

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Абдусалямов Артем Вячеславович

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИИ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНОЙ ПРИСАДКИ
И ЕЁ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Манжай Владимир Николаевич

Томск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Состояние проблемы.....	10
1.1. История открытия эффекта Томса.....	10
1.2. Явление снижения гидродинамического сопротивления (известный экспериментальный материал об эффекте Томса).....	10
1.2.1. Режимы течения ньютоновских жидкостей и полимерных растворов.....	10
1.2.2. Количественное описание эффекта снижения гидродинамического сопротивления.....	14
1.3. Деградация полимерных растворов при турбулентном течении.....	23
1.4. Теоретическое и прикладное значение эффекта Томса.....	27
1.4.1. Теоретическое описание эффекта снижения гидродинамического сопротивления.....	27
1.5. Способы получения противотурбулентных присадок.....	33
1.6. Постановка цели и задач исследования.....	39
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.....	41
2.1. Объекты исследования.....	41
2.2. Реактивы и вещества для приготовления полимерных растворов и коллоидных систем.....	42
2.3. Методы исследования.....	44
2.3.1. Идентификация полимерных макромолекул и определение их структуры.....	44
2.3.2. Определение молекулярной массы образцов полимеров.....	45
2.3.3. Определение компонентного состава жидкой фазы импортных противотурбулентных присадок.....	45
2.3.4. Метод определения гранулометрического состава дисперсии полимера.....	46
2.3.5. Метод исследования скорости растворения противотурбулентных присадок.....	45
2.3.6. Определение вязкости концентрированных растворов полимеров и противотурбулентных присадок.....	47
2.3.7. Метод определения состава растворителей.....	47

2.3.8. Турбореометрический метод исследования полимеров.....	48
2.3.9. Метод определения объёма макромолекулярного клубка в разбавленном растворе.....	52
2.3.10. Расчет величины адсорбции полимера турбореометрическим способом в разбавленных растворах	53
2.3.11. Определение удельной поверхности и диаметра пор технического углерода.....	54
2.3.12. Оценка коллоидной стабильности полимерных присадок	54
2.3.13. Метод ультразвуковой обработки суспензии.....	55
2.4. Методология работы.....	55
ГЛАВА 3. Физико-химические и гидродинамические свойства полимерных присадок с противотурбулентными	58
3.1. Взаимосвязь величины эффекта снижения гидродинамического сопротивления (СГДС) и величины приращения объёмного расхода жидкости.....	58
3.2. Влияние термодинамического качества растворителя на величину эффекта СГДС	66
3.3. Влияние температуры на турбулентное течение углеводородных жидкостей с полимерными добавками	70
3.4. Деградация полимерных растворов при турбулентном течении	75
Глава 4.Формирование противотурбулентных присадок суспензионной формы.....	80
4.1. Противотурбулентные присадки коллоидной формы	80
4.2. Особенности растворения полимеров	88
4.3. Термодинамические аспекты макромолекул в разбавленном растворе	90
4.4. Термодинамические аспекты макромолекул в растворе в присутствии дополнительного компонента	91
4.5. Выбор дополнительного компонента для системы «полигексен-гептан».....	96
4.6. Адсорбция полигексена на границе раздела «твердое тело - жидкость» и её количественное определение.....	100
4.7. Формирование дисперсионной среды в системе «полимер-растворитель-сажа»	109
4.8. Оптимальные условия осаждения полимера. Выбор жидкости-осадителя.....	111
4.9. Стабилизация суспензии полигексена в среде гексанола в присутствии технического углерода	117

4.10. Физико-химические и гидродинамические исследования полученной суспензионной присадки.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	124
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	125
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Рабочий журнал. Лабораторное тестирование импортных образцов противотурбулентных присадок.....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Рабочий журнал. Лабораторное тестирование российских образцов противотурбулентных присадок.....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Рабочий журнал. Результаты исследования образцов полимером различной химической природы с помощью гель-проникающей хроматографии	166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Для экономического развития России и её топливно-энергетического комплекса важное значение имеет система трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. Известно, что транспортировка нефти по трубопроводам требует значительных затрат энергии для преодоления сопротивления внутреннего трения жидкости. Введение в жидкость, перекачиваемую по трубопроводам, чрезвычайно малых количеств полимеров (в окрестностях $\sim 10 \text{ г/м}^3$) с высокой молекулярной массой ($M > 1 \cdot 10^6$) уменьшает гидродинамическое сопротивление потока при турбулентном режиме течения. При этом появляется возможность либо значительно снизить энергетические затраты на перекачку при сохранении производительности трубопровода, либо увеличить объёмную скорость течения при сохранении постоянства рабочего давления в трубопроводе. Поэтому разработка новых полимерных присадок для повышения пропускной способности нефтепроводов является актуальной задачей, имеющей важное хозяйственное значение.

Если на начальном этапе применения противотурбулентных добавок они использовались в виде концентрированного раствора, содержащем не более 10 % полимера, то в настоящее время большинство добавок представляют собой композиции суспензионного типа с содержанием активного (полимерного) компонента до 30 %.

Сейчас противотурбулентные присадки (ПТП) в промышленных масштабах используются в регионах мира с относительно мягким климатом, поэтому актуальным является теоретическое и экспериментальное обоснование применения таких присадок в зонах с отрицательной среднегодовой температурой.

Предмет исследования. Работа посвящена исследованию влияния физико-химических параметров на величину эффекта снижения гидродинамического сопротивления потока углеводородной жидкости с полимерными добавками в широком температурном интервале, а также разработке метода формирования ПТП суспензионного типа из раствора полигексена.

Степень разработанности темы исследования. В литературе описано множество патентов получения ПТП коллоидной формы, но без описания детальной технологии их формирования. Наиболее близкий патент к выполненной работе основан на получении суспензии полигексена с помощью осаждения его из раствора изопропиловым спиртом. Однако данные о формировании суспензии полимера из трехкомпонентной системы полимер – растворитель – сажа отсутствуют.

Целью работы является физико-химическое обоснование метода получения полимерной присадки суспензионной формы, растворимой в углеводородных жидкостях, и

установление закономерностей её влияния на скорость турбулентного течения в цилиндрическом канале в широком интервале температур.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- провести теоретические и экспериментальные исследования зависимости величины эффекта снижения гидродинамического сопротивления (СГДС) полимерами от температуры;
- расширить представления о влиянии термодинамического качества растворителя на объёмы макромолекулярных клубков в растворе;
- установить причину уменьшения величины СГДС предельно разбавленных растворов при турбулентном перемешивании при малых скоростях сдвига;
- подобрать оптимальные компоненты и условия получения мелкодисперсной суспензии полимера и установить их влияние на процесс осаждения;
- изучить зависимость размера частиц, формирующихся в процессе осаждения полимера из раствора, от полярности дисперсионной среды;
- исследовать физико-химические, реологические и противотурбулентные свойства полученной суспензионной присадки на основе полигексена.

Научная новизна.

1. Впервые теоретически обосновано и экспериментально доказано, что понижение температуры перекачиваемой жидкости сопровождается уменьшением «оптимальной» концентрации полимера, при которой достигается максимальная величина эффекта.

