первое понимание в отрасли трубопроводного транспорта нового представления о нефти как сложной

дисперсной системы, где дисперсной фазой являются высокомолекулярные соединения: парафины, смолы и асфальтены. Их взаимное влияние друг на друга в различных условиях формируют то или иное дисперсное состояние жидкости, характеризующееся набором параметров ее течения.

3.3 Обнаружение явления зависимости температуры застывания и вязкости от предыдущего теплового состояния

С появлением на рынке парафинистых топлив с низкой текучестью и высокой температурой застывания, а соответственно и более низкой ценой породило ряд исследований в области нахождения методики или способа определения объективной температуры застывания. Существующие методики, разработанные для беспарафинистых топлив, давали для мазутов с большим содержанием парафина большой разброс значений в зависимости от условий проведения измерений. [180]

Еще в конце XIX века Гольде обнаружил, что температура застывания нефтяных масел меняется в зависимости от предварительного подогрева [25, 26]. Слегка подогретые масла застывали при более высоких температурах, чем масла, которые не подвергались предварительному нагреву. [180]

Подобное явление наблюдалось для только приготовленного горячего грозненского парафинистого мазута. По мере его хранения температура застывания мазута повышалась. Изучению этого явления посвящены научные труды начала 20-х годов Н.Д. Граменицкого [78], И.О. Лучинского [120, 121], Брауде [121].

Н.Д. Граменицкий в 1922 году, исследуя влияние предварительного подогрева нефти на ее температуру застывания, получил следующие выводы. Температура застывания увеличивается при ее небольшом предварительном нагреве, образуя максимум в диапазоне температур подогрева от 30-70 °С в зависимости от вида и состава нефти. При более сильном подогреве от 100 °С и выше происходит значительное понижение температуры застывания. Последний

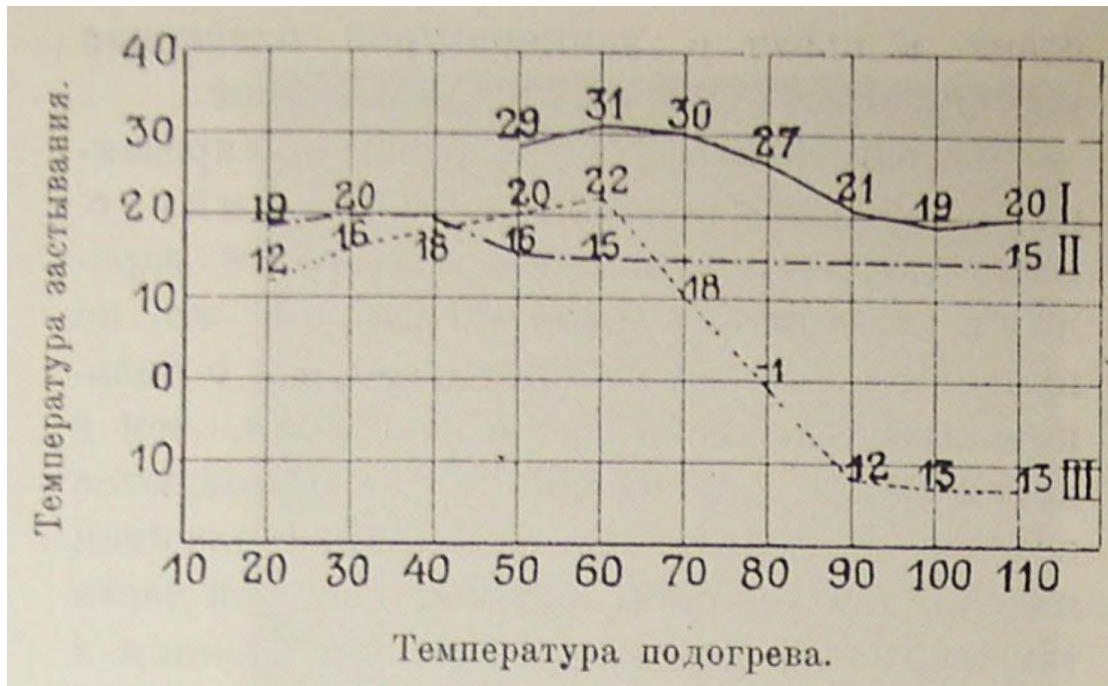
факт говорил о возможности использования предварительной термообработки парафинистых нефтей и мазутов для повышения их текучести перед их транспортировкой по трубопроводам. При этом Н.Д. Граменицкий отмечал временный эффект этого действия, так как с течением времени температура застывания повышалась до некоторого стабильного значения, характерного для температуры его хранения. [180]

Н.Д. Граменицкий и многие другие вышеперечисленные исследователи отмечали о влиянии смол на выявленные закономерности изменения температуры застывания в зависимости от предыдущего теплового состояния. Годом ранее Л.Г. Гурвич также отмечал влияние смол на процесс кристаллизации парафинов. Удаляя смолы из парафинистой нефти с помощью отбеливающей земли, с помощью микроскопа он обнаружил значительно больше и более крупные кристаллы парафина. А в 1923 году В.С. Тверцын экспериментально показал отсутствие влияние предварительного нагрева на температуру застывания при их удалении из парафинистых мазутов [171].

Наиболее ясную физическую картину этого явления описал Б.Г. Тычинин в [184], где представил результаты исследований влияние предварительной термообработки мазутов на внутреннюю структурную форму нахождения кристаллов парафина в них с помощью поляризационного микроскопа. [180]

На Рисунке 3.7 представлены полученные Б.Г. Тычиным зависимости температуры застывания двух образцов мазута от температуры их предварительной термообработки, полностью подтверждающие исследования Граменицкого. Как видно из рисунка для мазута №2 термообработка от 90 градусов и выше снизила температуру застывания от 12 °С до минус 12-13 °С. [180]

При незначительном предварительном нагреве мазута образуется сплошная составленная из мелких игл сетчатая структура с вкрапленными кристаллическими конгломератами. Для примера представлена структурная форма нахождения кристалликов парафина при температуре подогрева образца мазута №1, равной 50 °С на Рисунке 3.8.



I – кривая застывания мазута №1; II – кривая застывания мазута №1 после термической депарафинизации с помощью центрифуги; III – кривая застывания мазута №2

Рисунок 3.8 – Зависимость температуры застывания мазутов от температуры предварительной термообработки [184]

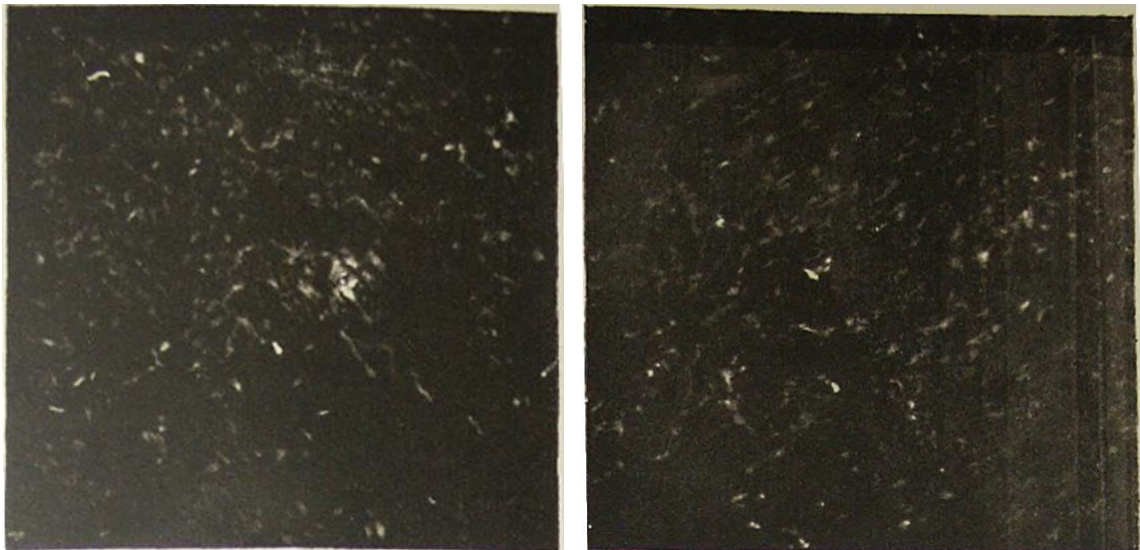


Рисунок 3.9 – Мазут №1 при подогреве 50 и 60 °C [184]

При повышении температуры нагрева конгломераты уменьшаются и практически исчезают при температуре 60 °C, при которой наблюдается

максимальное значение температуры застывания (Рисунок 3.8), что говорит о постепенном плавлении и последующем растворении высокоплавких парафинов, которые составляют эти крупные конгломераты. [180]

При застывании мазутов структурная форма парафинов практически сохраняется, наблюдается лишь увеличение размеров конгломератов. При подогреве пробы мазута №1 до 60 °С горячая и застывшая проба имеет практически одинаковую сплошную кристаллическую сетку [184].

Проявление максимума температуры застывания Б.Г. Тычинин объясняет следующим образом. При плавлении парафинов из конгломератов, этот материал при последующем охлаждении участвует в образовании сплошной кристаллической сетки, которая иммобилизует жидкую фазу, тем самым повышая температуру застывания пробы. [180]

При дальнейшем подогреве мазута выше 80 °С при медленном охлаждении пробы вместо сетки образовывались крупные, не связанные друг с другом кристаллы (Рисунок 3.9).

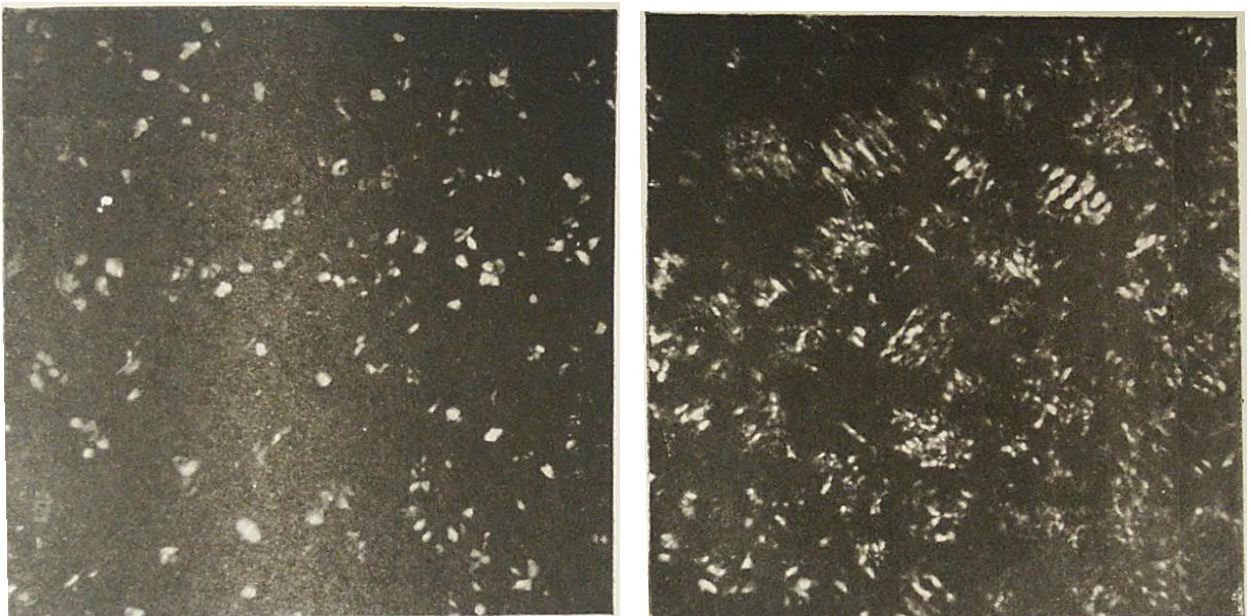


Рисунок 3.10 – Застывшие пробы мазута №1 при медленном охлаждении с предварительным подогревом 80 и 100 °С [184]

При увеличении температуры предварительного подогрева образующиеся при остывании кристаллы увеличиваются в размерах (Рисунок 3.9) и достигают максимума для температур подогрева 100-110 °С. [180]

Влияние предыдущего теплового состояния нефтяной среды на ее характеристики были обнаружены и за рубежом Рутером и Андерсоном [47] в 1924 году также при совершенствовании методики определения температуры застывания парафинистых нефтей. Существующие на тот момент методики определения температуры застывания были плохо воспроизводимы для некоторых видов нефтей и исследователи искали определенную температуру предварительного подогрева, после которой обеспечивались бы стабильное значение температуры застывания. Для двух нефтей было получено, что их предварительный нагрев от 90 до 115 °F (32 – 46 °С) вызывает увеличение температуры застывания, а термическая обработка от 165 °F (74 °С) и более вызывает снижение температуры застывания даже ниже чем до обработки (Рисунок 3.10). [180]

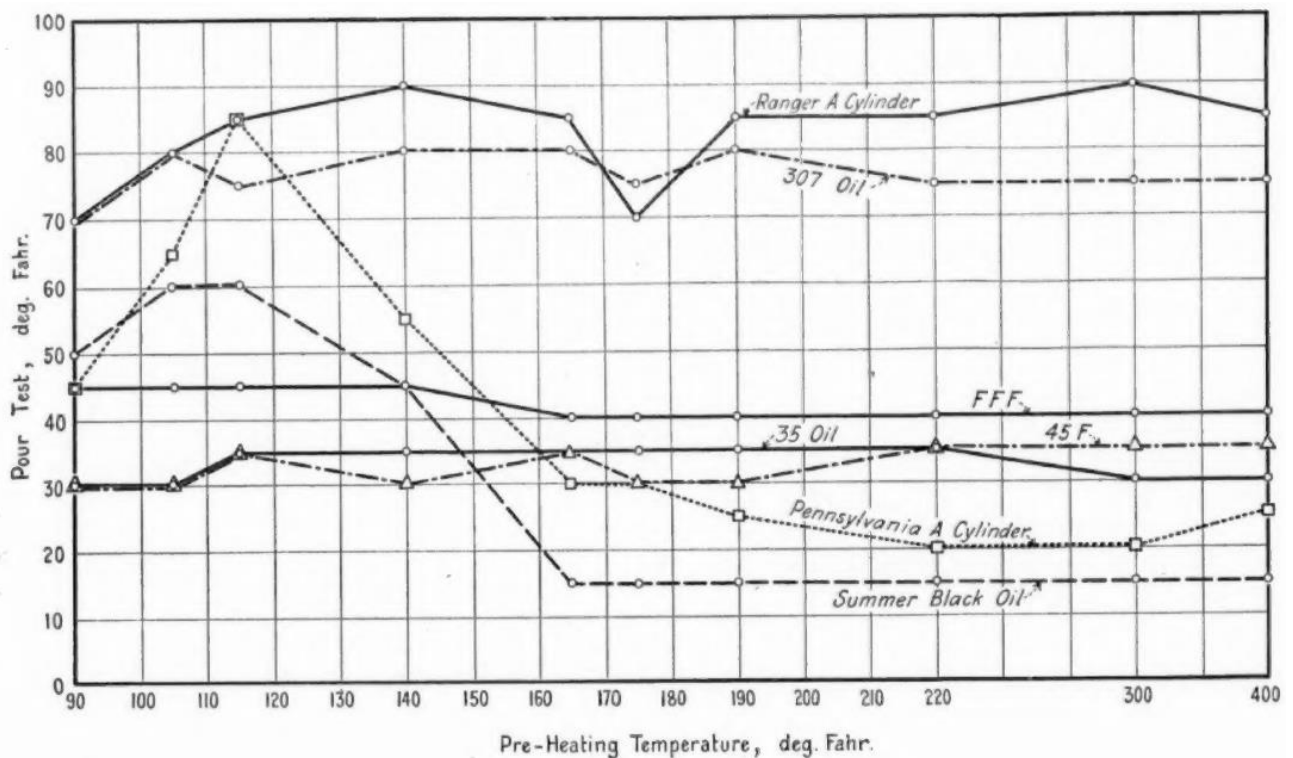


Рисунок 3.11 – Зависимость температуры застывания мазутов от температуры предварительной термообработки [47]

Это явление было названо термообработкой нефтей и нефтепродуктов. Объяснялось данное явление как раз воздействием на дисперсную фазу – парафин. В случае подогрева нефти ниже температуры плавления парафина, то он размягчался, и это приводило еще к большему их слипанию друг с другом. В случае повышения температуры выше температуры плавления парафина и, используя специальный темп остывания, можно было добиться диспергирования парафина по всей массе дисперсионной среды без слипания друг с другом. [180]

Однако, как отмечал В.И. Черников [190], термообработка будет успешна, только для парафинистых нефтей, содержащих асфальто-смолистые вещества, именно они обволакивают парафины, затрудняя их слипание в единую кристаллическую решетку. Правда, термообработка давала временный эффект в зависимости от соотношения парафинов и смол. Нефть постепенно восстанавливала свою структуру. Однако в случае коротких трубопроводов, данный метод мог применяться. [180]

Развитие представлений влияния группового состава на свойства нефти сразу же привело к обнаружению интересных явлений, которые в дальнейшем рассматривались как новый метод специальной перекачки. [180]

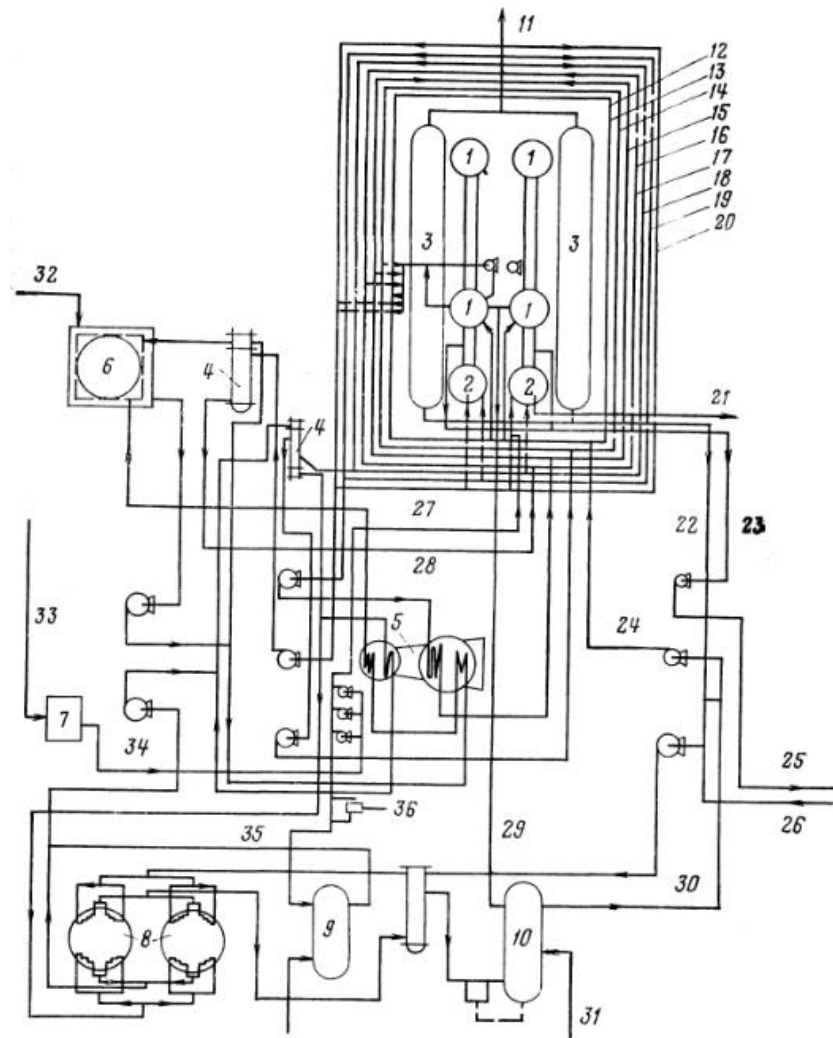
А.Н. Саханов и А.А. Кашеев, выполняя исследования перекачки мазутов [150] и парафинистых нефтей [151] на нефтепроводе Грозный–Петровск в 1925-1926 годах, обнаружили, что указанные перекачиваемые среды в остывшем холодном состоянии текли гораздо легче, чем в теплом состоянии с остыванием по мере движения по трубопроводу. [180]

Например, при перекачке парафинистой нефти по указанному трубопроводу коэффициент расхода m из формулы В.Г. Шухова (1.2) составлял для остывших нефтей 3,7-3,8, а для нагретых нефтей в среднем около 3,0, но во многих случаях понижался и до значений 2,1-2,3 [151]. Полученные результаты позволили сформулировать им вывод о зависимости вязкости парафинистых нефтей и мазутов от предыдущего теплового состояния. Объяснением этому явлению А.Н. Саханов предполагал наличие внутренней структуры жидкости, которая определяет ее состояние или «консистентность». Теплый мазут или нефть при быстром или

резком остывании в трубопроводе образует мельчайшие кристаллы парафина, которые образуют вместе структуру, повышающую ее вязкость. Холодный мазут, остывший гораздо медленнее в большом резервуаре, имеет более крупные кристаллические образования, которых гораздо меньше по объему и они не могут образовать прочную кристаллическую решетку. [180]

Впервые термообработку в промышленных масштабах применили в Индии в начале 60-х годов прошлого века [156] с привлечением специалистов из СССР на нефтях месторождений Нахократия с температурой застывания 29-34 °С и содержанием парафина до 15,4%. Нефть после термообработки транспортировалась по 400-мм трубопроводу длиной 402 км с пропускной способностью 2,75 млн т в год. Температура грунта в период между октябрём и апрелем составляла 18 °С, именно в это время и производили термообработку. Благодаря термообработке эффективная вязкость нефти понижалась в 6 раз.