2. Установлено, что уменьшение величины эффекта СГДС при многократном прохождении разбавленного раствора полимера через цилиндрический канал при малых напряжениях сдвига является следствием не только деструкции полимерных цепей, но и распадом крупных надмолекулярных ассоциатов, состоящих из нескольких взаимно перепутанных макромолекулярных клубков.

3. Экспериментально определены физико-химические условия формирования стабильной суспензии полимера из истинного раствора высокомолекулярного полигексена при осаждении его из многокомпонентной смеси.

Теоретическая значимость работы. Результаты исследования значительно дополняют данные о влиянии физико-химических параметров на величину снижения гидродинамического сопротивления потока жидкости при турбулентном течении растворов полимеров. Дополнены представления о межмолекулярных взаимодействиях в растворе полимера при турбулентном перемешивании при малых скоростях сдвига, имеющие прикладное значение в технологии транспортировки нефти и нефтепродуктов. Расширены теоретические представления термодинамической теории растворов полимеров и термодинамике процесса осаждения

дисперсии полимера из многокомпонентного раствора, которые имеют научно-практическое значение для развития методов получения суспензионных ПТП.

Практическая значимость работы. В результате исследований физико-химических процессов осаждения и формирования ПТП суспензионной формы впервые удалось:

1. Разработать методику формирования низкозастывающей композиции суспензионной присадки, которая по своим физико-химическим свойствам и противотурбулентным показателям не уступает лучшим импортным аналогам.

2. Получить патент на состав и способ формирования суспензионной присадки, научно-техническая информация которого может быть использована при разработке промышленной технологии.

Методология и методы исследования. Научная методология исследования основывается на системном подходе к изучаемой проблеме и комплексном рассмотрении физико-химических процессов осаждения полигексена. Методологической основой послужили работы отечественных и зарубежных специалистов в тематической области диссертационного исследования. В качестве методов исследования применены научное обобщение, а также методы статистического, причинно-следственного и сравнительного анализа.

Все оценки и исследования проведены на современном сертифицированном аналитическом оборудовании с привлечением аттестованных методик в соответствии с нормативно-правовыми требованиями, действующими в РФ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение величины эффекта снижения гидродинамического сопротивления при понижении температуры и при улучшении термодинамического качества растворителя обусловлено увеличением размеров макромолекулярных клубков с иммобилизованным растворителем.

2. Понижение величины эффекта снижения гидродинамического сопротивления предельно разбавленных растворов полимеров при малых напряжениях сдвига обусловлено распадом надмолекулярных ассоциатов, состоящих из взаимно перепутанных макромолекул.

3. Абсорбция макромолекул сверхвысокомолекулярного полигексена на внутренней поверхности капилляров частиц сажи в трехкомпонентной системе полимер–растворитель–технический углерод отсутствует.

4. Увеличение полярности дисперсионной среды при осаждении полимера ведёт к увеличению среднего размера получаемых частиц суспензии полигексена.

Личный вклад автора состоит в общей постановке задач, активном участии в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных данных, а также в написании статей.

Степень достоверности результатов. Экспериментальные исследования выполнены на сертифицированном научном оборудовании с использованием аттестованных методик. Проведенные теоретические исследования построены на известных и проверяемых данных, согласуются с опубликованными экспериментальными данными отечественных и зарубежных ученых, не противоречат современным научным представлениям о закономерностях физико-химических процессов. Выдвинутые идеи и положения диссертации базируются на анализе практики, обобщении передового опыта в области методов получения ПТП коллоидной формы. В исследованиях использованы современные методики сбора и обработки исходной информации.

Апробация работы. По результатам диссертационных исследований были сделаны доклады на следующих российских и международных конференциях: Всероссийская молодежная конференции с элементами научной школы (Казань, 2011), международная конференция «Композит-2013» (Саратов, 2013), 27-й Симпозиум по реологии (Тверь, 2014), 6-я Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2014» (Москва, 2014). VIII и IX Международные конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2012, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 5 статей в реферируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ (из них 4 статьи в журналах, текущие номера которых или их переводные версии индексируются Web of Science и Scopus), 1 патент на изобретение РФ, 12 публикаций в сборниках материалов российских и международных конференций (включая сборник материалов конференции, индексируемый Web of Science), 1 статья размещена на официальном сайте РАН.

Структура и объём диссертации. Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка использованной литературы из 133 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 177 страницах, содержит 87 таблиц (включая 65 таблиц в приложениях) и 78 рисунков (включая 13 рисунков в приложениях).

Благодарность. Автор выражает особую благодарность за поддержку и неоценимую помощь в планировании, получении и оформлении результатов диссертационной работы сотрудникам Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук и сотрудникам лаборатории каталитических исследований Томского государственного университета.

Результаты диссертационной работы стали составной частью проектов, в выполнении которых диссертант принимал непосредственное участие:

1. Выполнение научно-исследовательской работы по теме: «Разработка научных основ энергосберегающих и экологически безопасных технологий добычи, транспорта и утилизации

углеводородного сырья с использованием полимерных композиций» (государственный контракт № 02.740.11.0645)

2. Выполнение научно-исследовательской работы по договору № 990 П/НИР/02-41/2012 «Проведение лабораторных испытаний противотурбулентных присадок российского производства»

3. Выполнение научно-исследовательской работы по проекту «Использование противотурбулентных присадок для трубопроводного транспорта углеводородов в арктических условиях», включенному в программу фундаментальных исследований Президиума РАН «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» (координатор Программы академик А.И. Ханчук)

1.1. История открытия эффекта Томса

В середине XX века, исследуя турбулентное течение раствора полиметилметакрилата (ПММА) в монохлорбензоле, английский химик Томс установил, что с одновременным увеличением вязкости жидкости при введении в неё полимера, увеличивается скорость течения турбулентного потока [1]. Открытое явление, впоследствии названное эффектом Томса в честь первооткрывателя, было совершенно неожиданным для состояния естествознания того времени [2]. Оно стало предметом серьезного изучения в гидродинамике, реологии и физической химии растворов полимеров. Многочисленными исследованиями было установлено, что экспериментально наблюдаемое снижение потерь давления на трение при постоянном объёмном расходе жидкости в цилиндрическом канале или увеличение пропускной способности при заданном перепаде давления достигается за счет уменьшения коэффициента гидродинамического сопротивления введенными высокомолекулярными добавками различной химической природы. Поэтому эффект Томса называют также явлением снижения гидродинамического сопротивления (СГДС).

1.2. Явление снижения гидродинамического сопротивления (известный экспериментальный материал об эффекте Томса)

1.2.1. Режимы течения ньютоновских жидкостей и полимерных растворов

Течение жидкости с позиции механики сплошных сред является процессом развития бесконечно больших и необратимых деформаций, развивающихся во времени под внешним воздействием, в том числе и предельно малых сил. Течению присущи закономерности сдвиговой деформации, что обуславливает параллельное смещение слоев жидкости относительно друг друга с различными скоростями. Такой механизм деформации жидких сред приводит к возникновению силы трения ($F_{тр.}$) между смежными слоями, которая аналитически описывается уравнением Ньютона [3]

$$F_{тр} = \eta \cdot \frac{dU}{dr} \cdot \Delta S, \quad (1.1)$$

Сила трения численно равна и противоположно направлена внешней силе, вызывающей течение жидкости. Равенство этих сил характерно для установившегося течения, при котором реализуется равномерно поступательное движение любого произвольного слоя в направлении

действия внешней силы без ускорения. Сила трения между соседними слоями с площадью соприкосновения ΔS приложена к ним по касательной к поверхности (тангенциально), что обеспечивает сдвиг слоев относительно друг друга. Пример сдвигового смещения слоев жидкости представлен на рисунке 1.1. Такой вид сдвигового течения реализуется, например, в ротационных вискозиметрах (течение Куэтта [4]).