Станция тепловой обработки нефти в Нахоркатия показана на Рисунке 3.11. Сырая нефть нагревается в теплообменниках, работающих на газу, до температуры 90—95°С. Последующее охлаждение до температуры 65°С осуществляется в теплообменнике, в котором используется сырая нефть (которая должна нагреваться) в качестве хладагента. На следующем этапе нефть в статическом состоянии охлаждается водой до 18°С. Каждая из 36 реакторных емкостей представляет собой вертикальную цилиндрическую емкость высотой 6,1 м и 9,2 м в диаметре; каждая емкость содержит 127 охлаждающих труб диаметрами 25 мм. Холодная вода течет по трубам, а сырая нефть занимает пространство между ними. Стационарное охлаждение применяется на следующих этапах. Пустая емкость заполняется сырой нефтью, которая охлаждается со скоростью 0,6°С/с при циркуляции холодной воды. После охлаждения до 18°С нефть перекачивается в емкость для хранения, а трубы используются для циркуляции в них горячей воды, которая снова поднимает температуру в емкости до 65°С [156]. [180]



1 – реактор; 2 – буферная емкость; 3 – емкость кондиционированной нефти; 4 – теплообменник; 5 – холодильник; 6, 28 – охлаждающая вода; 7 – емкость свежей воды; 8 – нагреватель; 9 – пар; 10 – уравнильный резервуар; 11 – кондиционная нефть во вспомогательный резервуар; 12 – питательные трубопроводы; 13, 30 – сырая нефть; 14, 20 – горячая вода низкого давления; 15, 19 – охлажденная вода; 16, 18 – промежуточная вода; 17 – возвратные трубопроводы от реакторов; 21 – сливная труба; 22 – рециркуляция нефти; 23 – нефть к хранилищу; 24 – нефть к реактору; 25 – трубопровод к хранилищу; 26 – сырая нефть из хранилища; 27, 32, 35 – чистая вода; 29 – сливная труба в уравнильный резервуар; 31 – газ; 33 – фильтр неочищенной воды; 34 – горячая вода высокого давления; 36 – ввод химикалий

Рисунок 3.12 – Станция термообработки нефти на месторождении Нахоркатия

В результате этого выпавший парафин расплавляется, после чего емкость может заполняться другой порцией нефти. Такие нагревания и охлаждения нефти осуществляются за пять циклов [156]:

1. Нагрев газом горячей воды высокого давления до 145°C и выдержка под достаточным давлением ниже температуры начала кипения, осуществляемые для нагрева горячей воды низкого давления и регенерации хладагента абсорбционного холодильника концентрированного бромистого лития.

2. Горячая вода низкого давления используется для нагрева реакторных емкостей до 65°C после охлаждения каждой ванны.

3. «Промежуточная» вода используется для охлаждения нефти на первой фазе. Температура сохраняется на уровне 30°C путем охлаждения воды в градирне.

4. Холодная вода используется для охлаждения сырой нефти до температуры 18°C в реакторной емкости.

5. Охлаждающая вода используется для охлаждения «промежуточной» воды.

324 задвижки, смонтированные на установке, контролируются электрическим таймером. Водяные схемы контролируются программным контроллером, который в свою очередь реагирует на необходимые температуры [156].

Объяснение термообработки методами коллоидной химии дало толчок к иным методам воздействия на дисперсную фазу: виброобработка, обработка физическими полями и химическими реагентами.

3.4 Разработка первых синтетических добавок к нефти и нефтепродуктам для изменения дисперсного состояния нефтяной среды

Обнаружение необходимости наличия асфальто-смолистых соединений для проявления эффекта термообработки парафинистых нефтей и мазутов в 20-х годах прошлого столетия дали толчок к развитию нового метода снижения температуры застывания путем специальной добавки таких веществ, не позволяющих образоваться парафиновой кристаллической решетке. Однако добавление

асфальто-смолистых веществ, содержащих в своем составе кислород, серу, азот и некоторые металлы, в нефти и мазуты не могло быть использовано. Наличие указанных высокомолекулярных соединений в топливах при его сжигании вызывает едкий дым и приводит к увеличению нагарообразования, а их наличие в смазочных материалах приводит к ускорению их окисления на воздухе и высокотемпературной коррозии в смазывающих устройствах, а также и к ряду других нежелательных явлений [172].

Наиболее острым стал вопрос снижения температуры застывания при производстве смазок из парафинистых нефтей. Разработанные методы депарафинизации были дорогостоящими и малоэффективными. К тому же сильное обеспарафинивание ухудшали смазывающую способность получаемых масел. В 1931 году Х.Б. Девис и А.И. Блеквуд [12, 13] разрабатывают для американской компании «Стандарт ойл Девелопмент» новое синтетическое масло, получаемое конденсацией нафталина с хлорированным парафином в присутствии хлористого алюминия по реакции Фриделя-Крафтса. Добавление его небольшого количества в парафинистые масла значительно снижала ее температуру застывания без потери качества смазывающей способности. Производство присадки «парафлору» являлось монополией американской компании «Стандарт ойл Девелопмент» (Рисунок 3.12). В настоящее время модификация этой присадки производится промышленностью США под торговым названием «Paraflow 385».

В 1934 году советский нефтехимик индийского происхождения К.С. Рамаия в качестве присадок использует металлические мыла, где наилучший эффект снижения температуры застывания давал стеарат алюминия [144].

В 1936 году сотрудниками американской компаний «Сакони-Вейкум Ойл Ко» Орландом М. Рейфом и Дарнином Э. Баденчером было синтезировано соединение, названное «сантопур», представляющее собой продукт конденсации хлорированного парафина с фенолом. Присадка «сантопур» также считается одной из первых депрессорных присадок.

Далее история синтеза и производства депрессорных присадок связана с бурными темпами развития полимерной химии.

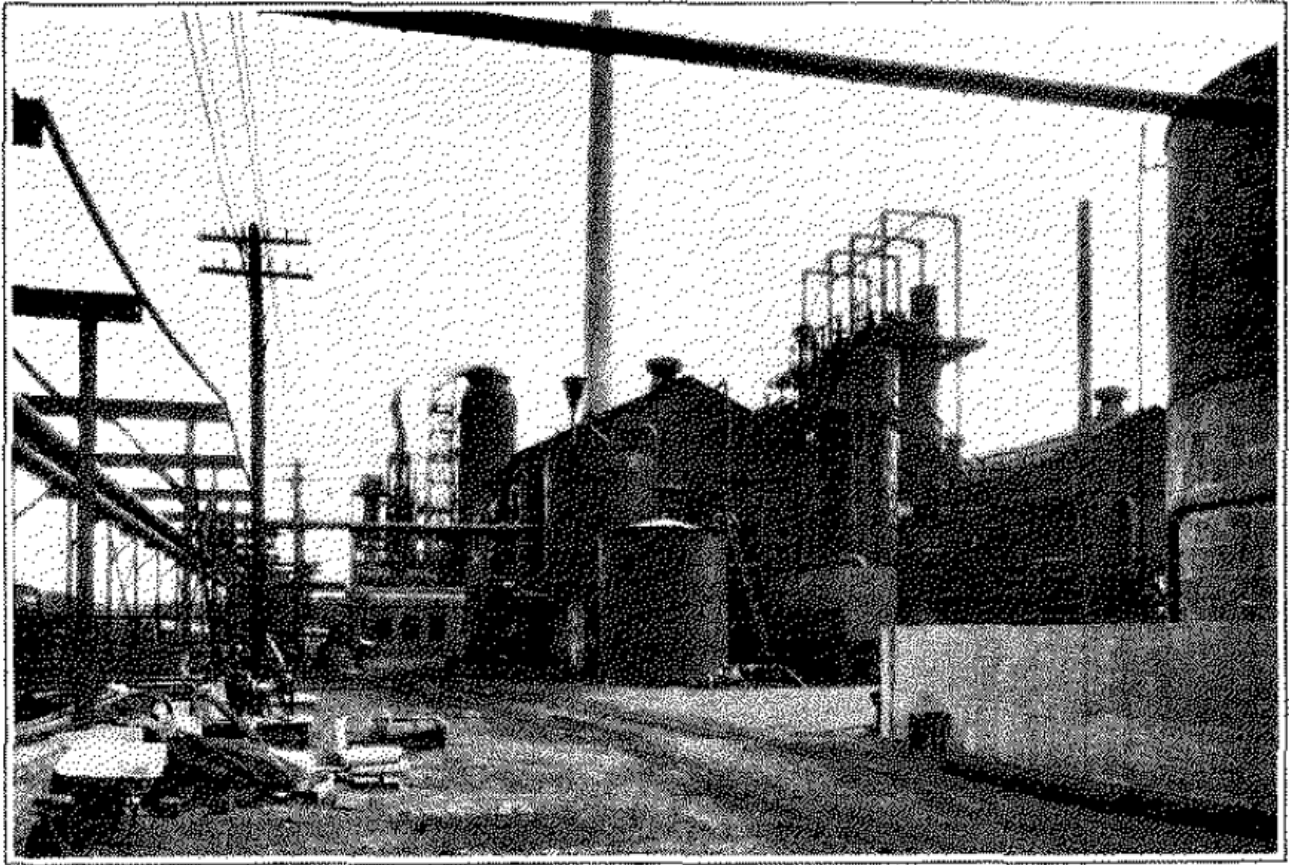


Рисунок 3.13 – Завод по производству присадки парафлуоу в Нью Джерси, 1931 год [12]

Объяснением принципом действия депрессорных присадок занимались многие ученые. Наиболее наглядные представления представлены в работе К.С. Рамайя [145], в которой он представил микрофотографии парафина в маслах, содержащих и не содержащих депрессорные присадки, и получил схожую физическую картину, какую наблюдали Б.Г. Тычинин [184] и Н.И. Черножуков [191] при эффекте термообработки в присутствии смол, описанную выше.

Соответственно могло существовать два вида депрессорного действия. Первый способ – это разрыхление сетчатой структуры путем собирания отдельных кристаллов в конгломераты, вкрапленные в сетку. А второй способ – сборка кристаллов в большие друзы, тем самым препятствуя образованию сетчатой парафиновой структуры.

Наиболее наглядно представлены оба способа действия депрессорных присадок в работе Т.П. Жузе [88]. В присутствии парафлуоу кристаллы парафина

собираются в иную структуру с вкрапленными конгломератами, которые образуют отдельные сетчатые области, не связанные друг с другом (Рисунок 3.14).



Рисунок 3.14 – Микроструктура кристаллов н-тетратриокоитана из 2%ного раствора в н-гептане без присадки парафлуо и в его присутствии с 0,5% содержанием [191]

Присадка сантопур в своем составе имеет примеси высокомолекулярных соединений. И.Ц. Игнатовская отделив эти примеси, наблюдала одинаковую картину действия присадки парафлуо и сантопур, в которой были отделены высокомолекулярные соединений. Отдельное действие этой части вызывало образование скоплений кристаллов парафина в крупные друзы вокруг дисперсных частиц этих примесей [97]. Подобным образом действовал и стеарат алюминия. Таким образом, присадка сантопур обладала двойным действием, поэтому и отличалась своей высокой эффективностью.

Этот эффект можно наблюдать в работе Т.П. Жузе [88] при повышении концентрации присадки сантопур (Рисунок 3.15).

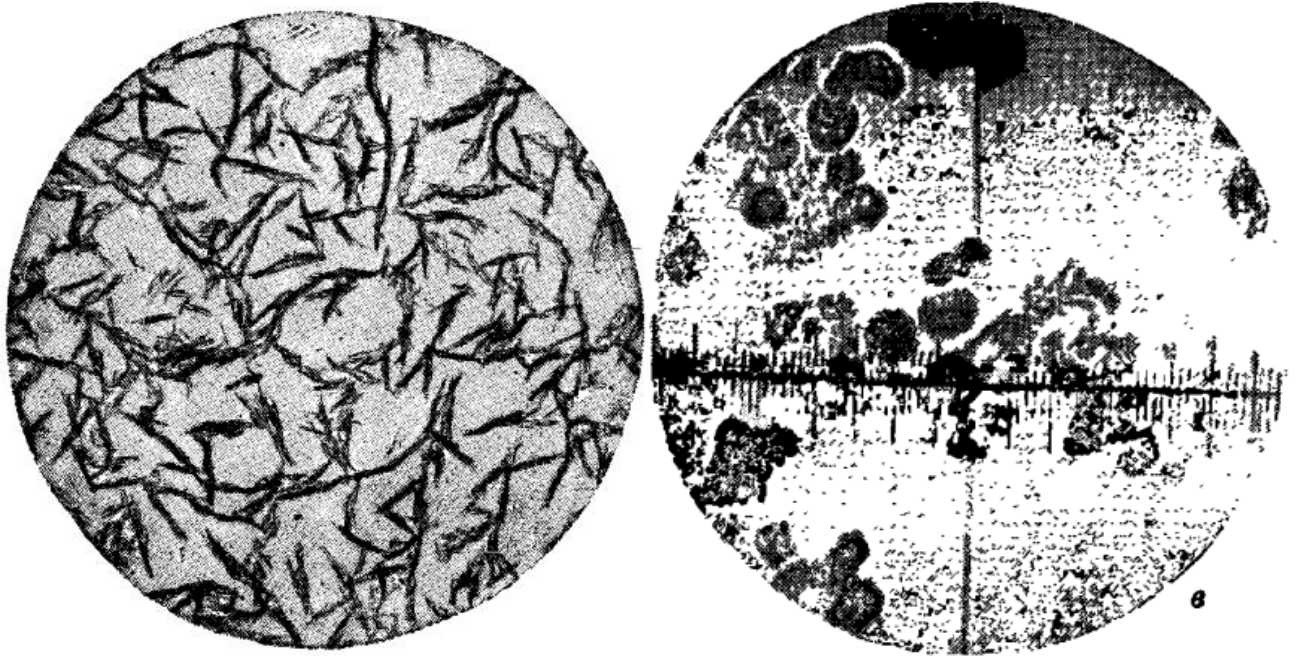


Рисунок 3.15 – Микроструктура кристаллов *n*-тетраэрикоитана из 2%ного раствора в *n*-гептане 0,5% синтопур и с 8% содержанием [191]

Таким образом, первые синтезированные три присадки обладали всем набором функциональных свойств, присущих современным депрессорным присадкам.

В дальнейшем благодаря прогрессу в области полимерной химии и развитию промышленного производства полимерных материалов началось расширение функционального назначения присадок. Появляются присадки не только для смазочных масел, но и для дизельного топлива, нефти и мазутов. Для последних разрабатываются отдельные присадки для снижения температуры застывания, для снижения вязкости и для снижения интенсивности выпадения асфальто-смолистых и парафиновых веществ в процессе их перекачки и хранения.

Масштабное промышленное применение депрессорных присадок в трубопроводном транспорте стало актуальным в 1970-х годах для стран Западной Европы в связи с необходимостью больших объемов перекачки высоkozастывающих нефтей, импортируемых из североафриканских стран: Алжира, и Ливии. Указанные нефти характеризовались высоким содержанием парафина, а их смешение с импортируемыми малопарафинистыми нефтями

арабских стран, но содержащих много серы, было нецелесообразным, так как удорожало бы их переработку. Требовалось иное решение. Компании «Esso Research» удалось подобрать необходимый состав депрессорных присадок к указанным нефтям, которые могли обеспечить их надежную и эффективную перекачку. Разработанная присадка под общим названием «Параминс» (Paradyne 70, ECA 4242, ECA 5217, ECA 5234) использовалась в Бельгии, Франции и Англии [6, 46].

Испытание присадок проводилось на нефтепроводе «Роттердам-Рейн», длиной 236 километров и переменным диаметром от 16 до 36 дюймов. Схема трубопровода изображена на Рисунке 3.16.

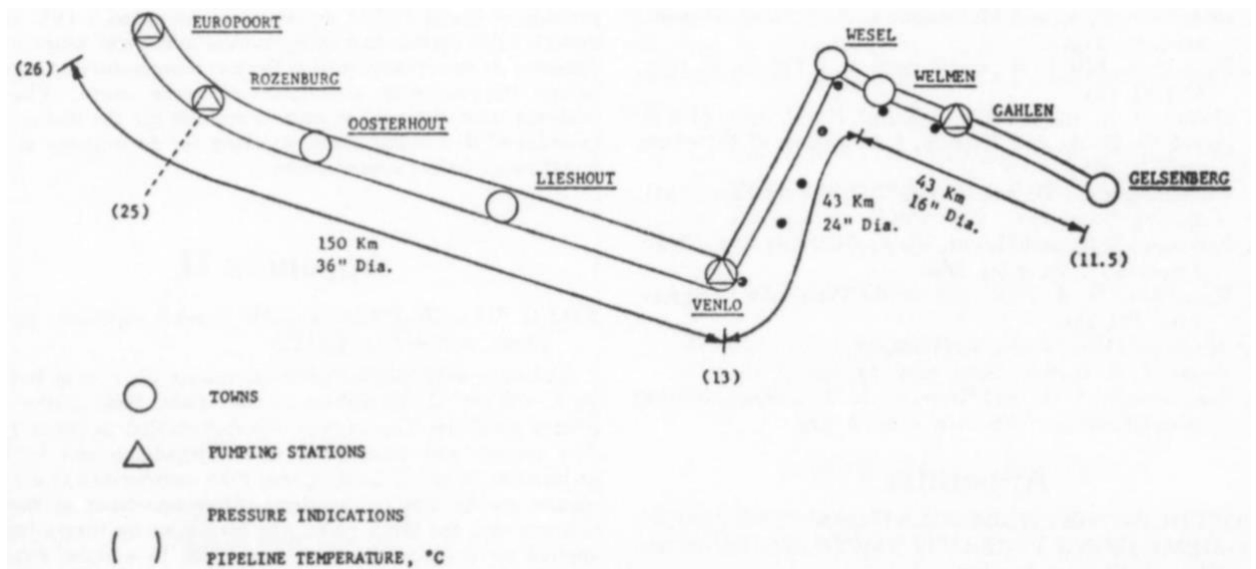


Рисунок 3.16 – Схема нефтепровода «Роттердам-Рейн» [6]

Нефтепровод на момент испытаний перекачивал африканские нефти, состоящие в соотношении 88% из месторождений Ливии и 12% из месторождений Алжира. Для обеспечения перекачки указанная смесь перемешивалась с нефтями Среднего Востока в соотношении 40% африканской нефти и 60% средневосточной нефти. Использование 0,12% массовой доли присадки для смеси африканской нефти позволило снизить температуру застывания в два раза, пластическую вязкость при температуре перекачки в три раза, а начальное напряжение сдвига в 8 раз, что обеспечивало бы перекачку без смешения с нефтями среднего Востока.

Похожих результатов компания «Esso» добилась и при испытаниях на нефтепроводе «Иль де Франс», длиной 250 км и диаметром в 20 дюймов (Рисунок 3.17). Использование 0,12% массовой доли депрессорной присадки позволило добиться требуемой пропускной способности без смешения с маловязкими разбавителями [6]. В результате действия присадки температура застывания уменьшилась в четыре раза, пластическая вязкость при температуре перекачки более чем в два раза, а начальное напряжение сдвига практически исчезло.

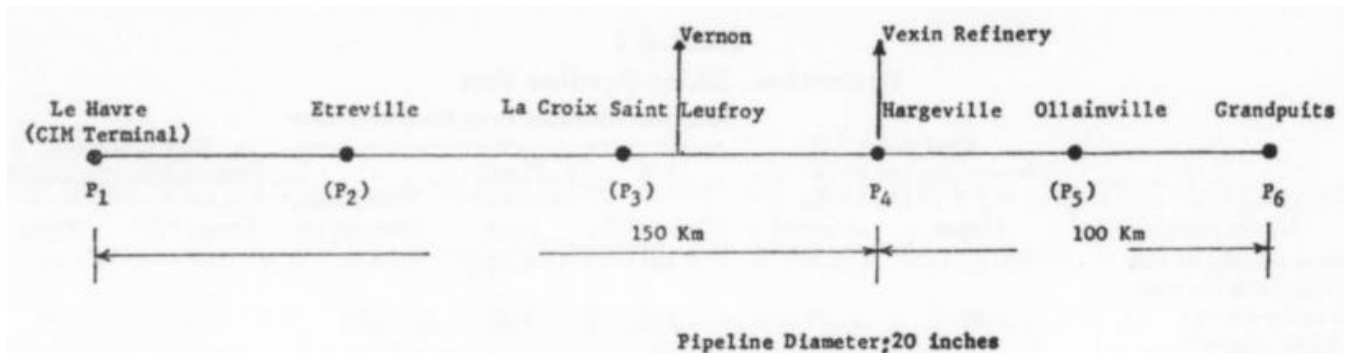


Рисунок 3.17 – Схема нефтепровода «Иль де Франс» [6]

Успешные испытания присадки компании «Esso Research» прошли и в условиях запуска трубопровода «Финнарт - Гринжемаут» длиной 92 км и диаметром 12 дюймов. Схема нефтепровода, а также раскладка партий нефти по длине с учетом наличия лупингов представлено на Рисунке 3.18. Лупинги были заполнены маловязкими нефтями Среднего Востока для того чтобы, имелась возможность возобновить перекачку в случае отрицательных результатов испытаний. Трубопровод был остановлен на две недели при температуре грунта 4 °С. При этом температура застывания подвергаемой испытаниям смеси африканской нефти с нефтью Среднего Востока в соотношении 80:20 без депрессорной обработки достигала до 21 °С. Результаты измерения реологических кривых при различных температурах без обработки и при температуре перекачке с депрессорной обработкой представлено на Рисунке 3.19. Как видно из Рисунка 3.19, обработанная нефть обрела ньютоновские свойства и значительно снизила свою вязкость.

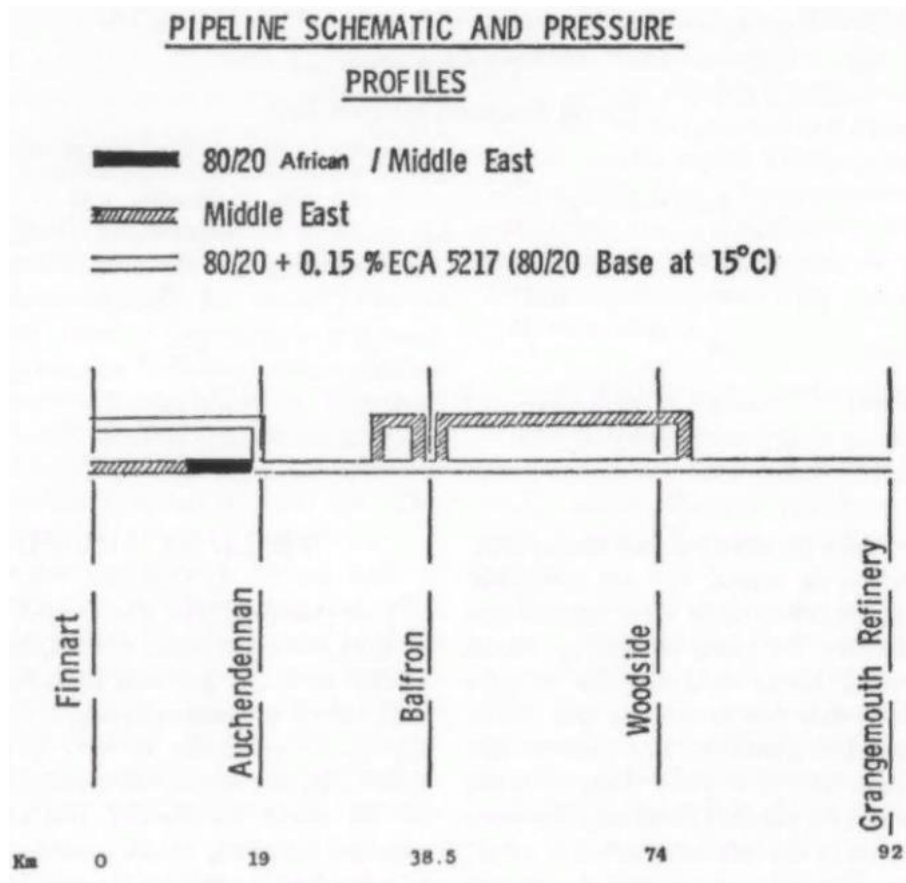


Рисунок 3.18 – Схема нефтепровода «Финнарт – Гринжемаут» [6]

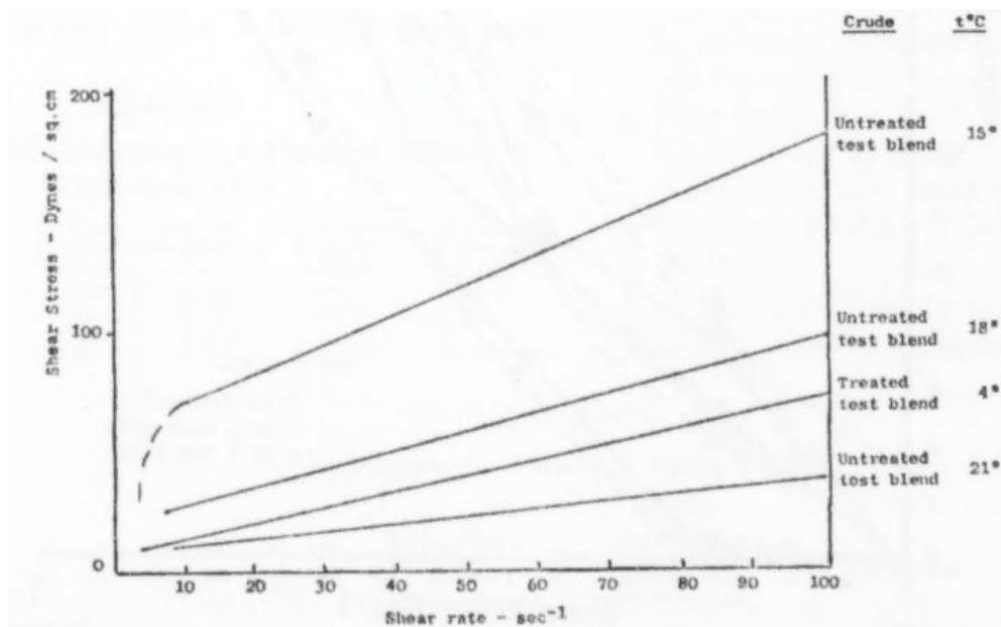


Рисунок 3.19 – Реологические кривые нефти, подвергаемой испытаниям запуска перекачки по трубопроводу «Финнарт – Гринжемаут», при различных температурах [6]

Успешные испытания показали депрессорные присадки компании «Esso Research» прошли и на отечественном трубопроводе «Узень - Самара» при его пуске после длительной остановки, а также после капитального ремонта [157].

Стоит отметить также опыт транспортировки нефтей месторождения Беничанци (Хорватия) с высоким содержанием массовой доли парафина от 6 до 18 % и температурой застывания от 10 до 23 °С по трубопроводу «Беничанци-Славонски-Брод» длиной 69,3 км, диаметром 12 дюймов. При этом температура грунта была около 5 °С [4]. Ситуация осложнялась периодическим режимом перекачки из-за малых объемов добычи нефти. До сооружения рассматривались различные варианты ведения перекачки: предварительный подогрев нефти («горячая перекачка»), термообработка, использование депрессорных присадок, транспортировка нефти в контейнерах по потоку воды в трубопроводе. Наиболее экономичным вариантом оказалось использование депрессорных присадок.

Выбор вида и состава депрессорной присадки и технологии ее ввода в трубопровод позволило сформировать большой экспериментальный материал для дальнейших исследований. Среди используемых присадок были:

- Парадин-70 от компании «Esso»;
- ЭВА-501 от компании «Унион Карбид»;
- Эватане 28-400 от компании «ICI» (Англия);
- Депрессоры под общим названием «Пластол» от химического комбината «Хромос-Катран-Кутрилин» (г. Загреб).

В итоге обработка нефти депрессорной присадкой стало частью подготовки нефти перед ее транспортировкой по трубопроводу. Выбор пал на присадку Эватане 28-400, которая для повышения текучести и обеспечения ввода в трубопровод растворялась в нефтяной фракции в диапазоне температур кипения от 86 до 283 °С в соотношении 5:95 по массе. Полученная смесь с новым наименованием АД-30 подавалась на промыслы в готовом виде и вводилась насосом-дозатором на групповые сборные пункты совместно с деэмульгатором. В точке ввода температура нефти достигала 36-42 °С, а при дальнейшей подготовке нефти на этапе термохимического обезвоживания температура достигала 50-60 °С.

Высокие температуры способствуют взаимодействию молекул депрессора с высокомолекулярным парафином, изменяя дисперсное состояние нефти, делая ее ньютоновской, а пусковое давление в трубопроводе при итоговой массовой доле депрессорной присадки в 0,025-0,3% снижается более чем в 10-13 раз [4].

Использование депрессорной присадки также позволяет снизить интенсивность выпадения асфальтосмолистых и парафиновых отложений. Нефтеборные системы месторождений Вьетнама: Белый Тигр, Дракон, Дай Хунт находится под водой без тепловой изоляции. Нефти с высокой температурой застывания от 29 до 35 °С и начальной температурой подогрева от 45 до 70 °С перекачиваются по трубопроводу с высоким температурным градиентом на стенке трубопровода, находящегося при температуре в среднем по году 26 °С. Последний факт способствует выпадению отложений, снижая внутреннее сечение трубопровода, а соответственно и пропускную способность и себестоимость перекачки. Более того, отсутствие дополнительных мер может привести к полному закупориванию трубопроводов нефтеборной системы. Использование депрессорных присадок Прошинор АР-1804, Сепافلукс-3363 и их смесей в соотношении 50:50 позволяет повысить надежность и безопасность эксплуатации, а также снизить эксплуатационные затраты [187].

Первая отечественная присадка для трубопроводного транспорта нефти была разработана Новосибирским институтом органической химии совместно со Всесоюзным научно-исследовательским институтом сбора, подготовки и транспорта нефти для улучшения реологических свойств мангышлакской и возейской нефтей. Присадка представляла собой сополимер на основе сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот и высших насыщенных спиртов и называлась ДН-1 и в 1976 году после успешных ее испытаний была рекомендован к производству [148].

В начале 1990-х годов в связи с планируемым увеличением доли парафинистых и тяжелых нефтей в смеси, перекачиваемой по нефтепроводу «Уса-Ухта-Ярославль», с 37 до 56 %, возникла необходимость в оптимизации технологии транспортировки высокозастывающей смеси нефтей. Для обеспечения проектной

пропускной способности и обеспечения нормативного времени остановки трубопровода, при котором нефть не застынет в случае применения технологии горячей перекачки, требовалось оснастить все перекачивающие станции печами подогрева.

Выполненные исследования по изменению реологических параметров нефти после ввода в нее депрессорной присадки ДПН-1 позволили оценить ее дозировку в 60 г/т, чтобы исключить строительство тепловых станций и снизить энергозатраты на перекачку более чем на 25-30 % [70, 109].

Технико-экономические расчеты эффективности применения депрессорной присадки по сравнению с «горячей» перекачкой показали, что ожидаемое снижение приведенных затрат для нефтепровода «Уса-Ухта-Ярославль» составило 19 млн руб. в год. Предотвращение ущерба из-за загрязнения атмосферы выбросами вредных продуктов сгорания дает экономический эффект в 1,6 млн руб. в год (в ценах 1991 г.) [70].

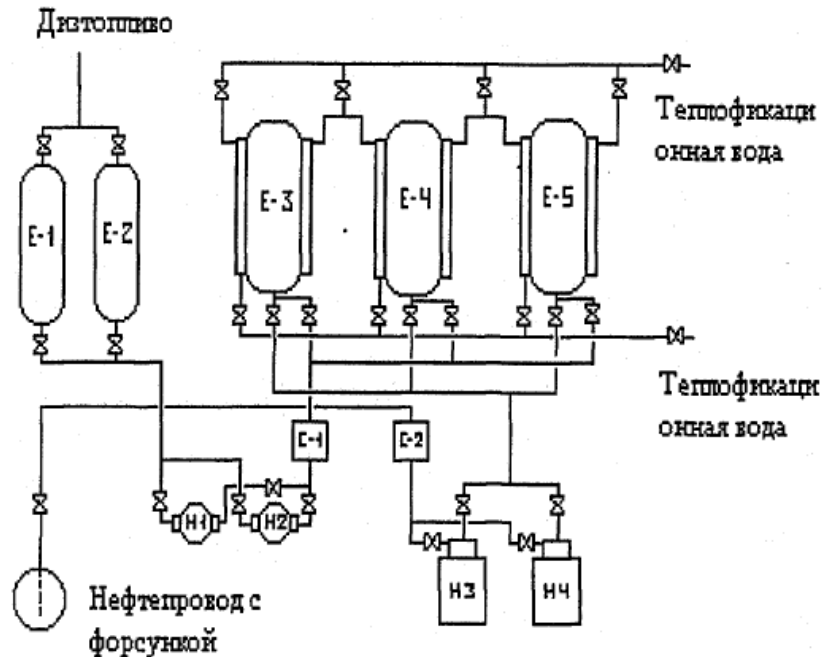
Для приготовления депрессорной присадки ДПН-1 была разработана и смонтирована на головной нефтеперекачивающей станции «Уса» установка приготовления и ввода депрессорной присадки в нефтепровод УПВ-ДПН-1У, технологическая схема которой представлена на Рисунке 3.20 [189].

Оборудование установки подготовки и ввода депрессора в нефтепровод делится на основное и вспомогательное. К основному относятся аппараты-смесители с тепловыми рубашками и рамными мешалками объемом 5 м³ каждый, где происходит растворение сополимера в дизельном топливе, и насосы-дозаторы для подачи готовой присадки в нефтепровод через форсунку.

К вспомогательному – система обеспечения и распределения теплофикационной воды с начальной температурой 130°С при давлении 0,35-0,4 МПа.

Технологические операции при приготовлении депрессорной присадки ДПН-1 происходят следующим образом. Дизельное топливо из емкости Е-1 (Е-2) шестеренным насосом Н-1 (Н-2) направляется в один из смесителей Е-3 (Е-4, Е-5), в котором нагревается до температуры 75-80°С. Затем туда подается сополимер.

Процесс растворения длится 6-8 часов. По завершении растворения готовая присадка из смесителя поступает на насос-дозатор Н-3 (Н-4) и затем в нефтепровод.



Е-1, Е-2 – обогреваемые емкости с растворителем; Е-3, Е-4, Е-5 – аппараты-смесители с терморубашками и рамными перемешивающими устройствами; Н-1, Н-2 – насосы для подачи растворителя в смесители; Н-3, Н-4 – плунжерные насосы-дозаторы для подачи готовой присадки в нефтепровод; Сч-1 – расходомер на линии подачи растворителя; Сч-2 – расходомер на линии подачи депрессора.
Рисунок 3.20 – Принципиальная технологическая схема установки приготовления и ввода депрессорной присадки в нефтепровод УПВ-ДПН-1У [189]

По мере расходования готовой присадки из первого аппарата-смесителя начинается приготовление ее во втором аппарате, затем в третьем и т.д. Расход растворителя и количество вводимой присадки в нефтепровод контролируется расходомерами Сч-1 и Сч-2 соответственно. Для выяснения особенностей работы нефтепровода «Уса-Ухта-Ярославль» при перекачке высоkozастывающей смеси нефтей Усинского, Возейского и Харьгинского месторождений с содержанием парафинов 6% мас., обработанной депрессором ДПН-1, был проведен промышленный эксперимент [109].

Присадку вводили перед резервуарным парком головной нефтеперекачивающей станции «Уса» в турбулентный поток смеси нефтей нагретой до температуры 47-50 °С после установок по ее подготовки к транспортировке.

Количество подаваемого депрессора составляло 25-30 г/т из расчета на активное вещество присадки. За 20 суток было обработано и закачено в нефтепровод 300 тыс. т нефти.

В процессе движения этой партии нефти по нефтепроводу изучалось влияние присадки на ее реологические свойства и параметры пусковых и стационарных режимов работы нефтепровода.

Для проверки качества обработки высокозастывающей смеси нефтей и ее стабильности производился отбор проб нефти в четырех пунктах нефтепровода (на головной насосной станции «Уса», промежуточных «Ухта», «Приводино» и на конечном пункте «Ярославль»).

Реометрические исследования, выполненные на ротационном вискозиметре «Реотест-2», показали, что после обработки депрессором высокозастывающая смесь нефтей приобрела свойства ньютоновской жидкости во всем диапазоне температур перекачки.

Сравнение значений температуры застывания проб перекачиваемой смеси нефтей, обработанной присадкой ДПН-1, с температурой застывания исходной смеси показало, что ее снижение составило 13-15°С.

Улучшение текучести смеси нефтей депрессором ДПН-1 позволило увеличить пропускную способность всех участков нефтепровода без изменения режима работы насосных станций.

Наибольшее снижение перепада давления за счет применения депрессора отмечалось на участке «Ухта - Приводино», на других – несколько меньше. Это объясняется тем, что участок «Уса-Ухта» характеризовался более высокой средней температурой потока нефти и турбулентным режимом течения, а участок «Приводино-Ярославль», по сравнению с другими, имел значительно меньший коэффициент заполнения обработанной нефтью из-за ограниченности объема ее

партии: «Уса-Ухта» - 100%, «Ухта-Приводино» - 85%), «Приводино-Ярославль» - 65%.

Влияние депрессорной присадки на пусковые режимы нефтепровода исследовалось на его эксплуатационном участке «Ухта-Приводино», который при перекачке как исходной смеси нефтей, так и обработанной присадкой останавливали на двое - трое суток.

Контроль за изменением давлений в начале и в конце перегонов между насосными станциями в период выхода этого участка на стационарный режим работы производился по данным телеметрической информации.

Запуск нефтепровода, заполненного исходной высокозастывающей смесью нефтей, после остановки на 2-3 сут происходил при значении пускового давления в 1,8-2,0 раза превышающем рабочее давление при стационарной перекачке, а вывод его на режим работы до остановки длился от 20 ч до 2-х сут.

В то же время возобновление работы нефтепровода, когда он заполнен обработанной депрессорной присадкой смесью нефтей, полностью снимает эти проблемы. Запуск нефтепровода в этом случае происходил при давлении практически равном рабочему давлению стационарного режима работы нефтепровода.

Полученные результаты промышленного эксперимента показали, что высокозастывающая смесь нефтей с депрессорной присадкой ДПН-1 в условиях движения по магистральному нефтепроводу ведет себя как ньютоновская жидкость, сохраняет эффект обработки на протяжении всего времени транспортировки и при остановке перекачки в ней не образуется гель парафиновых углеводородов.

Применение депрессорной присадки ДПН-1 позволяет увеличить пропускную способность эксплуатационных участков нефтепровода без увеличения давлений на выходе насосных станций или их реконструкции: «Уса-Ухта» на 13%, «Ухта-Ярославль» - на 22% [109].

На основании результатов промышленного эксперимента в ОАО «Северные магистральные нефтепроводы» ОАО «АК «Транснефть» было принято решение о

внедрении с 1995 г. технологии обработки высокозастывающей смеси нефтей депрессорной присадкой ДПН-1 перед ее перекачкой по нефтепроводу «Уса-Ухта-Ярославль» в холодный период года (октябрь-май).

Промышленный эксперимент по перекачке по магистральному нефтепроводу «Уса-Ухта-Ярославль» высокозастывающей смеси нефтей, обработанной депрессорной присадкой, показал возможность получения отрицательных значений температуры застывания исходной нефти на всем протяжении нефтепровода при одновременном улучшении ее текучести, что позволяет:

- повысить эксплуатационную надежность нефтепровода за счет практически неограниченного «безопасного» времени остановки перекачки и снижения рабочих давлений на нефтеперекачивающих станциях при заданном расходе;
- снизить энергозатраты на перекачку при температурах ниже застывания исходной нефти;
- увеличить пропускную способность нефтепровода при сравнительно небольших капитальных затратах и эксплуатационных расходах.

3.5 Воздействие высокомолекулярных полимеров на структуру турбулентного потока

Опыты влияния высокомолекулярных соединений на свойства жидкости выявили совершенно новый эффект, заключающийся в снижении гидравлического сопротивления при ее турбулентном течении [173]. Данный эффект традиционно носит имя Томса. Однако первое упоминание об уменьшении энергетических потерь при движении в трубе древесной пульпы представлено в работе 1931 года у авторов Forrest и Grierson [21].

Выполняя опыты по перекачке бензина в присутствии малого количества анионных поверхностно-активных веществ – диалканоатов алюминия, – Mysels также установил снижение гидравлического сопротивления в опытном трубопроводе [41, 76]. Томс, занимаясь исследованиями деградации полимеров,

выявил большой в количественном отношении эффект снижения гидравлического трения до 80% монохлорбензола при наличии в нем небольших добавок длинноцепных полимеров – полиметилметакрилатов.

В 1949 году на первом международном реологическом конгрессе Томс представил результаты проделанных исследований и установил возможность использования длинноцепных полимеров в качестве агентов снижения гидравлического сопротивления, добавление которых в поток жидкости позволяет повысить скорость перекачки при постоянном перепаде давления.