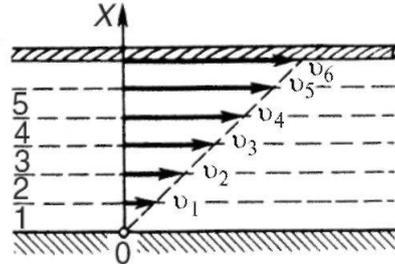


Рисунок 1.1. – Смещение слоев вязкой жидкости между двумя твердыми пластинками.

Нижняя пластина неподвижна, верхняя движется с линейной скоростью – v_6

После деления левой и правой частей уравнения (1.1) на площадь поверхности трения ΔS получим закон Ньютона в другой форме записи

$$\tau = \eta \cdot \frac{dU}{dr} = \eta \cdot j, \quad (1.2)$$

где $\tau = F_{\text{ТР}} / \Delta S$ – напряжение сдвига между слоями, численно равно силе, действующей на единицу площади; $j = dU / dr$ – скорость сдвига слоев относительно друг друга (градиент скорости); η – коэффициент динамической вязкости.

Наличие коэффициента пропорциональности (η) в уравнении Ньютона является следствием межмолекулярного взаимодействия между частицами смежных слоев, и это взаимодействие обуславливает появление силы трения между слоями. Численное значение коэффициента динамической вязкости зависит от физико-химической природы каждой жидкости.

При течении жидкости в трубе могут реализоваться два режима: ламинарный или турбулентный [5–10]. Режим течения определяется количественным значением числа

Рейнольдса
$$\text{Re} = \frac{U_{\text{CP}} \cdot 2R_w}{\nu}, \quad (1.3)$$

где R_w – радиус трубы; U_{CP} – среднерасходная скорость течения жидкости; $\nu = \eta / \rho$ – кинематическая вязкость; ρ – плотность жидкости. Если число Рейнольдса $\text{Re} < 2300$, то режим течения жидкости в трубе ламинарный. Если число Рейнольдса $\text{Re} > 2300$, то режим течения жидкости в трубе турбулентный.

Ламинарный режим течения характеризуется упорядоченным слоистым движением [5–9], когда концентрические (телескопические) слои жидкости в трубе скользят один по другому, причем так, что скорость слоя, лежащего ближе к оси трубы, больше скорости слоя, лежащего ближе к неподвижной стенке. В идеальном случае при ламинарном течении нет обмена частицами (молекулами) между слоями, т.е. нет перемешивания вещества. Траектории движения всех частиц потока параллельны оси или стенке трубы. При ламинарном режиме течения в цилиндрическом канале, радиус которого (R_w) и длина (L), профиль скоростей (распределение скоростей по сечению трубы – U) в зависимости от расстояния до оси трубы (r) имеет параболический характер (рисунок 1.2, кривая 1) и при известном перепаде давления (ΔP) может быть рассчитан по следующей формуле

$$U = \frac{\Delta P}{4L \cdot \eta} \cdot (R_w^2 - r^2) \quad (1.4)$$

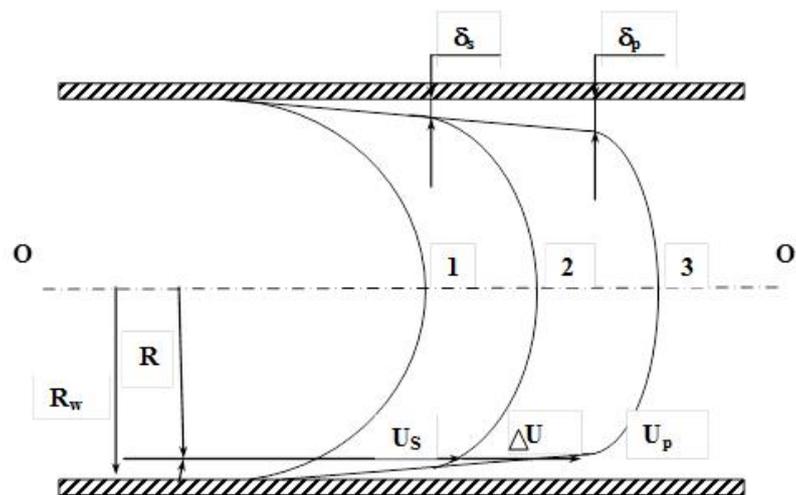


Рисунок 1.2 – Профили скоростей при течении вязкой жидкости в цилиндрическом канале:

- 1 – ламинарное течение растворителя; 2 – турбулентное течение растворителя;
3 – турбулентное течение полимерного раствора

Анализ уравнения (1.4) показывает, что при $r = R_w$ (на стенке трубы) скорость равна $U = 0$, а скорость на оси трубы при $r = 0$ максимальна и равна $U_{\max} = \frac{\Delta P}{4L \cdot \eta} \cdot R_w^2$. Размерность линейной скорости течения слоев жидкости [м/с]. Напряжение сдвига между слоями жидкости может быть рассчитано по формуле

$$\tau = \eta \cdot \frac{dU}{dr} = -\frac{\Delta P}{2L} \cdot r, \quad (1.5)$$

из которой следует, что максимальное напряжение реализуется на стенке трубы ($r = R_w$) и по мере удаления от стенки ($r \rightarrow 0$), оно уменьшается до нулевого значения на оси трубы.

Полное количество жидкости, протекающей через поперечное сечение трубы в единицу времени, называется объёмным расходом или объёмной скоростью ($Q = V/t$). Среднерасходная

скорость и объёмная скорость связаны соотношением $U_{CP} = \frac{Q}{\pi R_w^2}$

Объёмный расход жидкости при ламинарном течении ($Q_{ЛАМ}$) может быть рассчитан по теоретической формуле Пуазейля

$$Q_{ЛАМ} = \frac{\pi R_w^4}{8L \cdot \eta} \cdot \Delta P, \quad (1.6)$$

в которой ΔP – перепад давления между концами трубы; R_w и L – радиус и длина трубы; η – динамическая вязкость.

При увеличении среднерасходной скорости течения ламинарный режим течения переходит в турбулентный режим [5–9], который характеризуется неупорядоченным движением частиц, их взаимным перемешиванием, т.е. хаотичным переходом частиц из одного слоя в другой. Смена одного режима течения в цилиндрическом канале другим происходит при критическом значении числа Рейнольдса $Re_{KP} \approx 2300$. Экспериментально установлено, что профиль скоростей при турбулентном режиме течения имеет логарифмический характер (рисунок 1.2, кривая 2).