Позднее Savins [51] ввел англоязычный термин Drag Reduction (DR), что в переводе на русский означает «снижение гидродинамического сопротивления в турбулентном режиме течения».

В 1969 году сотрудниками СредазНИИГаза [65] были проведены экспериментальные исследования влияния полиизобутилена на процесс перекачки дизельного топлива и газового конденсата Мубарекского месторождения по лабораторным трубкам диаметром 10 и 15 мм. Во всех случаях наблюдалось снижение регистрируемых потерь напора и потребляемой мощности электродвигателя [129].

В 1974 году учеными Азербайджанского института нефти и химии им. М. Азизбекова были выполнены лабораторные эксперименты по изучению влияния присадок (нефтяного кокса и гудрона) на турбулентное течение керосина и нефти. Результаты испытаний выявили, что максимальное снижение гидравлического сопротивления (до 50%) достигается при определенном значении концентрации добавок (0,4%) и дальнейшее ее увеличение не приводит к повышению эффективности системы [98, 135].

Обширное исследование полимерных добавок и их значительный выбор потребовали проведения экспериментов для сравнения эксплуатационных свойств присадок CDR-102, FLO-1020, Necadd-547. Изучение характеристик данных присадок на лабораторной установке и сравнение различных показателей (фазы растворения и деструкции) выявили наибольшую эффективность присадки Necadd-547 [143].

Впервые на крупных трубопроводах противотурбулентные присадки были применены в 1979 году на Трансаяскинском магистральном нефтепроводе фирмой «Trans Alaska Pipeline System» [7]. Исследование влияния полимерной добавки CDR-101, а затем и улучшенной присадки CDR-102 на пропускную способность нефтепровода позволило получить увеличение производительности на 16-32 тыс. м³/сут [131, 158].

При снижении добычи нефти на месторождениях Северного склона Аляски в 1996 году были выведены из эксплуатации две из десяти перекачивающие станции. Использование противотурбулентных присадок в данной ситуации позволило поддерживать производительность перекачки выше проектной [55].

Позже началось их активное применение на нефтепроводах Ирак – Турция, Басс Стрейт в Австралии, в шельфовых разработках Мумбая и Северного моря, а также при перекачке нефтепродуктов.

В начале 80-х гг. XX века фирма «Fillips Pipe Line» использовала противотурбулентные присадки для уменьшения затрат на перекачку нефтепродуктов от нефтеперерабатывающего завода в Боргере штата Техас до распределительной нефтебазы в Паоло штата Канзас. Применение присадки CDR позволило отключить одну из перекачивающих станций при снижении потерь на трение на 23% [131].

В середине 80-х гг. XX века в компании «Shell Pipeline» возникла необходимость увеличения пропускной способности одного из нефтепроводов в связи с возросшей добычей нефти платформы фирмы «Shell Oil» в районе Коньяк Мексиканского залива. Специально оборудованная баржа с установкой для ввода присадки была размещена на проблемном участке, что позволило увеличить производительность трубопровода в кратчайший период при концентрации вводимого полимера от 15 до 30 мг/г [130, 146].

Компания «Chemlink petroleum» на различных трубопроводах для увеличения их производительности использовала противотурбулентную присадку Flo pipeline buster. Получены следующие результаты: относительное снижение сопротивления для бензина составило 49% при массовой доле добавки $5,8 \cdot 10^{-4}\%$;

для дизельного топлива – 44% при содержании присадки $4,2 \cdot 10^{-4}$ %; для сырой нефти – от 27 до 56% в зависимости от ее концентрации [128].

В начале 90-х XX века компанией «Lakehead Pipe Line» проводилось гидростатическое испытание принадлежавшего ей нефтепровода, проходившего в системе параллельно с двумя нефтепроводами фирмы «Interprovincial Pipe Line». Увеличение производительности перекачки нефтей различной плотности и газового конденсата при отключении одной из технологических линий было достигнуто введением присадки CDR на отдельных перекачивающих станциях [194].

При использовании противотурбулентных добавок было достигнуто увеличение производительности до $60,4 \text{ м}^3/\text{сут}$ Трансэквадорского нефтепровода на участке от НПС «Lago-Agrío» до НПС «Baeza» компанией Petroleos del Ecuador [20].

В отечественной практике применение противотурбулентных присадок на промышленных объектах началось в 1985 году. На конечном участке нефтепровода «Лисичанск – Тихорецк» вводилась присадка CDR-102 [133].

В начале 90-х гг. XX в. производственным объединением магистральных нефтепроводов Центральной Сибири совместно с Томским политехническим институтом проводилось испытание действия присадки Виол на магистральном нефтепроводе «Александровское – Анжеро-Судженск». Введение полимерной добавки Виол в концентрации 40 г/т на конечном пункте «Орловка – Анжеро-Судженск» позволило увеличить производительность перекачки на 2–3% при одновременном снижении давления на узле ввода с 1,5 до 1,375 МПа [74, 132].

В 1993 году проводилась опытно-промышленная транспортировка улучшенной противотурбулентной присадки Виол на магистральном нефтепроводе «Тихорецк – Нововеличковская – Крымская – Новороссийск». С помощью добавки с концентрацией полимера 7 г/т на головной нефтеперекачивающей станции удалось добиться повышения расхода нефти на 7% [133, 132].

В этот же период авторами работы [71] были проведены исследования 40 различных присадок для выявления наиболее эффективных агентов снижения сопротивления нефти. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что присадки проявляют лучшие показатели в маловязких нефтях, однако положительный эффект получен и для нефтей с вязкостью до 20 мПа•с.

С середины 90-х гг. XX в. компания ОАО «АК «Транснефтепродукт» начинает проведение опытно-промышленных транспортировок нефтепродуктов с различными противотурбулентными присадками.

В 1997 году на участке «Пенза – Соседка – Никольское» магистрального нефтепродуктопровода «Уфа – Западное направление» проводилось изучение эксплуатационных свойств присадки Necadd-547 и их влияние на перекачиваемое дизельное топливо. В результате произошло увеличение расхода на 58,4% при концентрации присадки 195 г/т. Однако введение полимера в таком количестве привело к ухудшению коэффициента фильтруемости нефтепродукта [92, 90].

Полученные результаты потребовали проведения в 1998 году испытаний данной присадки на магистральном нефтепродуктопроводе «8Н – Сенно – Дисна». При концентрации полимера 38,5 г/т увеличение производительности достигло 21,5%, что также выявило превышение нормативного значения коэффициента фильтруемости дизельного топлива. Объяснением данного обстоятельства явилось отсутствие предварительной очистки внутренней полости нефтепродуктопровода и выноса механических примесей из лупинга на участке «8Н – Сенно» [85].

В 2002 году на участке «Никольское – Становая – Стальной Конь – 1Д – 8Н» магистрального нефтепродуктопровода при экспериментальных перекачках дизельного топлива использовалась улучшенная присадка Necadd-447. По результатам двух экспериментов ухудшение показателей качества нефтепродукта выявлено не было. Поэтому в конце 2002 года началась опытно-промышленная транспортировка на данном участке. Введение полимерной добавки на всех перекачивающих станциях привело к увеличению производительности от 7,6 до 20,5% при концентрации присадки 4–8 г/т.

Введение противотурбулентной присадки Necadd-447 в дизельное топливо на участке «Дисна – Илуксте» в 2004 году позволило добиться повышения расхода перекачки на 20-27 % в зависимости от концентрации полимера.

В 2004 году на участке «Прибой – Журавлинская» присадка Necadd-447 вводилась в дизельное топливо в концентрации 4 г/т, что привело к увеличению производительности перекачки на 12 и 24 % в зависимости от комбинации работающих насосных агрегатов [91].

Применение противотурбулентной присадки Necadd-447 на магистральном нефтепродуктопроводе «Уфа – Западное направление» на участке «Черкассы – Прибой» при проведении опытно-промышленной транспортировки в 2006 году позволило сделать вывод об оправданной эффективности применения присадки. При этом экономический эффект от использования присадки при увеличении производительности перекачки на 5 тыс.т/сут составляет около 336,625 тыс.руб/сут [67].

В 2009 году применение противотурбулентной присадки на участке «Соседка – Никольское» магистрального нефтепродуктопровода «Куйбышев – Брянск» позволило поддержать производительность перекачки нефтепродукта при снижении давления до проведения ремонтных работ на обнаруженном дефектном участке [90].

Противотурбулентные присадки так же успешно применяются и на магистральных нефтепроводах. Так в 2001 году возникла необходимость увеличения пропускной способности магистрального нефтепровода «Узень – Атырау – Самара». Для решения данного вопроса была успешно применена присадка Liquid Power, позволившая добиться увеличения пропускной способности нефтепровода до 14,5 млн т в год [45]. К 2003 году необходимо было повысить производительность перекачки до 16,5 млн т в год, для чего использовалась присадка FLO XL в связи со значительным изменением состава нефтесмеси. Введение добавки FLO XL в концентрации 20 г/т на нефтеперекачивающей станции «Индер» и 5,2 г/т на линейной производственно-диспетчерской станции «Б. Чаган» для состава 87% западноказахстанской смеси

нефтей и 13% смеси легких нефтей позволило увеличить производительность перекачки до 16,8 млн т в год [82, 153].

В 2003 году в ОАО «АК «Транснефть» возникла необходимость увеличения пропускной способности Балтийской трубопроводной системы на участке НПС «Невская» – СМНП «Приморск». Применение присадки CDR-102 фирмы Copoco в концентрации 20 г/т позволило повысить производительность перекачки нефти на 17% [81].

За последние 10 лет проводились активные исследования применения противотурбулентных присадок и на промысловых трубопроводах [160]. Опытные промышленные транспортировки смеси нефтей Уренского и Усть-Тегусского месторождений на напорном нефтепроводе от центрального пункта сбора до узла учета нефти Кальчинского месторождения выявили максимальную эффективность противотурбулентных присадок при расходе 600 м³/ч. Увеличение пропускной способности нефтепровода на 17–31% в широком диапазоне температур перекачиваемой нефти достигалось при концентрации присадки от 20 до 50 г/т.

В 2011 году были успешно проведены испытания противотурбулентной присадки M-FLOWTREAT на межпромысловом нефтепроводе «ДНС-1» Восточно-Перевального месторождения – «ДНС-1» Кочевского месторождения. Увеличение пропускной способности составило 21,4% при снижении рабочего давления на 33,3% [136].

В 2012 году присадка M-FLOWTREAT успешно применялась на межпромысловом нефтепроводе СПН «Антиповка» - СПН «Южный Умет». При сохранении постоянного давления увеличение производительности перекачки нефти составило 61% [106].

В этот же период впервые прошли испытания противотурбулентной присадки на магистральном конденсатопроводе [127]. Компанией «Газпром переработка» было проведено опытно-промышленное испытание присадки M-FLOWTREAT на трубопроводе «Уренгой – Сургут». Ожидая увеличения объемов перекачки на данном участке, возникла необходимость повышения мощности головной перекачивающей станции. Применение противотурбулентной присадки с

концентрацией 10 г/т позволило увеличить производительность ГНПС на 25%. Также присадка M-FLOWTREAT успешно прошла испытания на конденсатопроводе «Юрхарское месторождение – Пуровский ЗПК» ООО «НОВАТЭК-ЮРХАРОВНЕФТЕГАЗ» длиной 388,6 км. Максимальная эффективность присадки 53,1% была достигнута при ее концентрации 30 г/т [87].

В каждом случае состав противотурбулентной присадки подбирается в зависимости от свойств и состава перекачиваемой углеводородной жидкости, однако действующей основой почти всех известных присадок являются полимеры и сополимеры высших α -олефинов. Однако присадки на этой основе подвержены деградации под действием сдвигового напряжения, а также они подвержены деструкции после прохождения центробежных насосов. Указанных недостатков лишены противотурбулентные присадки на основе диалканоата алюминия, являющимися поверхностно-активными веществами анионного типа, которые способны восстанавливаться. Однако они не нашли практического использования при перекачке сырой нефти из-за медленной скорости восстановления после прохождения насоса (сутки) [33].

Присадки, способные восстанавливать свою структуру, с 1980-х годов нашли свое применение в системах отопления и кондиционирования для циркуляционной перекачки воды. Применение противотурбулентной присадки для снижения гидродинамического сопротивления потока воды представлены в научных трудах [28, 40, 61]. Успехи в создании эффективных ПАВ для водных систем рециркуляции являются хорошей базой для разработки эффективных ПАВ для сырой нефти и нефтепродуктов. Такие агенты снижения сопротивления, обратимо восстанавливая структуру, могли бы без особых потерь проходить магистральные насосы и снижать гидродинамическое сопротивление на всем протяжении нефтепроводов. Однако транспортировка углеводородных жидкостей накладывает свои требования, в первую очередь по концентрации агента. Если для систем МОК концентрация ПАВ может составлять величину порядка 1000 ppm (0,1 % масс.) и это вполне оправданно для замкнутых систем, то для трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов такие концентрации слишком велики.

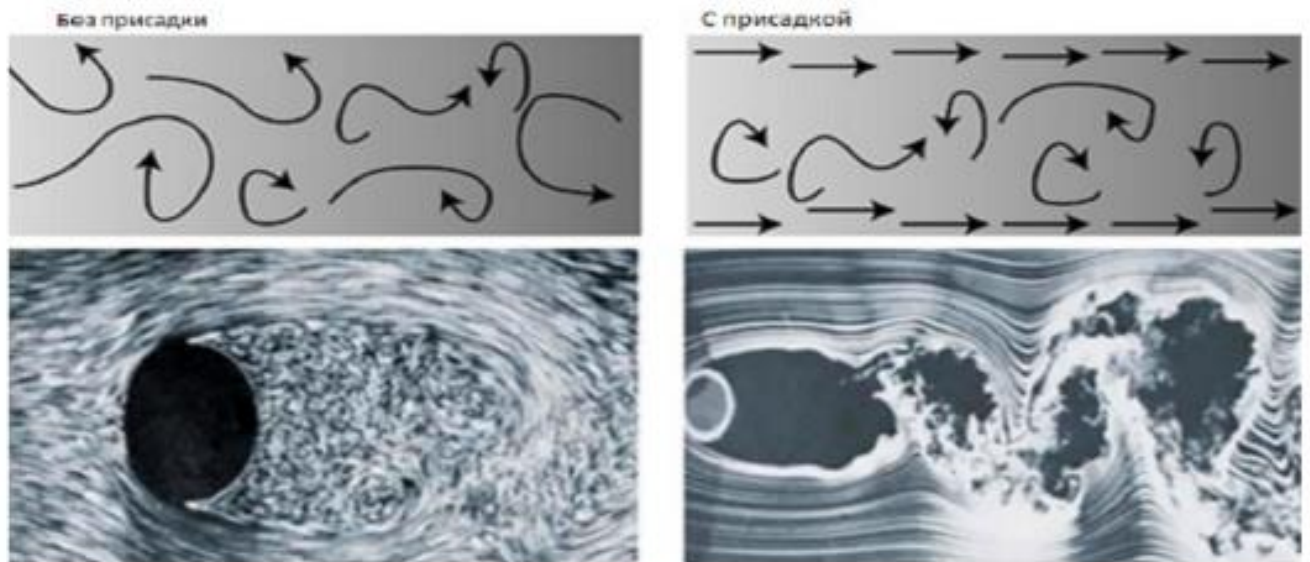


Рисунок 3.21 – Изменение структуры турбулентного потока при действии ПТП

В этом плане интерес представляют супрамолекулярные полимеры, которые занимают промежуточное положение между полимерами и ПАВ. Мономерные (структурные) звенья в них связаны более прочными водородными связями по сравнению с ПАВ. В то же время супрамолекулярные полимеры, как и ПАВ, способны к самосборке, т.е. к восстановлению активной наноструктуры после ее разрушения под действием сдвиговых напряжений. Из опубликованных материалов [18] следует, что супрамолекулярные полимеры эффективны при концентрации 200 ppm. Не исключено, что супрамолекулы в скором времени составят дополнительный класс эффективных агентов снижения сопротивления к уже имеющимся – волокнам, полимерам и ПАВ.

Снижение сопротивления в растворах полимеров является предметом обширных исследований как в водных, так и в углеводородных средах [59, 42, 35]. Различные типы, условия и вероятные механизмы начала снижения сопротивления приведены в работах [53, 195, 123]. Во многих работах по эффекту Томса сообщалось о существовании асимптоты максимального снижения сопротивления для разбавленных растворов полимеров. Обычно максимальное снижение сопротивления достигается при концентрации нескольких десятков или сотен ppm. Virk и сотр. [58] получили уравнение для асимптоты максимального снижения

сопротивления (MDRA), обобщая результаты для разных полимеров из различных литературных источников. Она имеет следующий вид:

$$C_f = 0,58 \cdot Re - 0,58, \quad (3.2)$$

где C_f – коэффициент трения Фаннинга,

$Re (= \rho U_m D / \mu)$ – число Рейнольдса,

$$Re = \frac{\rho U_m D}{\mu} \quad (3.3)$$

ρ – плотность раствора тела,

μ – динамическая вязкость растворителя,

U_m – средняя скорость,

D – внутренний диаметр трубопровода.

Это уравнение MDRA наиболее часто цитируется исследователями, и его называют асимптотой Вирка (Рисунок 3.22). Для большинства полимерных растворов кривые снижения сопротивления (как коэффициента сопротивления, так и средней скорости) располагаются в области, ограниченной прямой для ньютоновской жидкости и асимптотой Вирка. Следует, однако, отметить, что некоторые системы в отличие от полимерных растворов обладают величиной снижения сопротивления, которое выходит за пределы асимптоты Вирка [62]. Снижение сопротивления при фиксированной скорости увеличивается до тех пор, пока концентрация не достигнет определенной величины. Эта концентрация обычно называется концентрацией насыщения. Выше этой концентрации эффект уменьшается. Уменьшение снижения сопротивления после концентрации насыщения вызывается увеличением вязкости раствора вследствие соприкосновения набухших клубков макромолекул [123].

Обобщая рассмотренные материалы можно выявить следующие случаи применения противотурбулентных присадок при транспорте нефти, нефтепродуктов и газового конденсата [75]:

– увеличение производительности перекачки при неизменном перепаде давления на участке трубопровода;

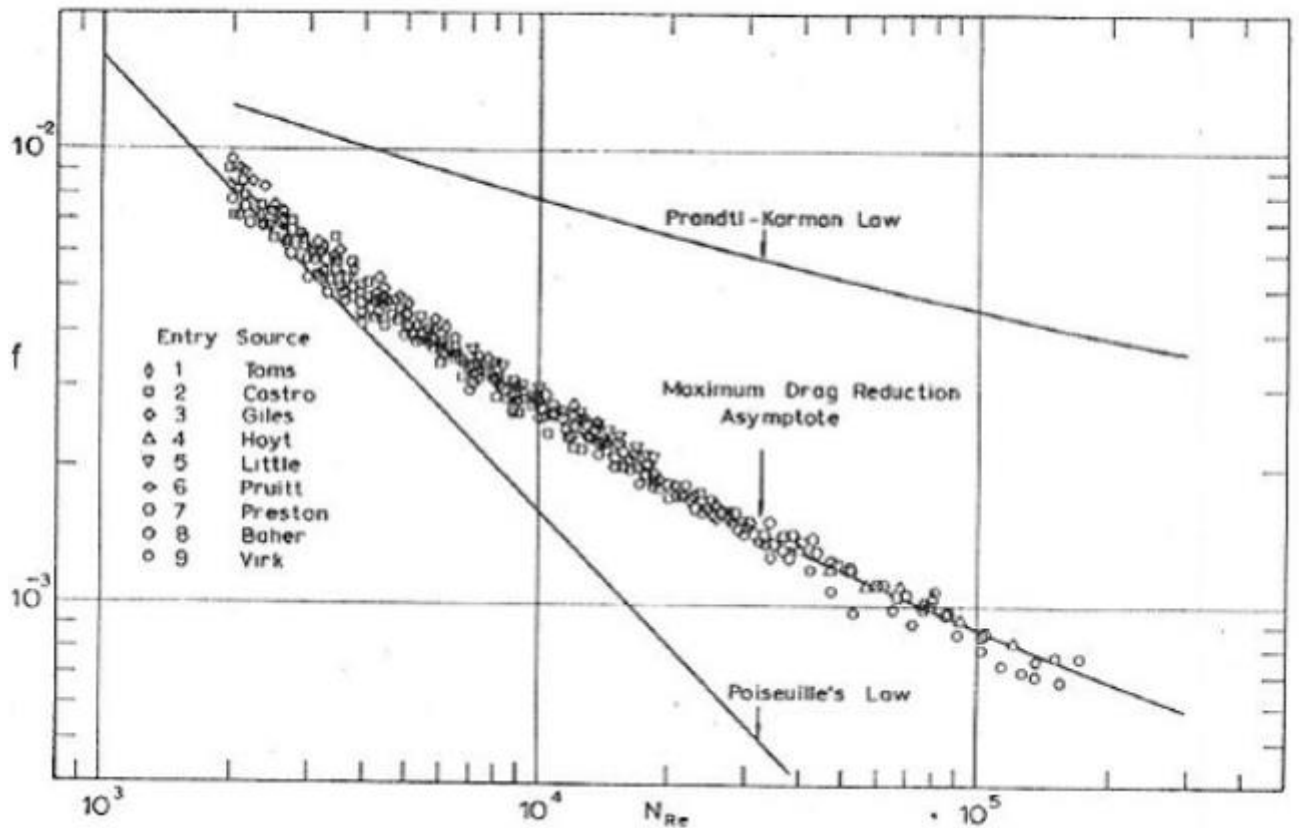


Рисунок 3.22 – Асимптота Вирка

- снижение рабочего давления при обеспечении постоянного расхода;
- использование для уменьшения протяженности лупингов [110];
- увеличение производительности лупинга при ремонте основного трубопровода;
- возможность проведения ремонтных работ, связанных со снижением давления в трубопроводе;
- увеличение загрузки трубопровода после простоя;
- сокращение времени погрузки и разгрузки танкеров [159];
- рост потребления продуктов в случае сезонной и рыночной неравномерности потребления;
- получение дополнительной прибыли от увеличения пропускной способности трубопровода;
- снижение энергозатрат, в том числе уменьшению нагрузки на электропривод нефтеперекачивающих агрегатов;

– сокращение объема образующейся смеси при последовательной перекачке нефтепродуктов.

В то же время по результатам многочисленных опытно-промышленных транспортировок продуктов с противотурбулентными присадками были выявлены сопутствующие положительные результаты: удаление асфальтосмолистых и парафиновых отложений, воды из зон её скопления, а также различных загрязнений (механические примеси, продукты коррозии) [106, 129].

Выводы по главе 3

Методы управления дисперсным состоянием перекачиваемой нефтяной среды при трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов зародилось благодаря развитию основных положений нефтехимии и последующему анализу группового состава нефтяных систем. Выделены основные группы высокомолекулярных соединений, воздействие на которых позволило изменять внутреннюю структуру перекачиваемой среды, а соответственно и свойства. Температурное воздействие привело к появлению метода перекачки с предварительной термообработкой, позволяющего благодаря наличию смол и асфальтенов в нефтяной среде оказать воздействие на структуру строения парафиновой решетки при снижении температуры, что снижало вязкость и температуру застывания. Искусственное введение высокомолекулярных соединений в нефтяную среду, действие которых похоже на действие смол и асфальтенов, привело к появлению ряда депрессорных присадок. Добавление высокомолекулярных присадок, меняющих структуру турбулентного потока, привело к появлению противотурбулентных присадок.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ ПАРТИЙ ДЛЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ПЕРЕКАЧКИ РАЗНОТИПНЫХ НЕФТЕЙ И ИХ СМЕСЕЙ ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ УЧАСТКУ МАГИСТРАЛЬНОГО НЕФТЕПРОВОДА

4.1 Методология управления свойствами перекачиваемой среды в разветвленной системе магистральных нефтепроводов

Согласно прогнозу научно-технологического развития отраслей топливно-энергетического комплекса России на период до 2035 года [142] одним из приоритетов в добыче нефти в долгосрочной перспективе может стать добыча тяжелой и вязкой нефти, ресурсы которой в нашей стране огромны. Они оцениваются в 7 млрд. т, и по этому показателю Россия занимает третье место в мире после Канады и Венесуэлы. Причем эти ресурсы находятся в районах с развитой инфраструктурой, созданной для добычи традиционной нефти (в европейской части страны, Западной Сибири и на Сахалине). В принципе, разработка таких месторождений является экономически более привлекательной и решаемой в сравнительно короткие сроки задачей, чем создание технологий безопасной добычи углеводородного сырья на шельфе арктических морей в условиях сложной ледовой обстановки или автоматизированных комплексов подводной (подледной) добычи с конкурентными экономическими показателями. Согласно тому же документу [142] для транспорта тяжелой и вязкой нефти наиболее перспективным методом является ее смешение с легкими сортами нефти. Уже не раз предлагались способы оптимального формирования грузопотоков нефтей с отличающимися реологическими свойствами для получения минимальных суммарных затрат на перекачку [167, 99, 169], иными словами, предлагались новые подходы компаундирования по показателям вязкости. Уже сейчас эти подходы начали реализовываться при приеме нефти Ярегского месторождения на НПС Ухта-1 магистрального нефтепровода «Ухта-Ярославль», где был построен узел смешения и вся необходимая для перекачки этой нефти

инфраструктура (резервуары с теплоизоляцией, пункты подогрева, насосная станция с винтовыми насосами и т.д.) [122]. Смешение нефти на НПС «Ухта-1» осуществляется по плотности и вязкости.

Рассматриваемые вопросы особенно актуальны в сегодняшних условиях, когда, начиная с 2010 годов, объем мировой добычи традиционной нефти практически остается на одном и том же уровне, а увеличивающийся спрос на нефть восполняется новыми конкурентоспособными источниками, называемыми сегодня общим термином – «нетрадиционная нефть».

На Рисунке 4.1 представлена география распространения технически извлекаемых запасов нетрадиционных нефтей в мире.

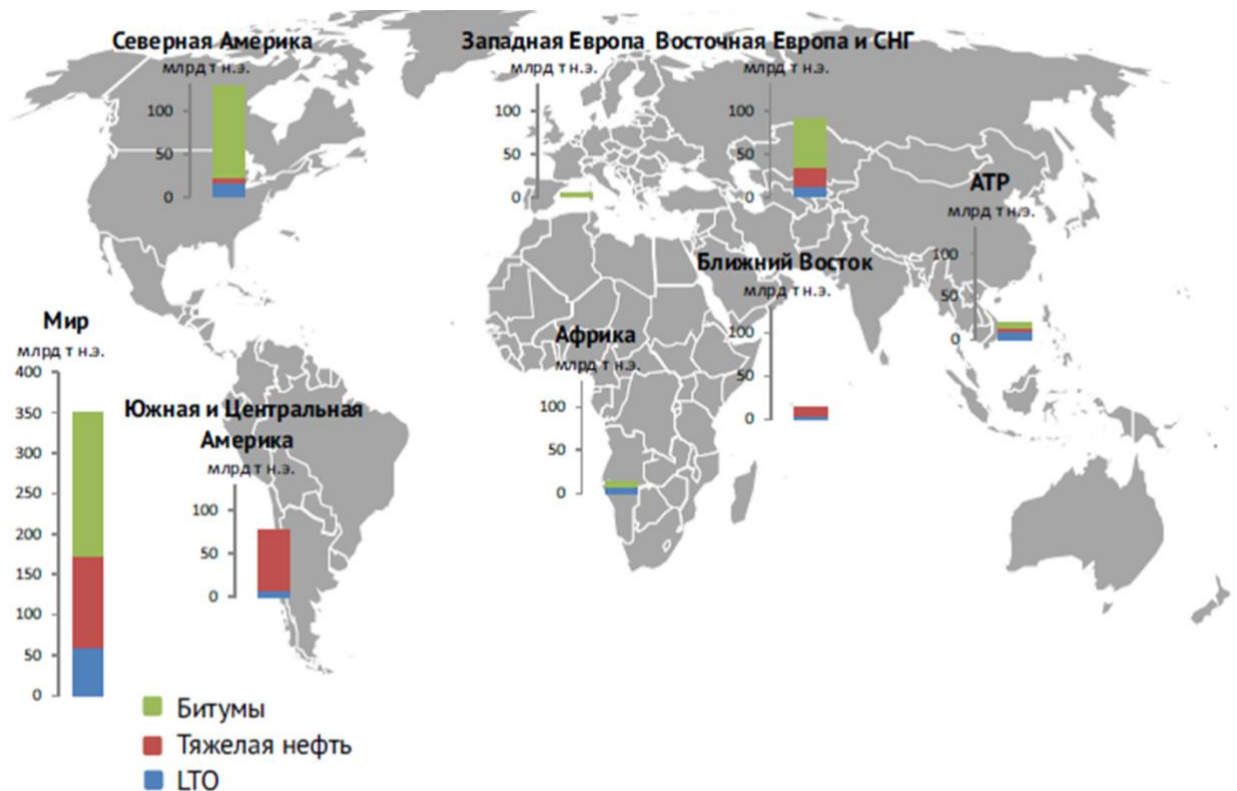


Рисунок 4.1 – География распространения технически извлекаемых запасов нетрадиционных нефтей

На Рисунке 4.2 представлено содержание ключевых фракций для отдельных сортов традиционных и нетрадиционных нефтей. На слайде слева и справа представлены новые сорта нефти, и как видно они имеют иные соотношения состава фракций. А это означает, что эти нефти характеризуются новым набором

свойств при их транспортировке по трубопроводам как отдельно, так и при их совместной перекачке в смеси с «традиционными» нефтями, а также и друг с другом.

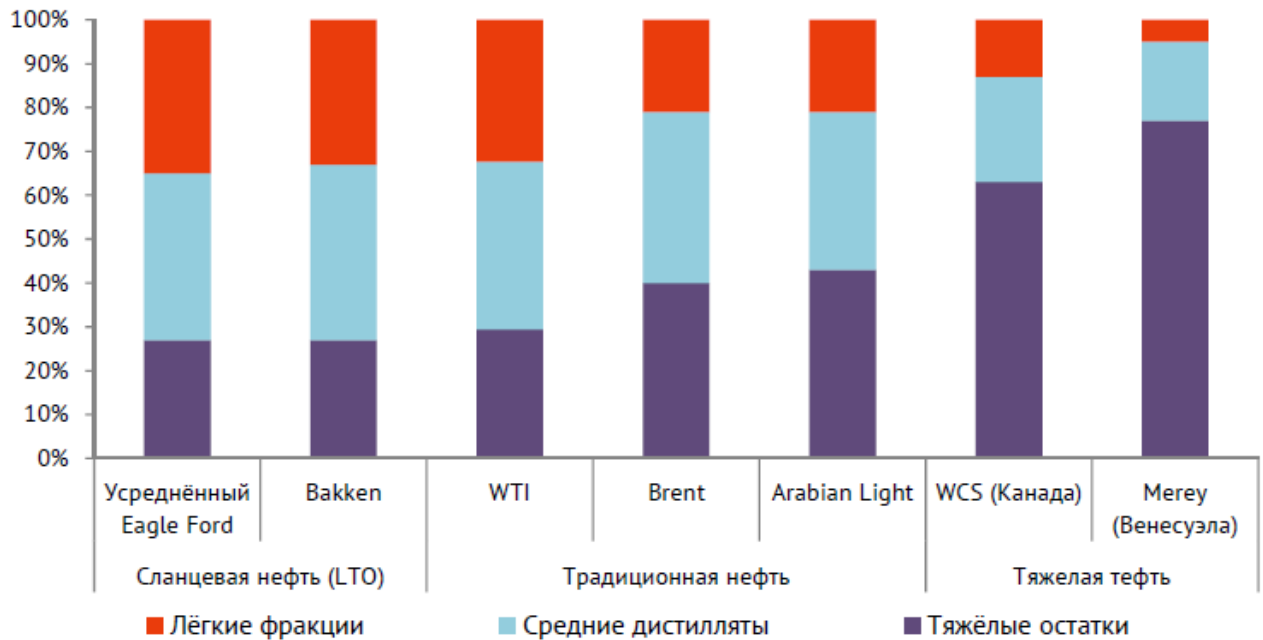


Рисунок 4.2 – Содержание ключевых фракций в отдельных видах традиционных и нетрадиционных нефтей



Рисунок 4.3 – Развитие знаний о внутренней структуре и строении нефтяных сред и их влияние на становление новых технологий их трубопроводного транспорта

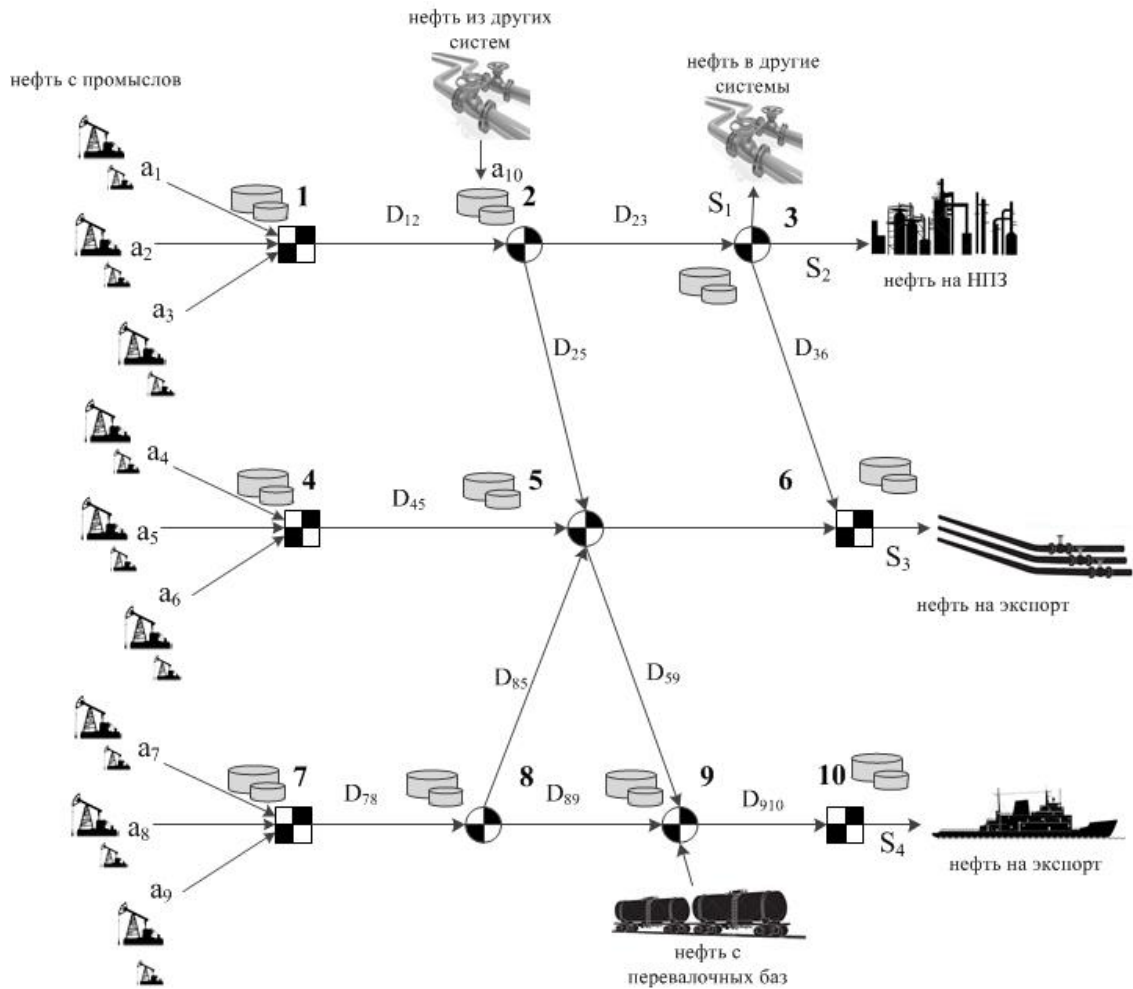


Рисунок 4.4 – Современная структура разветвленного нефтепровода

4.2 Формирование товарных партий из смесей разнотипных нефтей для их последовательной перекачки по трубопроводу

Большой интерес вызывает работа [112], где в альтернативу разбавлению и смешению нефтей с различной вязкостью было показано, что в ряде случаев бывает выгоднее или экономнее перекачивать нефти последовательно или формировать из них специальные партии смесей, которые также следует перекачивать последовательно. Для доказательства этого положения использовалось допущение о неизменности производительности перекачки. Однако изменение вязкости перекачиваемого продукта вызывает существенное изменение расхода для технологического участка магистрального нефтепровода [119, 183, 111]. При этом, стоит отметить, что даже если не выгодно перекачивать последовательно нефти

или их специально подобранные смеси с различающейся вязкостью в пределах одного технологического участка, то в рамках решения более общей задачи формирования грузопотоков нефти для системы магистральных нефтепроводов в целом, заявленных в работах [170, 163], вполне может сложиться ситуация, когда наиболее эффективна будет доставка вязких компонентов нефти без смешения на одном узле смешения, то есть ее перекачка отдельной партией на следующий по потоку узел смешения нефти и уже там производить ее разбавление маловязкими компонентами. Таким образом, будет осуществлена прямая доставка вязких компонентов на ту часть разветвленной системы магистральных нефтепроводов, которая менее чувствительна к повышению вязкости с точки зрения энергопотребления. Тем самым, для того, чтобы дополнить поставленную задачу формирования грузопотоков нефтей возможностью последовательной перекачкой вязких компонентов нефти, необходимо решить задачу оптимального выбора концентраций смешения специально подготовленных партий нефти для их последовательной перекачки в пределах одного технологического участка магистрального нефтепровода с учетом изменения расхода перекачки для каждой партии.

В [112] отмечается, что задача оптимизации состава смеси нефтей в партиях, сформированных для последовательной перекачки по технологическому участку нефтепровода, может иметь четыре возможных решения:

- формирование одной партии смеси нефтей в концентрациях, соответствующих доле поставки в плановом задании на перекачку;
- формирование двух отдельных «чистых» партий, полностью состоящих из нефти каждого поставщика (нефти не смешиваются);
- формирование двух партий, одна - путем подмешивания части менее вязкой нефти в партию более вязкой нефти, другая - из остатков менее вязкой нефти;
- подмешивание части более вязкой нефти в партию менее вязкой нефти с последующей перекачкой оставшейся более вязкой нефти в отдельной партии.

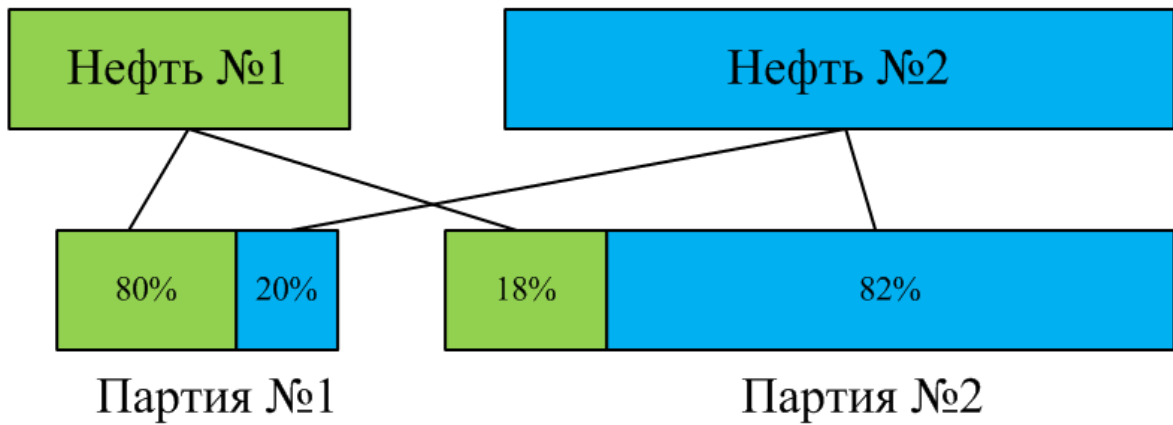


Рисунок 4.5 – Пример формирования партий нефти для перекачки по одному трубопроводу (общий вариант)

Считаем необходимым отметить, что следует рассмотреть и добавить более общий вариант смешения, когда подмешивается не только одна из исходных нефтей, а обе (Рисунок 4.5). Тем самым формируются две партии нефтей с отличающимися от исходных нефтей вязкостями. Все четыре случая, описанные выше, – по сути, являются частными случаями предложенного более общего варианта смешения. [176, 162]

Для удобства рассуждений, более вязкую нефть будем обозначать индексом 1, а менее вязкую – индексом 2. За концентрацию, определяющую состав смеси, примем массовое содержание в ней менее вязкой нефти. Таким образом, исходная нефть №1 имеет концентрацию 0, а нефть №2 – 1. Концентрация смеси, соответствующая доле поставки в плановом задании на перекачку, определяется по формуле:

$$x_{mix} = \frac{M_2}{M_1 + M_2}, \quad (4.1)$$

где M_1 , M_2 – исходные массы более вязкой и менее вязкой нефтей соответственно, которые необходимо перекачать по технологическому участку согласно плановому заданию за фиксированный период времени.

Тогда баланс масс при перекачке нефти от двух поставщиков [112] следует дополнить следующим образом:

$$\sum M = M_1 + M_2 = (M_1 + \Delta M_2 - \Delta M_1) + (M_2 + \Delta M_1 - \Delta M_2), \quad (4.2)$$

где $\Delta M_1, \Delta M_2$ – часть массы более вязкой и менее вязкой нефти соответственно, необходимые для разбавления исходных нефтей и формирования новых партий смесей для их последовательной перекачки по технологическому участку магистрального нефтепровода;

$(M_1 + \Delta M_2 - \Delta M_1)$ – масса новой сформированной партии №1;

$(M_2 + \Delta M_1 - \Delta M_2)$ – масса новой сформированной партии №2.