В настоящее время строгая теория турбулентного течения отсутствует, поэтому величину объёмного расхода рассчитывают по эмпирической формуле

$$Q_{ТУРБ.} = 14,7 \cdot \left(\frac{\Delta P}{L \cdot \rho} \right)^{0,57} \cdot \frac{R_w^{2,71}}{\nu^{0,14}} \quad (1.7)$$

Неказистость формулы (1.7) подчеркивает её эмпирическую природу. Анализ последнего выражения (1.7) и уравнения Пуазейля (1.6) показывает, что и ламинарное и турбулентное течения зависят от такой физико-химической величины, как вязкость. Общим для двух режимов является то, что независимо от структуры потока объёмная скорость ламинарного и турбулентного течений при увеличении вязкости уменьшается.

Независимо от режима течения жидкости (ламинарного или турбулентного) между объёмным расходом (Q) в цилиндрическом канале и потерями давления на трение (ΔP) существует функциональная связь, описываемая уравнением Дарси – Вейсбаха [7]

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{L}{2R_w} \cdot \rho \cdot \frac{\overline{U_{CP}^2}}{2}, \quad (1.8)$$

которое после несложных преобразований (с учетом $U_{CP} = \frac{Q}{\pi R_w^2}$) может быть

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{\rho \cdot L}{4 \cdot \pi^2 \cdot R_w^5} \cdot Q^2 \quad (1.9)$$

После подстановки в уравнение (1.9) значений коэффициента гидродинамического сопротивления $\lambda_{ЛАМ.} = 64/Re$ для ламинарного режима ($Re < 2300$) и $\lambda_{ТУР.} = 0,3164/Re^{0,25}$ для турбулентного режима, в которых число Рейнольдса рассчитывается по формуле $Re = 2Q/\pi \cdot R_w \cdot \nu$, можно получить уравнение Пуазейля (1.6) для расчета объёмного расхода (объёмной скорости) ламинарного режима течения или формулу (1.7) для расчета объёмного расхода турбулентного режима течения.

1.2.2. Количественное описание эффекта снижения гидродинамического сопротивления

В соответствие с общепризнанными в гидродинамике уравнениями (1.6 и 1.7) увеличение вязкости жидкости и при ламинарном и при турбулентном течении должно сопровождаться уменьшением объёмного расхода (объёмной скорости) независимо от режима течения. Поэтому несколько неожиданным является проявление в полимерных растворах эффекта Томса, в соответствии с которым растворение полимера в жидкости сопровождается увеличением не только её вязкости, но и одновременным ростом скорости турбулентного течения ($Q_{турб.}$), что является неожиданным для обыденного опыта и противоречит формуле (1.7).

Экспериментально установлено [1, 2], что введение полимера в турбулентный поток приводит к частичной ламинаризации течения и, как следствие этого, к уменьшению коэффициента гидродинамического сопротивления полимерного раствора (λ_p) по сравнению с коэффициентом сопротивления чистого растворителя, численные значения которого ложатся на эмпирическую кривую Блазиуса $\lambda_s = 0,3164/Re^{0,25}$. Этой кривой в турбулентном режиме ($Re > 2300$) соответствуют коэффициенты сопротивления всех ньютоновских жидкостей (вода, октан, глицерин, ртуть и т.д.).

Уменьшение коэффициента гидравлического сопротивления в соответствии с уравнением (1.7) сопровождается либо уменьшением перепада давления между концами трубы при фиксированном объёмном расходе ($Q = const$), либо увеличением объёмной скорости течения при постоянном перепаде давления ($\Delta P = const$) на измерительном участке трубы. Количественные значения коэффициентов сопротивления полимерных растворов (λ_p) при числах Рейнольдса выше критического $Re > 2300$ попадают в область (рисунок 1.3),

ограниченную сверху кривой Блазиуса $\lambda_S = 0,3164/Re^{0,25}$ для ньютоновских (низкомолекулярных) жидкостей, а снизу – гипотетическим продолжением кривой ламинарного течения $\lambda = 64/Re$ в турбулентную область течения.

Следовательно, для значений коэффициентов гидродинамического сопротивления полимерных растворов в области турбулентного течения (рисунок 1.3) выполняется условие $64/Re < \lambda_P < 0,3164/Re^{0,25}$. В связи с тем, что наблюдается уменьшение коэффициента сопротивления полимерного раствора по сравнению с коэффициентом сопротивления маловязкого растворителя, то реализуется неравенство $\lambda_P < \lambda_S$.

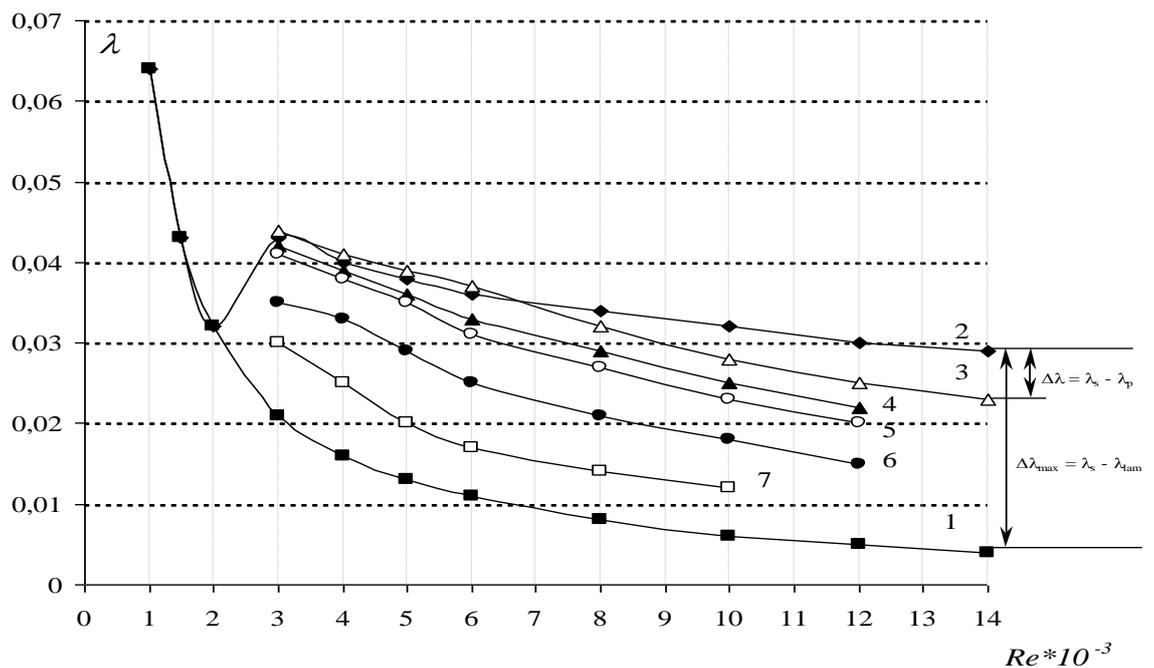


Рисунок 1.3 – Зависимость коэффициента гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса для различных систем полимер-растворитель [11]:

- 1 – теоретическая кривая Пуазейля для ламинарного течения $\lambda_{лам} = 64/Re$;
- 2 – эмпирическая кривая Блазиуса для турбулентного течения $\lambda_{тур} = 0,3164/Re^{0,25}$;
- 3 – раствор полиизопрена в толуоле ($C = 0,05$ кг/м³; $M_r = 0,5 \cdot 10^6$);
- 4 – раствор полиизопрена в толуоле ($C = 0,1$ кг/м³; $M_r = 0,5 \cdot 10^6$);
- 5 – раствор полибутадиена в толуоле ($C = 0,1$ кг/м³; $M_r = 0,6 \cdot 10^6$);
- 6 – раствор полибутадиена в толуоле ($C = 0,1$ кг/м³; $M_r = 1,2 \cdot 10^6$);
- 7 – раствор полиизопрена в нефти ($C = 0,1$ кг/м³; $M_r = 0,5 \cdot 10^6$)

Из рисунка 1.3 следует, что чем выше относительная молекулярная масса полимерного образца (M_r) и чем больше его концентрация (C), тем ближе значение λ_P к продолжению в

турбулентную область гипотетической кривой ламинарного течения $\lambda = 64/\text{Re}$ и тем больше величина $\Delta\lambda = \lambda_s - \lambda_p$.

Количественно величину эффекта Томса ($DR, \%$) принято оценивать по относительному изменению коэффициента гидравлического сопротивления, выраженному в процентах

$$DR, \% = \frac{\lambda_s - \lambda_p}{\lambda_s} \cdot 100\% = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_s} \cdot 100\%, \quad (1.10)$$

или после подстановки в формулу (1.10) значения λ из уравнения Дарси – Вейсбаха (1.9), имеем эту же формулу, но содержащую экспериментально измеряемые величины

$$DR, \% = \frac{\Delta P_s \cdot Q_p^2 - \Delta P_p \cdot Q_s^2}{\Delta P_s \cdot Q_p^2} \cdot 100\% = \left(1 - \frac{\Delta P_p \cdot Q_s^2}{\Delta P_s \cdot Q_p^2}\right) \cdot 100\% \quad (1.11)$$

По величине $DR, \%$ оценивают энергетический выигрыш от применения полимерных добавок, т.е. уменьшение энергетических затрат на перекачку единицы объёма жидкости. В магистральных трубопроводах при использовании полимерных добавок, как правило, происходит одновременное уменьшение потерь давления на трение (ΔP_p) и увеличение объёмной скорости течения (Q_p).

Таким образом, эффективность полимерной добавки мы можем характеризовать приращением объёмного расхода текущей жидкости ($\Delta Q = \Delta U \cdot \pi R_w^2$), вызванного добавлением полимера. На практике для численной оценки эффективности полимерной добавки удобнее использовать величину относительного снижения гидродинамического сопротивления DR , которую можно оценить по формуле [11–13]:

$$DR = \left(1 - \frac{Q_s^2}{Q_p^2}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{t_p^2}{t_s^2}\right) \cdot 100\%, \quad (1.12)$$

где Q_s – объёмный расход растворителя; Q_p – объёмный расход полимерного раствора; t_s и t_p – времена истечения фиксированного объёма ($V = Q \cdot t = \text{const}$) растворителя (s) и полимерного раствора (p) через трубу радиуса R_w .

Максимально возможный эффект будет наблюдаться при полной ламинаризации потока, т.е. при $\lambda_p = \lambda_s$. В этом предельном случае максимальный эффект составит [14, 22]

$$DR, \% = \left(1 - \frac{\lambda_{\text{лам.}}}{\lambda_{\text{тур.}}}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{202}{\text{Re}^{0.75}}\right) \cdot 100\% \quad (1.13)$$

Таким образом, можно прогнозировать, что в идеальных условиях самая эффективная присадка, введенная в оптимальном количестве, не проявит эффекта, превышающего рассчитанного по формуле (1.13). Другие исследователи [23] предлагают заменить в выражении формулу для коэффициента сопротивления при ламинарном режиме $\lambda_{\text{лам}} = 64/\text{Re}$ на формулу $\lambda =$

$2,36 \cdot R^{-0,58}$, описывающую эмпирически найденную асимптоту максимального снижения сопротивления в области $4000 < Re < 40000$.

На практике максимально возможная эффективность меньше, так как полностью ламинаризовать поток жидкости не представляется возможным. Существует так называемая асимптота Вирка [24] для минимально достижимого коэффициента гидравлического сопротивления

$$f^{-1/2} = 19 \cdot \log(Re \cdot f^{1/2}) = 32,4 \quad (1.14)$$

На основе уравнения (1.14) можно вычислить максимально возможную величину эффекта Томса, достижимую при введении противотурбулентных присадок.

1.2.3. Влияние физико-химических характеристик полимерных растворов на величину эффекта Томса

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал не только по изучению зависимости величины эффекта от числа Рейнольдса (рисунок 1.4), но имеется также и эмпирическая информация о влиянии на турбулентное течение полимерных растворов других параметров [25–27]. К их числу относятся напряжение сдвига на стенке трубы, среднерасходная и динамическая скорости, концентрация раствора и молекулярная масса исследуемого образца полимера, вязкость и термодинамическое качество растворителя, температура и некоторые другие факторы.

Как видно из рисунка 1.4, величина эффекта СГДС с увеличением числа Рейнольдса возрастает для всех изученных пар полимер – растворитель независимо от химической природы растворителя и полимера, а также концентрации и молекулярной массы полимерного образца.

Экспериментально также установлено [28], что в зависимости от физико-химической природы пары полимер – растворитель эффект снижения сопротивления может начать проявляться при разных числах Рейнольдса. Снижение сопротивления может наблюдаться либо сразу после достижения критического значения числа Рейнольдса $Re_{кр.} \approx 2300$, соответствующего началу турбулентного режима течения в цилиндрическом канале, либо начиная с некоторого «порогового» числа Рейнольдса, лежащего в более глубокой области турбулентности $Re_{пор.} > Re_{кр.}$

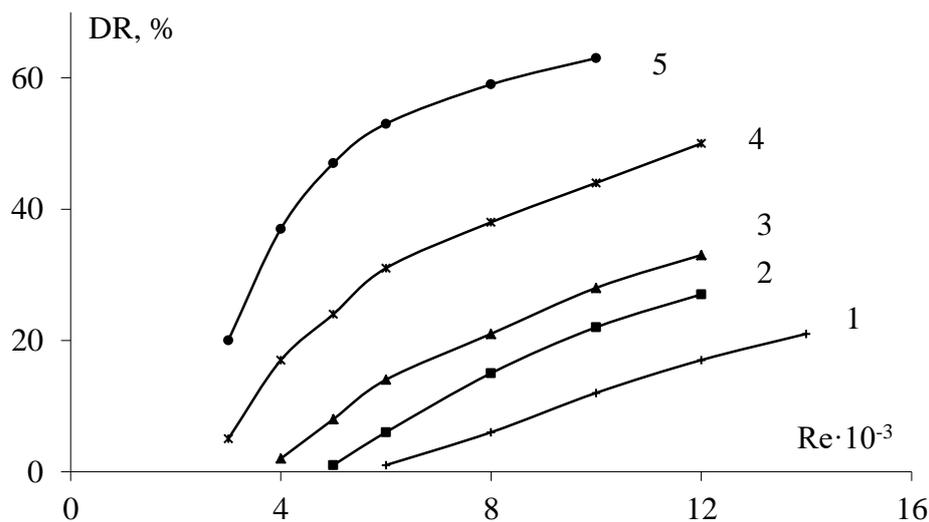


Рисунок 1.4 – Зависимость эффекта снижения гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса для различных систем полимер – растворитель [11]:

- 1 – раствор полиизопрена в толуоле ($C = 0,05 \text{ кг/м}^3$; $M_r = 0,5 \cdot 10^6$);
- 2 – раствор полиизопрена в толуоле ($C = 0,1 \text{ кг/м}^3$; $M_r = 0,5 \cdot 10^6$);
- 3 – раствор полибутадиена в толуоле ($C = 0,1 \text{ кг/м}^3$; $M_r = 0,6 \cdot 10^6$);
- 4 – раствор полибутадиена в толуоле ($C = 0,1 \text{ кг/м}^3$; $M_r = 1,2 \cdot 10^6$);
- 5 – раствор полиизопрена в нефти ($C = 0,1 \text{ кг/м}^3$; $M_r = 0,5 \cdot 10^6$)

Известно, что кинематическая вязкость полимерного раствора зависит не только от физико-химической природы растворителя и концентрации растворенного в ней полимера, а также от его молекулярной массы полимерного образца и температуры раствора. Поэтому изменение хотя бы одной из этих величин, влияющих на вязкость раствора, сопровождается изменением и численного значения «порогового» числа $Re_{пор}$.

Величина «порогового» числа Рейнольдса изменяется также в зависимости и от геометрических размеров трубы. Следовательно, экспериментально определяемую величину $Re_{пор}$, которая в установках с меньшим диаметром цилиндрического канала будет иметь меньшее значение, чем в трубах с большим диаметром, поэтому нельзя считать «незыблемым» количественным критерием $Re_{пор}$, однозначно характеризующим гидродинамические свойства полимерных образцов [28]. Поэтому ряд исследователей [24, 29] в настоящее время отказались от фетишизации конкретного численного значения $Re_{пор}$ и отдают предпочтение альтернативному гидродинамическому параметру – «пороговому» напряжению сдвига на стенке трубы ($\tau_{пор}$). Из рисунка 1.5, построенного на основе экспериментальных данных следует, что не только величина эффекта (DR) зависит от напряжения сдвига, но также видно, что и все пары полимер – растворитель также имеют различные пороговые напряжения сдвига, с которых начинает проявляться эффект Томса. Например, чем больше молекулярная масса

полибутадиена, тем при меньшем напряжении сдвига начнет наблюдаться снижение гидродинамического сопротивления (рисунок 1.5, кривые 1 и 2). Далее будут описаны и другие установленные факторы, которые определяют численные значения τ_{nop} для различных образцов полимеров. Но необходимо обратить внимание на многочисленные эксперименты [28–31] по изучению влияния напряжения сдвига на величину эффекта Томса, в которых показано, что τ_{nop} не зависит от концентрации полимера и диаметра трубы, а определяется только физико-химической природой системы полимер-растворитель. По мнению авторитетных исследователей эффекта СГДС величина «порогового» напряжения сдвига (τ_{nop}) является более надежным критерием оценки начальной эффективности агентов снижения сопротивления, чем Re_{nop} .

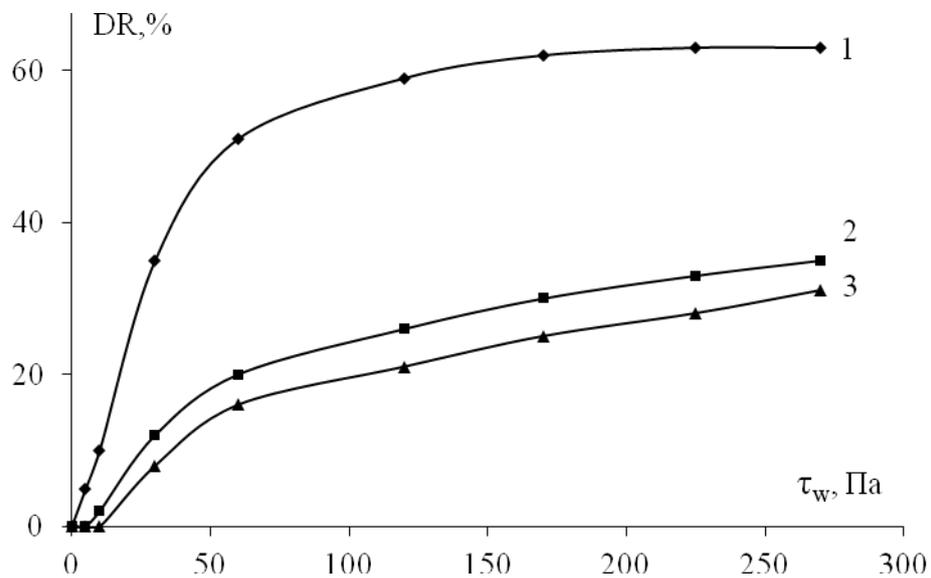


Рисунок 1.5 – Зависимость величины эффекта Томса от напряжения сдвига:

- 1 – раствор полибутадиена в толуоле ($C = 0,1 \text{ кг/м}^3$; $M_f = 1,2 \cdot 10^6$);
- 2 – раствор полибутадиена в толуоле ($C = 0,1 \text{ кг/м}^3$; $M_f = 0,6 \cdot 10^6$);
- 3 – раствор полиизопрена в толуоле ($C = 0,1 \text{ кг/м}^3$; $M_f = 0,5 \cdot 10^6$)

На рисунке 1.6 представлены типичные кривые зависимости величины эффекта снижения гидродинамического сопротивления от концентрации растворов полимеров. Как следует из рисунка, увеличение концентрации сопровождается ростом эффекта СГДС до максимального значения (DR_{max}) при некоторой «оптимальной» концентрации (C_{opt}), а при дальнейшем увеличении содержания полимера в турбулентном потоке происходит монотонное падение величины эффекта Томса. Таким образом, концентрационная зависимость эффекта графически описывается не кривой с насыщением, а кривой с экстремумом. Многочисленными экспериментами [14, 22, 32–34] показано, что при увеличении напряжения сдвига происходит рост величины максимума эффекта (DR_{max}), а вот положение максимума относительно оси

концентрации остается неизменным для данной пары полимер – растворитель при любом напряжении сдвига, т.е. выполняется условие постоянства $C_{opt.} = const$. Подтверждением этой закономерности является работа [36], в которой проводили турбореометрические исследования растворов полиизопрена при различных напряжениях сдвига ($\tau_w = 120$ Па и $\tau_w = 240$ Па). Авторы заключили, что значение оптимальной концентрации для одной и той же пары полимер-растворитель, при которой для нее наблюдается DR_{max} , не зависит от приложенного напряжения сдвига.

Из рисунка 1.6 также видно, что чем больше M полимерного образца, тем меньшее значение имеет «оптимальная» концентрация ($C_{opt.}$), при которой достигается максимальный эффект. Из соображений экономической целесообразности в магистральных трубопроводах обычно используют полимерные добавки в количествах, не превышающих «оптимальную» концентрацию [34].