Концентрации новых сформированных партий №1 и №2 соответственно:

$$x_1 = \frac{\Delta M_2}{M_1 + \Delta M_2 - \Delta M_1}, \quad (4.3)$$

$$x_2 = \frac{M_2 - \Delta M_2}{M_2 + \Delta M_1 - \Delta M_2}. \quad (4.4)$$

Оптимизационная задача заключается в нахождении таких концентраций смешения новых сформированных партий нефтей x_1 и x_2 , при последовательной перекачке которых по одному технологическому участку магистрального нефтепровода их суммарное энергопотребление на перекачку будет наименьшим.

4.3 Влияние состава партии, сформированной из отличающихся по вязкости нефтей на энергопотребление при ее перекачке

Энергопотребление насосных агрегатов, работающих по схеме из насоса в насос, необходимых для перекачки нефти массой M определяется по формуле [112, 119, 183, 111]:

$$E = \sum_{i=1}^n N_i \tau = \sum_{i=1}^n \rho g \frac{H_i Q}{\eta_i} \tau = \sum_{i=1}^n \rho g \frac{H_i V}{\eta_i} = gM \sum_{i=1}^n \frac{H_i}{\eta_i}, \quad (4.5)$$

где Q – установившийся расход нефти на технологическом участке магистрального нефтепровода;

N_i, H_i, η_i – потребляемая мощность, напор и КПД i -го насосного агрегата для расхода Q ;

τ – время перекачки;

ρ – плотность перекачиваемой нефти;

n – количество работающих насосных агрегатов.

Изменение вязкости перекачиваемого продукта напрямую влияет на расход перекачки. Установившейся расход нефти на технологическом участке магистрального нефтепровода должен определяться из уравнения баланса напоров [119, 183, 111], развиваемых насосными агрегатами, и напора, потребляемого нефтепроводом, который можно определить по известной формуле Лейбензона [112, 119, 183, 111]:

$$\sum_{i=1}^n H_i = \sum_{i=1}^n (a_i - b_i Q^2) = \beta \frac{Q^{2-m} \nu^m}{D^{5-m}} L, \quad (4.6)$$

где β, m – коэффициенты уравнения Лейбензона [111], зависящие от соответствующей зоны турбулентного течения;

ν – кинематическая вязкость перекачиваемого продукта;

D – внутренний диаметр трубопровода;

L – эквивалентная (расчетная) длина технологического участка;

a_i, b_i – аппроксимационные коэффициенты напорной характеристики i -го центробежного насоса.

Уравнение (4.6) определяет зависимость изменения расхода на технологическом участке магистрального нефтепровода от вязкости перекачиваемой партии нефти. Для расчета энергопотребления по формуле (5), зависимость КПД насосного агрегата представляется формулой [111]:

$$\eta_i = c_i Q + d_i Q^2 + e_i Q^3, \quad (4.7)$$

c_i, d_i, e_i – аппроксимационные коэффициенты из характеристики i -го центробежного насоса;

Таким образом, определив расход Q из уравнения (4.6) в зависимости от изменения вязкости партии нефти, рассчитать энергию, необходимую для перекачки массы M следует по формуле

$$E = gM \sum_{i=1}^n \frac{(a_i - b_i Q^2)}{c_i Q + d_i Q^2 + e_i Q^3} = gMH_\eta. \quad (4.8)$$

$H_\eta = f(Q)$ – приведенная на единицу веса перекачиваемой жидкости необходимая для перекачки с расходом Q энергия:

$$H_\eta = \sum_{i=1}^n \frac{(a_i - b_i Q^2)}{c_i Q + d_i Q^2 + e_i Q^3}. \quad (4.9)$$

Влияние концентрации смешения на вязкость смеси достаточно хорошо аппрокимируется формулой [10-15]:

$$Lg(Lg(v + c)) = x \cdot Lg(Lg(v_1 + c)) + (1 - x) \cdot Lg(Lg(v_2 + c)), \quad (4.10)$$

x – концентрация нефти в смеси.

Следует отметить, по результатам предыдущих исследований [164, 168, 166, 165], вязкость смеси не аддитивна и имеет разную кривизну в зависимости от концентрации смешения исходных нефтей. Для оценки кривизны зависимости вязкости бинарной смеси можно по следующей формуле

$$Y = 2 \cdot \frac{(v_{1/2} - v_2)}{v_1 - v_2}. \quad (4.11)$$

Чем ближе значение Y к единице, тем более проявляется линейная аддитивность вязкости смеси.

4.4 Постановка оптимизационной задачи и ее решение

Для дальнейшего анализа суммарного энергопотребления при перекачке специально сформированных двух партий нефти потребуется величина, которую мы назвали долей массового дисбаланса:

$$Dis = \frac{\Delta M_2 - \Delta M_1}{M_1 + M_2}. \quad (4.12)$$

Учитывая формулы (3)-(4) получим:

$$Dis = \frac{x_1(x_2 - x_{mix}) - (1 - x_2)(x_{mix} - x_1)}{x_2 - x_1} = x_{mix} + \frac{x_1 - x_{mix}}{x_2 - x_1}. \quad (4.13)$$

По сути, доля массового дисбаланса показывает, на сколько мы искусственно путем подмешивания исходных нефтей смещаем соотношение масс планируемых к перекачке специально сформированных партий нефти. [176, 162]

Величину разности концентрации смеси, соответствующей доле поставки в плановом задании на перекачку и доли массового дисбаланса следует назвать смещенной массовой долей партии №2 относительно всей массы исходных нефтей.

$$x'_{mix} = x_{mix} - Dis = \frac{x_{mix} - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{(M_2 + \Delta M_1 - \Delta M_2)}{M_1 + M_2}. \quad (4.14)$$

При планировании перекачки партиями необходимо учесть обстоятельство, что изменения расходов партий относительно расхода перекачки в единой смеси влияют на время выполнения планового задания. Необходимо ограничиться поиском таких концентраций смешения для новых сформированных партий нефти, реализация последовательной перекачки которых укладывается временем исполнения планового задания:

$$\frac{M_1 + \Delta M_2 - \Delta M_1}{\rho_1 Q_1} + \frac{M_2 + \Delta M_1 - \Delta M_2}{\rho_2 Q_2} \leq \tau_{run} \leq \frac{M_1 + M_2}{\rho_{mix} Q_{mix}} \cdot k, \quad (4.15)$$

где ρ_1, ρ_2 – плотность сформированных партий №1 и №2 соответственно.

ρ_{mix} – плотность смеси, концентрация которой соответствует доле поставки в плановом задании на перекачку;

Q_1, Q_2 – установившиеся расходы для перекачки сформированных партий №1 и №2 соответственно;

Q_{mix} – установившийся расход при перекачке смеси, концентрация которой соответствует доле поставки в плановом задании на перекачку;

k – коэффициент запаса времени исполнения планового задания относительно перекачки исходных нефтей в единой смеси (больше единицы).

Из (4.15), получаем следующие условия ограничений поиска оптимальных концентраций:

$$x'_{mix} = \frac{x_{mix} - x_1}{x_2 - x_1} \leq \frac{\frac{\rho_{mix} Q_{mix}}{\rho_1 Q_1} - k}{\frac{\rho_{mix} Q_{mix}}{\rho_1 Q_1} - \frac{\rho_{mix} Q_{mix}}{\rho_2 Q_2}}. \quad (4.16)$$

Для оценки суммарного энергопотребления для перекачки двух партий нефти воспользуемся эквивалентной приведенной на единицу веса перекачиваемой жидкости необходимой энергии для перекачки всех партий нефти $H'_{mix}{}^\eta$, которую можно найти из следующего соотношения:

$$\begin{aligned} gM_1 H_1^\eta + gM_2 H_2^\eta + g\Delta M_1 (H_2^\eta - H_1^\eta) + g\Delta M_2 (H_1^\eta - H_2^\eta) = \\ = H'_{mix}{}^\eta (M_1 + M_2). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Учитывая (4.13), получаем:

$$H'_{mix}{}^\eta = H_1^\eta x'_{mix} + H_2^\eta (1 - x'_{mix}) = H_1^\eta \frac{x_{mix} - x_1}{x_2 - x_1} + H_2^\eta \left(1 - \frac{x_{mix} - x_1}{x_2 - x_1}\right). \quad (4.18)$$

Таким образом, задача оптимизации сводится к решению следующей оптимизационной задачи:

$$H'_{mix}{}^\eta = f(x_1, x_2) \rightarrow \min. \quad (4.19)$$

Поскольку формула линейно аддитивна относительно x'_{mix} , а эта величина по формуле (4.14) есть, по сути, доля смещения концентрации выбранной партии №1 x_1 относительно x_{mix} , от всего диапазона $(x_2 - x_1)$, то получается из соображения геометрии, следующее. Точка на прямой линии, соединяющие значения H_1^η и H_2^η , соответствующие x_1 и x_2 для зависимости $H_\eta = f(x)$, определяемой формулам (4.6), (4.9) и (4.10), которая находится над значением x_{mix} и будет соответствовать $H'_{mix}{}^\eta$. На Рисунке 4.6 проиллюстрирован пример нахождения $H'_{mix}{}^\eta$. [176, 162]

По Рисунку 4.6 становится очевидным, что решение задачи поиска оптимальных концентраций смешения специально сформированных партий нефти зависит от выпуклости или вогнутости зависимости $H_\eta = f(x)$. [176, 162]

При фиксированных параметрах технологического участка магистрального нефтепровода и характеристиках насосного оборудования, а также известных значениях вязкости исходных смесей, вид функции $H_\eta = f(x)$ зависит от параметра Y . [176, 162]

Вид функции $H_\eta = f(x)$, определяемой формулам (4.6), (4.9) и (4.10), в зависимости от параметра Y представлен на Рисунке 4.7. [176, 162]

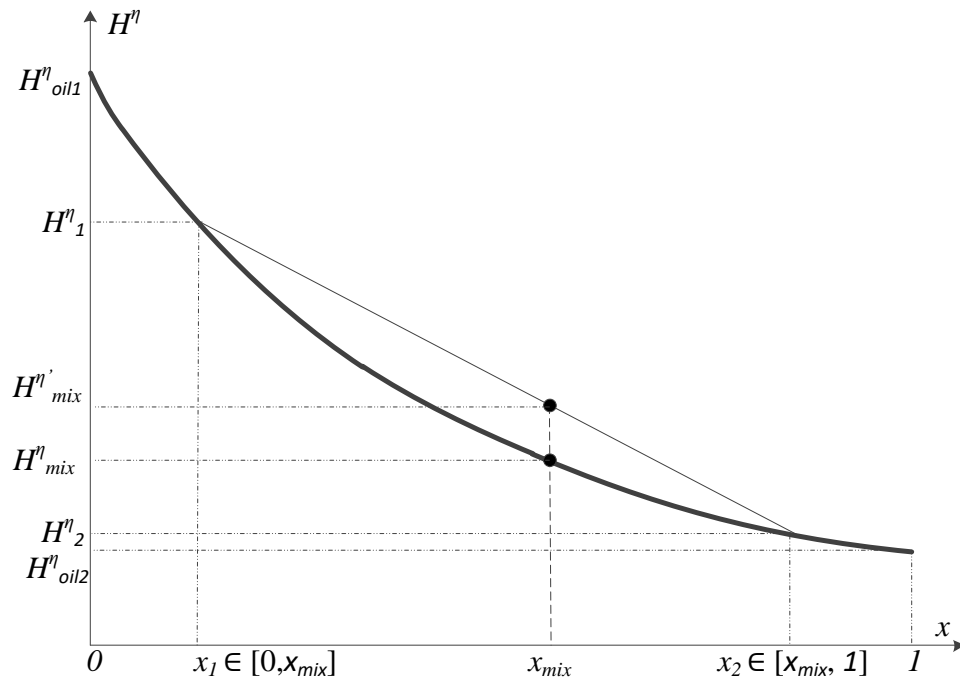


Рисунок 4.6 – Метод нахождения эквивалентной приведенной энергии для перекачки нефтей партиями [176, 162]

Функция $H_\eta = f(x)$ при приближении к линейной зависимости имеет два перегиба. В остальных случаях – функция либо вогнута ($Y \ll 1$), либо выпукла ($Y \approx 1$). Поскольку отклонение энергопотребления для случая с двумя перегибами от линейной зависимости мало, этим можно пренебречь, так как эффект выбора мероприятий по оптимальному смешению будет мал. Возможно, эти перегибы вызваны эмпирическими функциями (4.6) и (4.10) и в реальности не имеют места. Однако, если все-таки чисто математически найти решение для этого случая, то выгоднее всего формировать для этого случая две партии: одну оставить нетронутой маловязкую нефть №2, а другую более вязкую нефть №1 разбавить до

концентрации близкой к 0,25. Но, эффект, если он и есть, как отмечалось, будет небольшим. [176, 162]

В остальных случаях, ответ выше поставленной задачи сводится либо к перекачке нефтей в единой смеси, либо к перекачке в отдельных «чистых» партиях, то есть, не производя операций по подмешиванию. [176, 162]

Таким образом, необходим критерий, по которому можно определить, каким обзозом энергоэффективнее вести перекачку: последовательно, или в единой смеси.

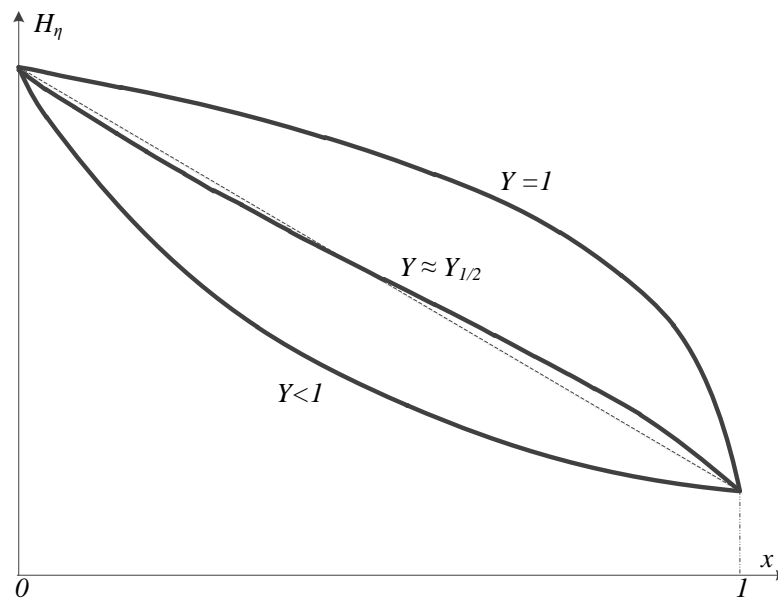


Рисунок 4.7 – Зависимость функции $H_\eta = f(x)$ от Y

Критерий $Y_{1/2}$ можно определить, решив уравнение, при котором смесь 1:1, дает следующее значение $H_\eta(0,5)$ по уравнениям (4.6), (4.9) и (4.10).

$$H_\eta(0,5) = \frac{H_{oil1}^\eta + H_{oil2}^\eta}{2}. \quad (4.20)$$

Для того, чтобы решить выше поставленную задачу нужно [176, 162]:

1) произвести замеры вязкости исходных нефти и вязкость смеси с соотношением смешения 1:1 ($x = 0,5$). Рассчитать значение $Y_{1/2}$

2) Рассчитать по измеренным значениям вязкости исходных нефтей и параметрам технологического участка с установленным насосным оборудованием, величины H_{oil1}^η , H_{oil2}^η и $H_\eta(0,5)$

3) Определить критерий $Y_{1/2}$ (штрих) и сравнить с $Y_{1/2}$. Если $Y_{1/2}$ (штрих) больше $Y_{1/2}$, то выгоднее перекачивать в единой смеси. Если $Y_{1/2}$ (штрих) меньше, то перекачивать выгодно в разных партиях. Если значения критериев близки, то энергопотребление при перекачке в единой смеси или последовательно будет приблизительно одинаковой.

4) В случае выбора последовательной перекачки, необходимо проверить ограничения (4.16). Если таковое имеется, то необходимо выбрать вариант подмешивания более вязкой нефти до тех пор, пока не выполнится условие плановой перекачки в заданной время.

Для проверки достоверности изложенных теоретических обоснований были проведены численные расчеты определения функции H от x_1 и x_2 для различных насосов марки НМ, характеристики которых представлены в [183]. Результаты расчетов совпали с теоретическими рассуждениями выше. Примеры расчета представлены на Рисунках 4.8-4.10.

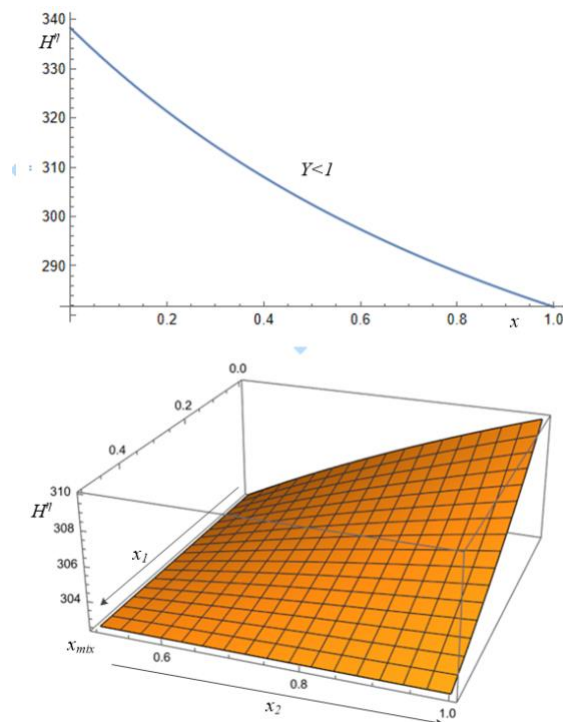


Рисунок 4.8 – Пример численного решения для всего диапазона при $Y \ll 1$

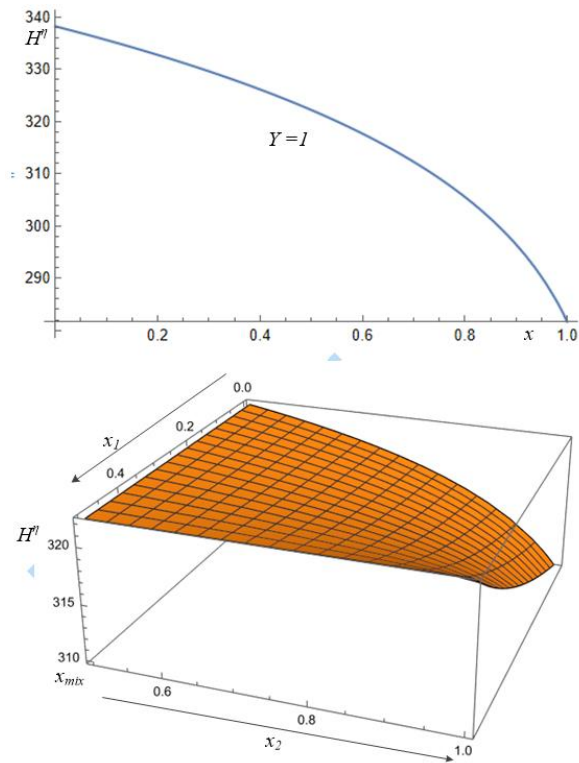


Рисунок 4.9 – Пример численного решения для всего диапазона при $Y \approx 1$

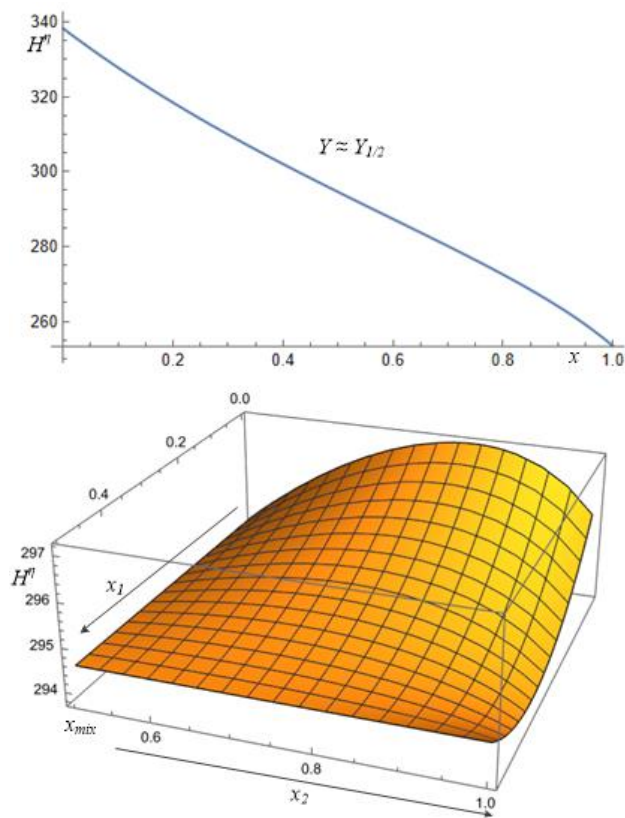


Рисунок 4.10 – Пример численного решения для всего диапазона при $Y \approx Y_{1/2}$

Выводы по главе 4

Решение поставленной задачи, основано на допущении, что режимы перекачки в течение исполнения планового задания не меняются. Однако полученные выводы никак не противоречат и при изменяющихся режимах перекачки. Просто необходимо соблюдать рекомендацию, если в случае последовательной перекачки при сниженных режимах необходимо перекачивать маловязкую нефть, при повышенных режимах – высоковязкую. Также не рассматривалась техническая возможность резервуарного парка накапливать определенные партии.

Однако считаем, что доля дополнительных энергозатрат, вызванных переключениями перекачкой между партиями мала по сравнению с общими энергозатратами, и даже относительно частые переключения в случае малого объема резервуарного парка не должны сказаться на результате выбора стратегии перекачки.

Исходя из полученных уравнений, формирование третьей и более партий для исходных двух нефтей всегда будет нецелесообразно. Однако, при формировании смесей не из двух, а трех и более исходных нефтей, ответ не очевиден и требуют дополнительного изучения.

1. Теоретически было доказано, что решение задачи оптимальной перекачки партий нефтей с различающейся вязкостью сводится к выбору либо перекачки в единой смеси, либо отдельными чистыми партиями в зависимости от предложенного критерия.

2. Предложен критерий, по которому можно определить целесообразность последовательной перекачки специально сформированных партий нефтей с различной вязкостью. Для этого необходимо провести лабораторные замеры вязкости исходных нефти и смеси с соотношением смешения 1:1.

Полученным решением выше поставленной задачи планируется дополнить более общую оптимизационную задачу распределения грузопотоков нефтей с различающейся вязкостью с наименьшим суммарным энергопотреблением [170].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации сформирован новый исторический взгляд на появление в различные периоды тех или иных методов «специальной перекачки» как отражение развития способов управления свойствами, дисперсным состоянием нефтяных сред и способов адаптации «традиционного способа перекачки жидкости по трубопроводу с помощью насосов» к стабилизации этого состояния по всей длине трубопровода.

1 Первоначальное представление о нефти и нефтепродуктах в качестве единой сплошной среды, свойства которого зависят только от внешних факторов обусловило появление технологии горячей перекачки в 1879 году. Подогрев перекачиваемой среды с помощью отработанного пара поршневых насосов того времени позволял транспортировать высоковязкие нефтяные среды и существенно уменьшить затраты на транспортировку.

2 Развитие представлений о нефтяной среде в качестве молекулярного раствора различных жидкостей с различающимися свойствами позволило сформировать соответствующие теории совместной и последовательной перекачки разнородных нефтей и нефтепродуктов по одному трубопроводу. Качественная теоретическая проработка позволила внедрять начиная с 1930-х годов последовательную перекачку нефтепродуктов, перекачку высоковязких нефтей с разбавителями и водой.

3 Становление представлений о нефтяной среде в качестве дисперсной системы позволило разработать технологии управления ее дисперсным состоянием. Начиная с 1960-х годов в промышленных масштабах появляются технологии воздействия на дисперсную фазу – термообработка, воздействие депрессорными (1970-е годы) и противотурбулентными присадками (1980-е годы).

4 Предложена методология энергоэффективного управления свойствами перекачиваемой среды в разветвленной системе магистральных трубопроводов за счет формирования товарных партий из смесей различающихся по свойствам нефтей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aisinman S. Löslichkeit der Mineralöle in Alkohol // Dingler's polytechnisches Journal.– 1895.– V.297, №II.– P.44.
2. Arrenius S. A. Ueber die Dissociation der im Wasser gelösten Stoffe // Z. phys. Chem.– 1887.– №1. – Pp.631-648.
3. Patent USA №685902. Treatment and conveyance of mineral oils / Bell A. F. L. // Опубли. 05.11.1901
4. Bencic B. Mogucnost odabiranja najekonomичnijeg depresanta stinista nafte sa stanovosta korisniha / B. Bencic, B. Deltin, J Domes, Z. Singer // SFRJ, «Nafta».– 1976, No. 12. – P. 653–663.
5. Bowie C. P. Pumping California crude oil // Engineering News. – 1915. – №2.
6. Brod M., Deane B.C., Rossi F. Field experience with the use of Additives in the Pipeline Transportation of Waxy Crudes // Journal of the Institute of Petroleum.– 1971.– V.57, №554.– Pp.110-116.
7. Burger E.D., Munk W.R., Wahl H.A. Flow increase in the Trans Alaska Pipeline through use of a polymeric drag reducing additive // Journal of Petroleum Technology.– 1982.– V.34, №2.– Pp.377-386.
8. California petroleum / Scientific American Supplement.– 1887.– №610.
9. Crozier H.W. Oil pipe line transmission // Journal of Electricity.– 1920.– №1.– Pp.24-27.
10. Patent Deutsches №124980. Verfahren zur Abscheiden der in Mineralölen Petroleumrückständen u. dgl. enthaltenen harzigen Bestandtheile / Daeschner C. // 1900.
11. Danforth R.S. Oil flow viscosity and heat transfer.– 1923.
12. Davis G.H.B., Blackwood A.J. Improved Paraffin-Base Lubricating Oils. Industrial and engineering chemistry.– 1931.– V.23, №12.– Pp.1452-1458.
13. Patent USA №1815022. Hydrocarbon oil and process for manufacturing the same / Davis G.H.B. // Опубли. 1931.
14. Patent Deutsches №173616. Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen und Mineralölrückständen enthaltenen asphalt und harzartigen stoffe / Diamand B. // 1906.

15. Patent Deutsches №176468 Verfahren zur Abscheidung der in Mineralölen, Mineralölrückständen u dgl. enthaltenen harz-und asphaltartigen Körper / Diamand B. // 1908.
16. Dunstan. Journ. of the Institution of Petroleum Techn., 1922, 30
17. Early Pipe-Line Batching / Oil and Gas Journal. –1947. – V.46, №20.
18. Edvaldo Sabadini et al. Edvaldo Sabadini Bis-Urea-Based Supramolecular Polymer: The First Self-Assembled Drag Reducer for Hydrocarbon Solvents // Langmuir.– 2010.– V.26, №3.– Pp.1482-1486.
19. Engineering News // A Journal or Civil, Mechanical, Mining and Electrical Engineering.– 1906.–V.LV, №23.– Pp.640-641.
20. Equador advances key petroleum project // Oil and Gas J.– 1996.– V.94, №10.– P.47.
21. Forrest F., Grierson G. A. Friction losses in cast iron pipe carrying paper stock // Paper Trade Journal.– 1931.– V.92, №22.– Pp.39-41.
22. Four crudes through gasoline line without mixing / The oil weekly.– 1930.– V.59, №7.
23. Patent Deutsches №185690. Verfahren zur Herstellung von in Benzin löslichen Schmierölen / Holde D. // 1907.
24. Holde D. Bericht über vergleichende Schmieröluntersuchungen ausgeführt in den Jahren 1889–1894.– Mitteil aus d. Materialprüfungsamt, 1895.– 253 p.
25. Holde D. Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe.– Deutschland: Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg, 1918.– 51 p.
26. Holde D. Zur Bestimmung freier Fettsäuren in Fetten bei Gegenwart von Erdalkali - und Alkalisifen // Chem. Ztg.– 1911.– V.24.– Pp.1945-1948.
27. Hoyt J. W. Drag reduction // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.– 1986.– V.5.– Pp.129-151.
28. Kendall J., Monroe K. P. J. The viscosity of liquids. III. Ideal solutions of solids in liquids // Journal of the American Chemical Society.– 1917.– V.39, №9.– Pp.1802-1806.

29. Koetschau R. Kieselsäure-Gel als Adsorptionsmittel unter besonderer Berücksichtigung der Petroleumraffination. 2. Verwendung als technisches Adsorptionsmittel (Silica gel as an adsorption agent, particularly in the refining of petroleum) // Chem. Z.– 1924.– V.48.– Pp.518-521.

30. Patent Deutsches №191839 Verfahren zur Abscheidung von Asphalt und asphaltartigen Stoffen aus Mineralölen und Mineralölrückständen / Koettnitz C. // 1907.

31. Lamb M.J., Simpson W.C. Pipeline transportation of waxladen crude oil as water suspension // Sixth WPC.– 1963.– Section VII, Paper 13.

32. Lee K.C., Zakin J.L. Drag reduction in hydrocarbon aluminium soap polymer systems // Proc. of the 72nd National Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, Symposium on Drag Reduction in Polymer Solutions.– St. Louis, 1973.– V.69.– Pp.45-51.

33. Lefewr P. La pollution dans le transport par pipe line des produits du petrole // Third world Petroleum Congress, the Hague, 1951.

34. Little R.C., Hansen R.J., Hunston D.L. et al. The drag reduction phenomenon. Observed characteristics, improved agents, proposed mechanisms // Ind. and Eng. Chem. Fundam.– 1975.– V.14, №4.– Pp.283-296.

35. Marcusson J Zur Kenntnis der Huminsäuren // Zeitschrift für Angewandte Chemie.– 1918.– Bd.11.– Pp.337-240.

36. Marcusson J. Bohröle und ihre Untersuchung // Zt. ang. Ch.– 1917.– V.30.– Pp.288-292.

37. Marcusson J. Die quantitative Bestimmung von Naturasphalt neben Kunstasphalt (Steinkohlenteerpeeh) // Zt. ang. Ch. – 1916. –Vol. 55. – P. 357-358.

38. Marcusson J. Die Zusammensetzung des Melens // European Journal of Inorganic Chemistry.– 1914.– V.57.– Pp.633-635.

39. Morgan S. E., McCormick C. L. Macromolecular drag reduction. A review of predictive theories and the effects of polymer structure // Prog. Polym. Sci.– 1990.– V.15, №3.– Pp.507-549.

40. Mysels K.J. Early experiences with viscous drag reduction // AIChE Chemical Engineering Progress Symposium Series III.– 1971– V.67.– Pp.45-49.

41. Nadolink R.H., Haigh W.W. Bibliography on skin friction reduction with polymers and other boundary-layer additives // *Applied Mechanics Reviews.*– 1995.– V.48, №7.– Pp.351-460.
42. Ostwald W. Ueber die rechnerische Darstellung des Strukturgebietes der Viskosität // *Kolloid-Z.*– 1929.– V.38.– Pp.261-280.
43. Ostwald W. Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. IV // *Kolloid-Z.*– 1925.– V.36.– Pp.248-250.
44. Pirogov A.A., Sayakhov B.K., Latifov K. Anti-turbulent additive gave results // *Oil & Gas of Kazakhstan.*– 2002.– V.2.– Pp.56-63.
45. Pric R.C. Flow Improvers for Waxy Crudes // *Journal of the Institute of Petroleum.*– 1971.– V.57, №554.– Pp.106-109.
46. Rather J.B., Anderson H.M. A proposed modification of the A.S.T.M. pour test applicable to those oils which give erratic results by the present method.– *Am. Soc. Testing Materials, Proc.*, 1924. – 553 p.
47. Richardson U. *The modern Asphalt Pavement.*– New York, 1905.
48. Riche A., Halphen G. Verfahren zur Unterscheidung von Erdölen verschiedener Herkunft und von Erdölrückständen. *Journ.– de Pharm: et de Chimie*, 1894.– 289 p.
49. Rose S.C., Marsden S.S. The flow of North Slope crude oil and its emulsions at low temperatures. – SPE Preprint 2996, 1970.
50. Savins J. G. Drag reductions characteristics of solutions of macromolecules in turbulent pipe flow // *Society of Petroleum Engineers Journal.*–1964.– V.4.– P.203.
51. Schwedoff T. Recherches expérimentales sur la cohésion des liquids // *J. Phys. Theor. Appl.*– 1889.– №8.– Pp.341-359.
52. Stuart J. T. On the finite amplitude oscillations in laminar liquid layers // *J. Fluid Mech.*– 1967.– V.29.– Pp.417-440.
53. Suman J.R. *Petroleum production methods.*– Houston: Gulf publishing company, 1921.– 558 p
54. TAPS reduced flow to reflect North Slope decline // *Oil and Gas J.*– 1996.– V.10, №24.– Pp.30-32.

55. Taylor G. The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe // *Proc. Roy. Soc.*— 1954.— V.A 223, №1155.— Pp.447-468.
56. Toms B. A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers // *Proceedings of the 1st Int. Congress on Rheology North Holland.*— 1949.— V.2.— Pp.135-141.
57. Virk P. S. An elastic sublayer model for drag reduction by dilute solutions of linear macromolecules // *The Journal of Fluid Mechanics.*— 1971.— V.45.— Pp.417-440.
58. Virk P. S. Drag reduction fundamentals // *AIChE Journal.*— 1975.— V.21, №4.— Pp.625-656.
59. Whiteshot C. A. *The Oil-Well Driller: A History of the World's Greatest Enterprise, the Oil Industry.*— 1905. — 895 p.
60. Yi Wang, , Bo Yu, Jacques L. Zakin, and Haifeng Shi. Review on Drag Reduction and Its Heat Transfer by Additives // *Advances in Mechanical Engineering.*— 2011.— V.2011, Article ID 478749, 17 p.
61. Zakin J.L., Myska J., Chara Z. New limiting drag reduction and velocity profile asymptotes for nonpolymeric additives systems // *AIChE Journal.*—1996.— V.42, №12.— Pp.3544-3546.
62. Zaloziiecki R. Über Paraffin im Erdöl // *Zeitschrift für Angewandte Chemie.*— 1888.— V.1— Pp.318-331.
63. Абрамзон Л. С. Повышение эффективности трубопроводного транспорта вязких и застывающих нефтей и нефтепродуктов: дисс. ... д. т. н.— Уфа, 1984. — 251 с.
64. Авнапов В.А., Семенов В.П., Куприянова И.П., Артыков Н., Ричко Л.А., Мяскова Н.А. Влияние добавки полиизобутилена на пропускную способность трубопроводов // *Нефтяное хозяйство.*— 1969.— №4.— С.53-54.
65. Альбом исполнительных типовых чертежей Московской Окружной железной дороги: 1903—1908 годы, том 1 / М.П.С., Управление по сооружению Московской окружной железной дороги, 1909.— 234 с.
66. Ахмадуллин К.Р., Хажиев Р.Х., Матчин В.К., Галеев И.М. Использование противотурбулентной присадки при транспортировке дизельного топлива по

МНПП «Уфа – Западное направление» // Транспорт и хранение нефтепродуктов.– 2006.– №4.– С.3-7.

67. Барабанщикова Т.А., Токаренко А.В., Ташбулатов Р.Р. Влияние массовой кристаллизации парафинов на вязкостно-температурные параметры нефтей и их смесей // Материалы 73-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа : УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2022. – С. 222-223.

68. Барабанщикова Т.А., Токаренко А.В. О вязкостно-температурной зависимости различных видов нефтей при их смешении // Очное выступление в I Всероссийской научной конференции «Транспорт и хранение углеводородов – 2022». – Санкт-Петербург, 2022.

69. Беккер Л.М., Конради В.В, Коротков В.П., Туманян Б.П., Челинцев С.Н. Применение депрессорной присадки при трубопроводном транспорте смесей высокозастиывающих нефтей северных месторождений Тимано-Печорской нефтегазовой провинции // Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов.– 1994.– №11.– С.11-12.

70. Белоусов Ю.П., Сухова И.И., Коваль Л.Б., Гареев М.М. Полимерные присадки для снижения гидродинамического сопротивления нефти // Нефтяное хозяйство.– 1991.– №5.– С.36-37.

71. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей.– М -Л.: Химия., 1966.– 535 с.

72. Вортингтон: насосы, компрессоры, водомеры. Компания паровых насосов Вортингтон.– 1904. – 48 с.

73. Гареев М.М., Несын Г.В., Манжай В.Н. Результаты ввода в поток присадки для снижения гидравлического сопротивления // Нефтяное хозяйство.– 1992.– №10.– С.30-31.

74. Гатиятов А.И., Муратова В.И. Области применения противотурбулентных присадок // Матер. 59-ой науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2008.– С.18-19.

75. Гольянов А. И., Жолобов В.В., Несын Г.В., Семин С.Л., Ширяев А.М. Снижение гидродинамического сопротивления при течении углеводородных

жидкостей в трубах противотурбулентными присадками // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов.– 2012.– №2.– С.80-87.

76. ГОСТ 11858-66 Метод определения содержания асфальто-смолистых веществ.– М. : Издательство стандартов, 1987.– 14 с.

77. Граменицкий Н.Д. // Грозненское нефтяное хозяйство.– 1922.– №1.– С.20-22.

78. Губин В.Е., Степанюгин В.Н. Гидравлический расчет трубопроводов для перекачки нефтей в смеси с водным раствором ПАВ // Нефтяное хозяйство.– 1970.– №2.

79. Губин В. Е., Степанюгин В.Н. Оптимальные параметры для перекачки высоковязких и высокозастывающих нефтей в смеси с водным раствором ПАВ // Нефтяное хозяйство.– 1970.– №12.

80. Гумеров А. Г. Инновации в нефтегазовом комплексе и развитие трубопроводного транспорта // Трубопроводный транспорт [теория и практика].– 2008.– №2(12).– С.28-33.

81. Гумеров А.Г., Алдыяров Т.К., Хаиров Г.Б., Нысангалиев А.Н. Оптимизация технологии применения противотурбулентной присадки FLO-XL™ на Казахстанском участке нефтепровода Узень-Атырау-Самара // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов.– 2005.– №65.– С.5-26.

82. Гурвич, Л. Г. К вопросу о застывании парафинистых продуктов // Нефтяное и сланцевое хозяйство.– 1924.– №8.– С.350-351.

83. Гурвич, Л. Г. Научные основы переработки нефти.– М.-Л.: Гостоптехиздат, 1940.– 540 с.

84. Демченко Ю.В., Харьюхаhto X. О проведении и результатах опытно-промышленной транспортировке дизельного топлива с противотурбулентной присадкой «Necadd-547» по участку «8Н-Сенно-Дисна» ОАО «Юго-Запад Транснефтепродукт» // Транспорт и хранение нефтепродуктов.– 1998.– №8.– С.6-7.

85. Евдошенко, Ю. В. Ладожский нефтепродуктопровод: что рассказали архивы? // Нефтяное хозяйство.– 2020.– №4.– С.86-90.

86. Егоров А.Г., Лосев К.А., Сулейманова Ю.В., Шевкунов С.Н., Васюнин С.В. Результаты применения противотурбулентной присадки «M-FLOWTREAT» при трубопроводном транспорте газового конденсата // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2013.– №1.– С.34-35.

87. Жузе Т.П., Гольденберг Н.Г. Влияние поверхностно-активных примесей на кристаллизацию n-парафинов // Коллоидный журнал.– 1951.– №3.– С.175-181.

88. Жузе Т.П. Механизм действия присадок, вызывающих понижение температуры застывания парафинистых нефтепродуктов // Коллоидный журнал.– 1951.– №1.– С.27-37.

89. Иваненков В.В., Подливахин И.В. Опыт использования противотурбулентных присадок в ОАО «Юго-Запад транснефтепродукт» // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов.– 2012.– №4.– С.36-39.

90. Иваненков В.В., Пименов О.В. Опыт использования противотурбулентных присадок на магистральных нефтепродуктопроводах // Транспорт и хранение нефтепродуктов.– 2006.– №2.– С.3-7.

91. Иваненков, В. В. Опыт применения противотурбулентных присадок на МНПП // Транспорт и хранение нефтепродуктов.– 2003.– №12.– С.10-12.

92. Иванов В.И., Токарено А.В., Ташбулатов Р.Р. Очистка нефтепровода с помощью внутритрубного устройства с индукционным нагревателем // Трубопроводный транспорт – 2021 : тез. докл. XVIII Междунар. Учеб.-науч.-практ. конф. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2021. – С. 85-86.

93. Иванов А.И., Хусаинов Р.М., Мастобаев Б.Н. Становление железнодорожного транспорта нефти в США // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– №5.– 2017.– С.50-52.

94. Иголкин А. А. Советский нефтяной экспорт в годы предвоенных пятилеток // Нефтяное хозяйство.– 2006.– №9.– С.139-141;

95. Измайлов М.Ш., Шамурзаев А.А. Последовательная перекачка светлых нефтепродуктов с водяной пробкой // Нефтяная промышленность СССР.– 1940.– №6.– С.92-95.

96. Каличевский, В. А. Современные методы производства смазочных масел.– М.-Л.: Гостоптехиздат, 1947.– 232 с.

97. Караев М.А., Магомедов Т.Г., Мамедов А.К., Пейсахов С.И., Рустам-заде М.А. Экспериментальные исследования турбулентного течения керосина с малыми добавками гудрона // Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов.– 1976.– №6.– С.10-14.