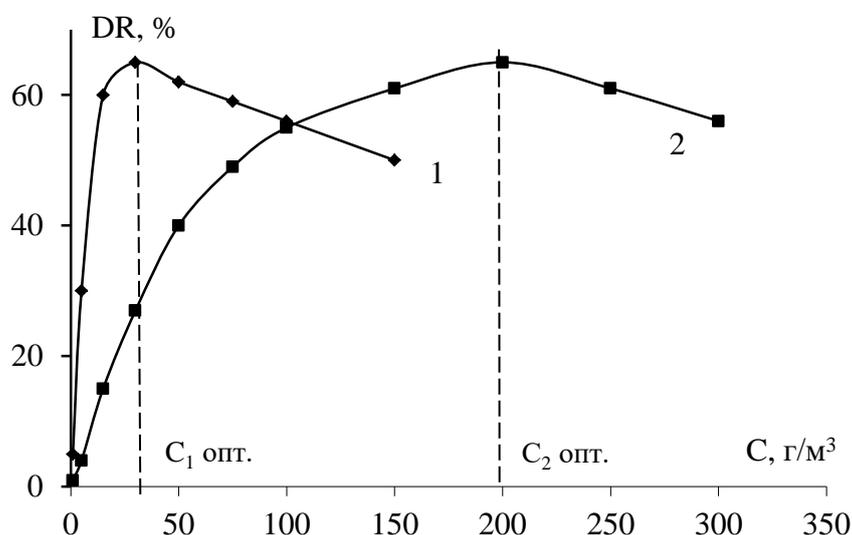


Рисунок 1.6 – Зависимость величины эффекта Томса растворов двух образцов полибутадиена различных молекулярных масс ($M_1 > M_2$) от концентрации полимеров

Для приготовления полимерных растворов используют растворители разного термодинамического качества и различающейся вязкости. Численные значения этих величин определяются химической природой жидкостей и температурой, а для многокомпонентных гомогенных смесей ещё и их компонентным составом. Эта взаимосвязанность физико-химических свойств (вязкости и термодинамического качества растворителя) является следствием одной причины, а именно, следствием наличия в системе межмолекулярного взаимодействия между частицами жидкости. Поэтому попытки исследователей вычленить в «чистом виде» влияние на величину эффекта Томса какого-то одного из этих двух физико-химических параметров имеют условный характер, а получаемые результаты весьма приблизительны и при их трактовке у различных авторов наблюдаются заметные расхождения.

Сведения из литературных источников о влиянии вязкости растворителей на гидродинамическую эффективность полимерных добавок довольно противоречивы. Например, одни исследователи [11] высказывают мнение, что величина СГДС больше в вязких растворителях. К такому выводу можно прийти, если проводить экспериментальные исследования полимерных растворов при одинаковых числах Рейнольдса. Но в турбулентном реометре для достижения некоторого заданного значения числа Re в высоковязких растворителях надо создать значительно большее напряжение сдвига, чем в маловязких жидкостях для получения того же значения числа $Re = const$. Следовательно, увеличение эффекта происходит не из-за высокой вязкости растворителя, а обусловлено большими значениями приложенного напряжения сдвига. В других работах приводится противоположное мнение о влиянии вязкости на величину эффекта.

Категорично утверждается (рисунок 1.7), что противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей эффективны только в растворителях, динамическая вязкость которых не превышает $(10\div 20)\cdot 10^{-3}$ Па·с. Но при проведении натурных испытаний [33] полимерных присадок в магистральном трубопроводе Тихорецк – Новороссийск был получен эффект $DR \geq 20$ % при вязкости перекачиваемой нефти более $\eta \geq 30\cdot 10^{-3}$ Па·с.

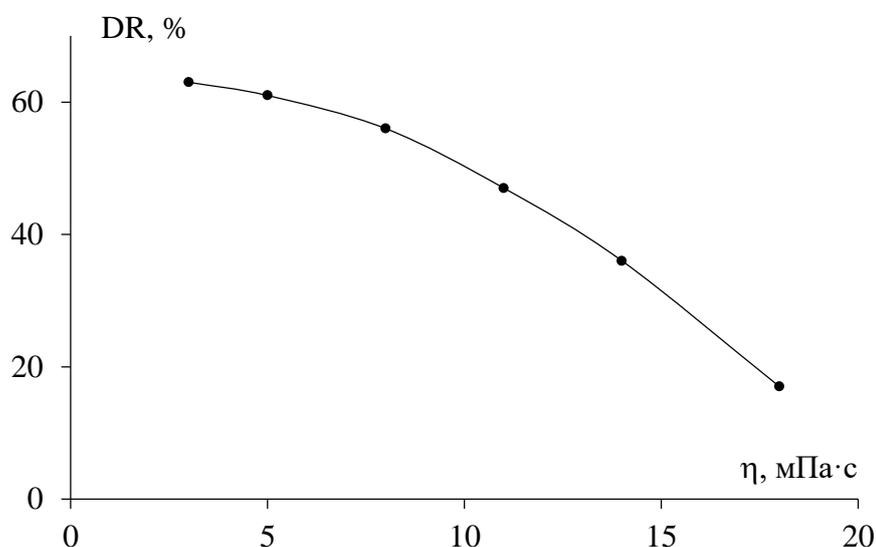


Рисунок 1.7 – Зависимость величины эффекта снижения сопротивления от вязкости растворов полибутадиена в нефти [11]

Причиной такой неоднозначности в оценке влияния вязкости на эффект является то, что при смене одного растворителя другим изменяется не только вязкость, но и его растворяющая способность (термодинамическое качество). Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о доминирующем влиянии на противотурбулентные свойства полимерных растворов термодинамического качества

растворителя по сравнению с его вязкостью. Термодинамически «хорошими» растворителями являются жидкости, в которых межмолекулярное взаимодействие между звеньями макромолекулярных цепей и молекулами растворителя способствует реализации наиболее развернутых конформаций макромолекул, т.е. приводит к разбуханию полимерных клубков и сопутствующему увеличению характеристической вязкости $[\eta]$.