98. Каримов Р.М., Ташбулатов Р.Р., Мастобаев Б.Н. Повышение энергоэффективности перекачки за счет перераспределения грузопотоков и оптимального смешения реологически сложных нефтей // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2017.– №3.– С.13-18.

99. Кашеев А.А. Из практики работы Туапсинского нефтепровода // Нефтяное хозяйство.– 1930.– №7.– С.80-96.

100. Кашеев А.А. Отложения церезина в нефтепроводах // Нефтяное хозяйство.– 1937.– №6.– С.52-60.

101. Кашеев А.А. Перекачка парафинистого мазута с подогревом по Петровскому нефтепроводу // Нефтяное хозяйство.– 1930.– №9.– С.251-263.

102. Кашеев А.А. По поводу статьи М. Ш. Измайлова и А. А. Шамурзаева // Нефтяная промышленность СССР.– 1940.– №6.– С.95.

103. Кашеев А.А. Смешение нефтепродуктов при последовательной перекачке их по трубам // Нефтяное хозяйство.– 1933.– №9.– С.50-54.

104. Кашеев А.А. Смешение нефтепродуктов при последовательной перекачке их по трубам // Нефтяное хозяйство.– 1934.– №1.– С.56-59.

105. Комплексный сервис при трубопроводном транспорте [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: http://www.mirrico.ru/files/presentations/kstt_2012.pdf. – Загл. с экрана.

106. Коновалов М. И. Нафтенны, гексагидробензолы и их производные.– М.: Хим. лаборатория Ун-та : типо-лит. Ф. С. Муравьева, 1889.– 212 с.

107. Конторович З. Л. Развитие трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов за 50 лет.– М., 1967.– 67 с.

108. Коротков В.П., Конради В.В, Челинцев С.П., Туманян Б.П Итоги промышленного эксперимента по перекачке по магистральному нефтепроводу Уса-Ухта-Ярославль высокозастывающей смеси нефтей, обработанной депрессорной присадкой // Транспорт и хранение нефти.– 1996.– №6.– С.5-7.

109. Коршак А.А., Хуссейн М.Н.А. Область целесообразного применения противотурбулентной присадки и строительства лупинга при увеличении производительности // Матер. Междунар. научно-практ. конф.«Промышленная безопасность на взрывоопасных и химически опасных производственных объектах».– Уфа, 2008.– С.270-272.

110. Коршак А.А., Нечваль А.М. Проектирование и эксплуатация газонефтепроводов.– СПб : Недра, 2008.– 488 с.

111. Кутуков С. Е., Бажайкин С.Г., Гольянов А.И. Повышение эффективности последовательной перекачки оптимизацией компонентного состава смеси нефтей // Нефтяное хозяйство.– 2018.– №1.– С.88-91.

112. Лейбензон Л.С. О движении нефти по трубам при температуре, близкой к температуре ее застывания // Нефтяное хозяйство.– 1927.– №9.– С.291-310.

113. Лейбензон Л.С. К вопросу о теплопередаче в нефтепроводных трубах // Нефтяное хозяйство.– 1927.– №4.– С.525-531.

114. Лейбензон Л.С. О тепловом эффекте потери напора в нефтепроводных трубах // Нефтяное хозяйство.– 1925.– №11-12.– С.675-681.

115. Лейбензон Л.С. О тепловом эффекте потери напора в нефтепроводных трубах // Нефтяное хозяйство.– 1925.– №11-12.– С.675-684.

116. Лейбензон Л.С. Руководство по нефтепромысловой механике. Часть 1. Гидравлика.– М.-Л.: ГНТИ, 1931.– 335 с.

117. Лопатто А. Э. Почетный академик Владимир Григорьевич Шухов – выдающийся русский инженер.– М.: Издательство АН СССР, 1951.– 127 с.

118. Лурье М.В., Мастобаев Б.Н., Ревель-Муроз П.А., Сощенко А.Е. Проектирование эксплуатация нефтепроводов.– М.: Недра, 2019.– 434 с.

119. Лучинский И.О., Метод определения застывания нефтяных продуктов // Нефтяное и сланцевое хозяйство.– 1922.– №5-6.– С.265-267.

120. Лучинский И.О., Брауде. Труды комиссии НКПС по нефтяному топливу.– Петроград, 1923.– С.19-22, 46-50

121. Ляпин А.Ю., Баканов А.В., Астахов А.В. Оценка влияния увеличения приема ярегской нефти на качество грузопотоков в системе магистральных нефтепроводов // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов.– 2020.– Т.12, №1.– С.87-93.

122. Манжай В.Н. Турбулентное течение разбавленных растворов полимеров в цилиндрическом канале: Автореф. ... д. х. н.– Томск, 2009.– 44 с.

123. Манчо А.И. Устройство нефтепроводов для тяжелых и вязких нефтей Калифорнийских и Мексиканских // Нефтяное и сланцевое хозяйство.– 1922.– №9–12.– С.564-588.

124. Марковников В.В. Исследования в области циклических соединений из ряда гексаметиленов или нафтенов.– Из Хим. лаб. Моск. ун-та. Отд-ние пр. Марковникова, 1898.

125. Менделеев Д. И. Нефтяная промышленность в Североамериканском штате Пенсильвания и на Кавказе.– СПб, 1877.

126. Миррико Сервис» помогла «Газпром переработке» увеличить на 25% объем прокачки конденсата по магистральному конденсатопроводу Уренгой – Сургут [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: <http://neftegaz.ru/news/view/101767>. – Загл. с экрана.

127. Мотир Д.Ф., Прилутцкий Д.Дж. Применение полимерных депрессаторов на нефтепроводах // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом.– 1985.– №6.– С.60-63.

128. Муратова В. И. Оценка влияния противотурбулентных присадок на гидравлическую эффективность нефтепродуктопроводов: Дисс. ... канд. техн. н.– Уфа, 2014.– 149 с.

129. Мут Ч., Монахен М., Песето Л. Повышение пропускной способности нефтепровода благодаря применению жидкого полимера // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом.– 1985.– №7.– С 22.

130. Мут Ч., Монахен М., Песето Л. Применение специальных присадок с целью снижения затрат по эксплуатации трубопроводов // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом.– 1986.– №7.– С.60-62.

131. Несын Г.В., Полякова Н.М., Илюшников А.В., Попов Е.А., Манжай В.Н., Гареев М.М., Кузнецов В.Л., Жиров А.И., Валиев М.И. Промышленные испытания полимерной присадки «ВИОЛ» // Нефтяное хозяйство.– 1995.– №5–6.– С.81-82.

132. Несын Г.В., Манжай В.Н., Попов Е.А., Гареев М.М., Жиров А.И., Валиев М.И., Николаев С.Б. Эксперимент по снижению гидравлического сопротивления нефти на магистральном трубопроводе Тихорецк – Новороссийск // Трубопроводный транспорт нефти.– 1993.– №4.– С.28030.

133. Нурмухамедов Ч.И., Иванов В.И., Токаренко А.В., Ташбулатов Р.Р. Очистка нефтепровода от асфальтосмолистых парафиновых отложений с помощью индукционного нагрева стенки трубопровода // Материалы 73-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2022. – С. 262-263.

134. Пейсахов С.И., Бейбутова А.А., Сафаров В.В., Гасанов Д.А. О гидравлическом сопротивлении при турбулентном движении нефтей с добавками асфальтено-смолистых веществ // Известия вузов. Нефть и газ.– 1974.– №9.– С.73-76.

135. Первая победа компании «Миррико Сервис» [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа: http://www.mirrico.ru/press/releases/index.php?ELEMENT_ID=3344. – Загл. с экрана.

136. Пистолькорс Е.Ю. Движение жидкостей по трубам в связи с расчетом трубопроводов для нефтяных продуктов // Нефтяное и сланцевое хозяйство.– 1920.– №9-12.– С.38-55.

137. Пистолькорс Е.Ю. Наблюдения над движением нефти в 8'' трубопроводе // Техника и экономика путей сообщения.– 1920.– №1.

138. Пистолькорс Е.Ю. Трубопроводы для вязких жидкостей (в применении к нефтяным продуктам.– Петроград: Типолиитография Редакции специальных технических и экономических изданий Народного комиссариата путей сообщения, 1920.– 48 с.

139. Притула А.Ф. Нефтепроводы соединенных штатов, их сооружение и эксплуатация.– М.-Л.: Совет нефтяной промышленности, 1927.– 267 с.
140. Прогноз научно-технологического развития отраслей топливно-энергетического комплекса России на период до 2035 года / Министерство энергетики Российской Федерации, 2016.
141. Прогноз научно-технологического развития отраслей топливно-энергетического комплекса России на период до 2035 года / Министерство энергетики Российской Федерации. – 2016. – 79 с.
142. Прохоров А.Д., Челинцев С.Н., Харьюхахто Х., Сорвисто Ю. Метод оценки эксплуатационных свойств противотурбулентных присадок // Транспорт и хранение нефтепродуктов.– 1996.– №5.– С.13-15.
143. Рамайя К.С. Понижение точки застывания смазочных масел коллоидальным методом // Нефтяное хозяйство.– 1934.– №4.– С.40-44.
144. Рамайя К.С. Трение и износ в машинах. Т.1.– М.:АН СССР, 1940.– 432 с.
145. Рахманкулов Д.Л., Мастобаев Б.Н., Дмитриева Т.В., Мовсумзаде Э.М., Курмаев С.А. Применение присадок для снижения гидравлического сопротивления и увеличения производительности трубопроводов // Башкирский химический журнал.– 2003.– Т.10, №4.– С.20-29.
146. Рейнер М. Реология.– М., 1965.– 224 с
147. Сазанов О.В., Антонова Т.В., Сквородников Ю.А., Скрипников Ю.В. Испытания полимерной депрессорной присадки ДН-1 // Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов.– 1976.– №12.– С.3-7.
148. Саханов А.Н., Васильев Н.А. Содержание асфальтенов и смол в нефтяных и нефтяных продуктах СССР // Нефтяное хозяйство.– 1925.– №5.– С.65.
149. Саханов А. Н., Кашцев А.А. К вопросу о перекачке парафинистых нефтей и мазутов по трубопроводам // Нефтяное хозяйство.– 1926.–№1– С.175-180.
150. Саханов А. Н. О перекачке застывающих нефтей по трубопроводам // Нефтяное хозяйство.– 1926.– №10.– С.518-546.
151. Саханов А.Н. Растворимость парафинов и застываемость парафинистых продуктов // Нефтяное и сланцевое хозяйство.–1924.– №6.– С.820-837.

152. Саяхов Б.К. и др. Применение противотурбулентной присадки FLO XL при транспорте западно-казахстанской нефти по нефтепроводу Узень – Атырау – Самара // Трубопроводный транспорт нефти.– 2003.– №7.– С.114-116.

153. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти.– М.: Гостоптехиздат, 1959.– 412 с.

154. Середюк М.Д. Исследование смесеобразования нефтепродуктов при их последовательной перекачке с жидкостными разделительными пробками: Дисс. ... канд. техн. н.– Уфа, 1974.– 192 с

155. Силаш А.П. Добыча и транспорт нефти и газа. Ч.II.– М.: Недра, 1980.– 264 с.

156. Скрипников Ю.В., Сквородников Ю.А., Антонова Т.В., Фролова Л.А. Применение присадок при перекачке высокопарафинистых нефтей // Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов.– 1973.– №2.– С.3-6.

157. Смолл С.Р. Добавки, снижающие сопротивление течению в трубопроводах // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом.– 1983.– №6.– С.58-60.

158. Патент РФ №2267517. Способ обработки нефти и нефтепродуктов / К.В. Коваль, А. Тессир, Д. Лардж, Э.К. Руменс // Оpubл. 10.01.2006.

159. Тарасов М.Ю., Южаков И.С., Классен В.В. Промысловые исследования антитурбулентных присадок для повышения пропускной способности нефтепроводов, транспортирующих нефти // Нефтяное хозяйство.– 2011.– №10.– С.117-119.

160. Ташбулатов, Р.Р., Токаренко А.В., Гусев М.Ю. Историческое развитие методов анализа группового состава нефтяных систем с помощью селективной экстракции и адсорбции // Материалы конференции «Россохинские чтения» (1-2 февраля 2024 года). – Ухта : Изд-во УГТУ, 2023. – 536 с.

161. Ташбулатов, Р.Р., Каримов Р.М., Токаренко А.В., Суганатуллин Р.З., Мاستобаев Б.Н. Методология формирования товарных партий разнотипных нефтей и их смесей для последовательной перекачки по технологическому участку магистрального нефтепровода // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 10. – С. 98-103.

162. Ташбулатов, Р.Р., Атрощенко Н.А., Токаренко А.В. Применение методов депарафинизации для последующего смешения и подготовки специальных партий с целью оптимизации процесса перекачки // Трубопроводный транспорт – 2023 : тез. докл. XVIII Междунар. Учеб.-науч.-практ. конф. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2023. – С. 175-176.

163. Ташбулатов Р.Р., Каримов Р.М., Мастобаев Б.Н., Валеев А.Р. Анализ изменения вязкостно-температурной зависимости бинарной нефтяной смеси // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2018.– №2.– С.5-9.

164. Ташбулатов Р.Р. Прогнозирование вязкостно-температурных характеристик течения смесей при совместной транспортировке различных нефтей в системе магистральных нефтепроводов: Дисс. ... канд. техн. н.– Уфа, 2019.– 135 с.

165. Ташбулатов Р.Р., Каримов Р.М. Прогнозирование реологических свойств смесей при совместном трубопроводном транспорте нефтей // Трубопроводный транспорт углеводородов : матер. Всерос. науч.-практ. конф.– Омск : Изд-во ОмГТУ, 2017.– С.88-91.

166. Ташбулатов Р.Р., Каримов Р.М., Валеев А.Р., Мастобаев Б.Н. Разработка методики проведения многомерной оптимизации энергопотребления системы магистральных нефтепроводов за счет формирования грузопотоков нефти различных месторождений // Нефтяное хозяйство.– 2020.– №6.– С.98-103.

167. Ташбулатов Р.Р., Каримов Р.М. Сравнительный анализ точности применяемых моделей вязкостно-температурных зависимостей при решении задач трубопроводного транспорта // Трубопроводный транспорт–2017: тез. докл. XII Междунар. учеб.-науч.-практ. конф.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017.– С.189-191.

168. Ташбулатов Р.Р., Каримов Р.М., Валеев А.Р., Мастобаев Б.Н. Узловая реологическая задача смешения нефтей для оптимального распределения грузопотоков в разветвленной сети нефтепроводов // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов.– 2018.– Т.8, №5.– С.532-539

169. Ташбулатов Р.Р., Каримов Р.М. Энергосберегающая методика перекачки нефтей различных месторождений по разветвленной системе магистральных нефтепроводов: Свидетельство о регистрации ЭВМ.

170. Тверцын В. С. Упрощенный весовой метод определения удельного веса газа // Грозненское нефтяное хозяйство.–1924.– №5.

171. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам, и маслам.— М.: Химия, 1990.— 237 с.

172. Токаренко А.В., Мастобаев Б.Н. Агенты снижения гидравлического сопротивления в трубопроводах // Трубопроводный транспорт – 2022 : тез. докл. XVII Междунар. Учеб.-науч.-практ. конф. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2022. – С. 158.

173. Токаренко А.В. Анализ причин замедления темпов развития трубопроводного транспорта нефтепродуктов методом последовательной перекачки в конце XX века // Материалы 72-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа : УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2021. – С. 507.

174. Токаренко А.В., Дмитриева Т.В., Бахтизин Р.Н. Первый опыт последовательной перекачки нефтепродуктов по трубопроводам США // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2019. – № 5-6. – С. 43-46.

175. Токаренко А.В., Мастобаев Б.Н., Последовательная перекачка нефтей с различающейся вязкостью и их смесей по технологическому участку магистрального нефтепровода // Трубопроводный транспорт – 2022 : тез. докл. XVII Междунар. Учеб.-науч.-практ. конф. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2022. – С. 158-159.

176. Токаренко А.В., Валеев А.Р., Мастобаев Б.Н. Развитие трубопроводного транспорта нефтепродуктов методом последовательной перекачки // История и педагогика естествознания. – 2021. – № 1-2. – С. 45-48.

177. Токаренко А.В., Дмитриев М.Е., Мастобаев Б.Н. Системный подход к мониторингу парафинизации нефтепроводов шельфовых месторождений // Трубопроводный транспорт – 2019 : тез. докл. XVIII Междунар. Учеб.-науч.-практ. конф. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2019. – С. 144-145.

178. Токаренко А.В., Ташбулатов Р.Р., Мастобаев Б.Н., Атрощенко Н.А. Становление и развитие методов анализа группового состава высокомолекулярных соединений нефти и нефтепродуктов // История и педагогика естествознания. – 2024. – № 1. – С. 16-20.

179. Токаренко А.В., Ташбулатов Р.Р., Шилов А.С., Барабанщикова Т.А. Становление методов термообработки и применения депрессорных присадок для управления дисперсным состоянием перекачиваемой нефтяной среды // История и педагогика естествознания. – 2024. – № 1. – С. 10-15.

180. Токаренко А.В., Ташбулатов Р.Р., Каримов Р.М., Валеев А.Р., Мастобаев Б.Н. Становление технологии горячей перекачки нефти и нефтепродуктов по трубопроводу // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2023. – № 5. – С. 466-477.;

181. Токаренко А.В., Ташбулатов Р.Р., Мастобаев Б.Н., Макаренко О.А. Становление технологии последовательной перекачки разносортных нефтепродуктов по одному трубопроводу // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2023. – № 2. – С. 174-183.;

182. Тугунов П.И., Новоселов В.Ф., Коршак А.А., Шаммазов А.М. Типовые расчеты при проектировании и эксплуатации нефтебаз и нефтепроводов.– Уфа : ООО «ДизайнПолиграфСервис», 2002.– 658 с.

183. Тычинин Б.Г., Павлова С.Н. О структуре и некоторых свойствах грозненских парафинистых нефтей // Нефтяное и сланцевое хозяйство.– 1923.– №11-12.– С.620-635.

184. Тычинин Б.Г., Павлова С.П., Гешзон Г.И., Малинина В.С. О структуре и некоторых свойствах грозненских парафинистых нефтей // Нефтяное и сланцевое хозяйство.– 1924.– №5-6.– С.838-854.

185. Филонов П.А. Движение нефти по трубам. Расчет нефтепроводов.– М.-Л.: Союзнефть – Нефтяное изд-во, 1930.– 131 с.

186. Фунг Динь Тхык. Гидравлические основы, совершенствование и повышение надежности работы системы сбора, транспорта высокопарафинистых нефтей на шельфе Юга СРВ: Автореф. ... д.т.н.– Баку: АГНА, 2000.– 38 с.

187. Харичков, К. В. Холодная фракционировка нефти.– Баку, 1903.– 61 с.

188. Челинцев, С. Н. Повышение эффективности трубопроводного транспорта высокозастывающих нефтей в сложных природно-климатических условиях: Дисс. ... д. т. н.– М., 2002.– 273 с.

189. Черникин В.И. Перекачка вязких и застывающих нефтей.– М.: Гостоптехиздат, 1958.– 163 с.
190. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. Химия минеральных масел.– М.: Гостоптехиздат, 1959. – 416 с.
191. Чиняев, И. А. Паровые насосы.– М.: Машиностроение, 1980.– 189 с.
192. Чиняев И. А. Поршневые насосы.– М.: Машиностроение, 1966.– 188 с.
193. Шонеберг Р. Дж., Эриксон К.С., Кьюрри Ж.М. Увеличение пропускной способности нефтепровода при гидростатических испытаниях // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом.– 1992.– №11/12.– С.91-93.
194. Шульман З.П., Хусид Б.М. Нестационарные процессы конвективного переноса в наследственных средах.– Минск: Наука и техника, 1983.– 256 с.
195. Шухов В Г. Насосы прямого действия и их компенсация.– Москва: Типо-литография «Русского Товарищества печатного и издательского дела», 1894.– 32 с.
196. Шухов В.Г. Трубопроводы и их применение к нефтяной промышленности.– М.: Политехническое общество, состоящее при Императорском техническом училище.– 1895.– 37 с.
197. Яблонский В.С., Юфин В.А., Бударов И.П. Последовательная перекачка нефтепродуктов и нефтей по магистральным трубопроводам.– М.: Гостоптехиздат, 1959.
198. Яблонский В.С. Смешение нефтепродуктов при последовательной перекачке по одному трубопроводу // Транспорт и хранение нефти и газа.– 1946.– №2.– С.56-64.
199. Яблонский В.С. Смешение нефтепродуктов при последовательной перекачке по одному трубопроводу // Транспорт и хранение нефти и газа.– 1948.– №10.– С.53-58
200. Яблонский В.С., Ветр Г.И. Сооружение и эксплуатация нефтепроводов.– М.-Л.: Гостоптехиздат, 1948.– 384 с.