Следовательно, термодинамическое качество жидкости (взаимная совместимость полимера и растворителя) может быть оценено величиной характеристической вязкости. Установлено, что для полимерного образца в растворителе любого термодинамического качества выполняется условие:

$$[\eta]_1 \cdot C_1 = [\eta]_2 \cdot C_2, \quad (1.15)$$

согласно которому для достижения определенной (фиксированной) величины эффекта $DR = const$ в «плохом» растворителе требуется во столько раз бóльшая концентрация C_1 по сравнению с концентрацией C_2 , во сколько раз характеристическая вязкость его растворов $[\eta]_1$ меньше характеристической вязкости в «хорошем» растворителе $[\eta]_2$. Например, необходимо учитывать, что замена высоковязкой нефти на маловязкие растворители углеводородной природы (гептан, толуол, бензин, керосин и т.д.), как правило, сопровождается увеличением в них характеристической вязкости $[\eta]_{УГЛ.ЖИД.} > [\eta]_{НЕФТЬ}$ растворов полимерного образца и в соответствии с известным равенством $[\eta]_1 \cdot C_1 = [\eta]_2 \cdot C_2$ происходит закономерное уменьшение величины концентрации $C_{УГЛ.ЖИД.} < C_{НЕФТЬ}$, при которой достигается заданное значение величины эффекта ($DR_{УГЛ.ЖИД.} = DR_{НЕФТЬ} = const$). В лабораторных условиях замену высоковязких растворителей на маловязкие растворители близкой химической природы проводят с целью расширения диапазона чисел Рейнольдса, в котором проводят исследование полимерных растворов на лабораторных реометрах, которые конструктивно ограничены малыми радиусами рабочих трубок, а значит и малыми значениями чисел Рейнольдса. Изменение термодинамического качества растворителя и, соответственно характеристической вязкости, кроме полной замены жидкости одной химической природы на другую может быть осуществлено и другими способами: варьированием состава многокомпонентного растворителя, введением микропримесей специфических реагентов, изменением температуры и т.д. [11].

В исследованиях [36–38] изучалась противотурбулентная эффективность полимерных растворах в широком интервале температур. Установлено, что при постоянном значении числа Рейнольдса повышение температуры ведёт к заметному уменьшению СГДС. Одни исследователи [39, 40] объясняют это затрудненностью деформаций и ориентаций макромолекул вдоль потока из-за высокой интенсивности теплового движения. Иная точка зрения предполагает, что это связано с уменьшением кинематической вязкости раствора.

Следовательно, для сохранения в экспериментах при повышенных температурах условия постоянства числа Рейнольдса $Re = \frac{\bar{U} \cdot D}{\nu} = const$ необходимо снижать среднерасходную скорость течения жидкости, т.е. уменьшать напряжение сдвига, что неизбежно приведет к падению величины эффекта (рисунок 1.8). Однако экспериментально доказано [41], что при любом значении напряжения сдвига эффект с ростом температуры тем не менее уменьшается (рисунок 1.8)

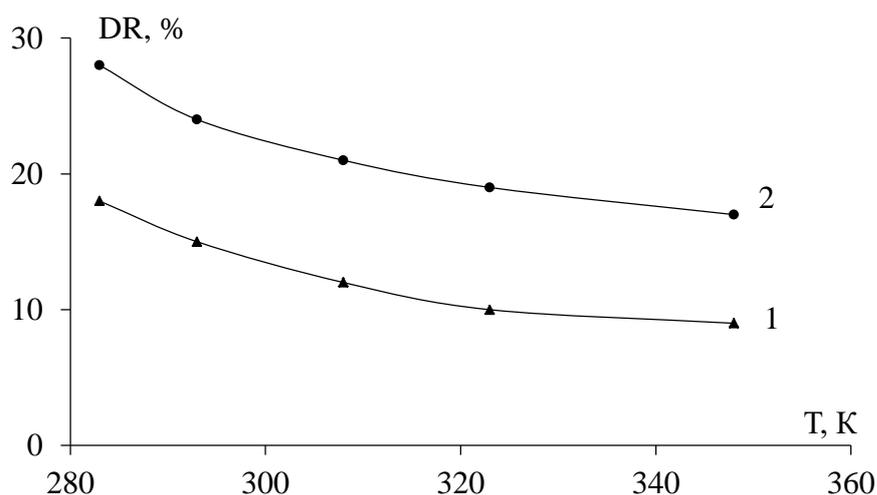


Рисунок 1.8 – Зависимость величины эффекта Томса раствора полибутадиена ($M_r = 6 \cdot 10^5$) в толуоле ($C = 0,05$ кг/м³) от температуры при различных напряжениях сдвига [41]:

$$1 - \tau_w = 60 \text{ Па}; \quad 2 - \tau_w = 180 \text{ Па}$$

1.3. Деградация полимерных растворов при турбулентном течении

Еще на начальном этапе изучения эффекта снижения гидродинамического сопротивления была отмечена нестабильность полимерных растворов в сдвиговом поле скоростей [42, 24], которую исследователи часто объясняют деструкцией макромолекул.

Деструкция, приводящая к разрыву ковалентных связей основной полимерной цепи и уменьшению молекулярной массы, может быть вызвана различными причинами: нагреванием раствора или механическим воздействием при его перемешивании, прохождением раствора через местные сопротивления в трубопроводных сетях или участках с продольным растяжением [43], действием окислителей и т.д.

При увеличении напряжения сдвига на стенке трубы интенсивность деструкции возрастает, а при прохождении через насосные перекачивающие станции (НПС) протяженных магистральных нефтепроводов эффективность противотурбулентных добавок падает вплоть до нуля [34]. В работе [44] методом эксклюзионной жидкостной хроматографии было изучено

молекулярно-массовое распределение (ММР) полистирола при воздействии на его разбавленный раствор продольного гидродинамического поля. Они установили, что разрыв молекул происходит преимущественно посередине, а величина эффективного времени жизни цепи как целого в продольном поле является сильно убывающей функцией ММ цепи и градиента скорости.

В настоящее время существует и иная, но менее распространенная точка зрения на нестабильность полимерных растворов. В работе [45] наблюдаемые факты снижения величины эффекта авторы объясняют не уменьшением молекулярной массы полимерного образца вследствие разрыва полимерной цепи, а деградацией полимерных растворов, не объясняя физико-химический смысл, который они вкладывают в этот термин.

В работе [111] были проведены исследования влияния химически активных соединений по отношению к двойной связи, имеющейся в диеновых полимерах. Были изучены три качественно различных раствора: полибутадиен ($C = 0,05 \text{ кг/м}^3$) в толуоле; полибутадиен ($C = 0,05 \text{ кг/м}^3$) в толуоле, насыщенном гидрохиноном и полибутадиен ($C = 0,05 \text{ кг/м}^3$) в толуоле, насыщенном перекисью бензоила (рисунок 1.9). Как следует из рисунка 1.9, кривая 2, описывающая уменьшение приращение объёмного расхода полимерного раствора (уменьшение эффективности полимерного раствора с гидрохиноном), расположена на рисунке хотя и несколько ниже, но симбатна кривой двухкомпонентной системы полибутадиен – толуол (кривая 1). Меньшую величину эффекта полимерного раствора с гидрохиноном по сравнению с двухкомпонентным раствором мы объясняем [111] изменением термодинамического качества растворителя, что сопровождается изменением степени иммобилизации растворителя макромолекулярными клубками и, соответственно, их объёмов. Скорость же падения эффективности полимерного раствора с перекисью бензоила заметно больше (рисунок 1.9, кривая 3), и этот раствор после десяти проходов приобретал желтую окраску [111]. Появление окраски у растворов с перекисью бензоила свидетельствует о протекании в системе химических превращений. Перекись бензоила, будучи соединением малоустойчивым к термическому воздействию, под действием сдвиговых усилий и интенсивного выделения тепла при течении в пристенной области трубы легко распадается на активные радикалы, которые раскрывают двойные связи полибутадиеновых цепей. Образующиеся при этом полимерные макрорадикалы взаимодействовали с ближайшими в пространстве двойными связями макромолекул, и, таким образом, происходит внутри- и межмолекулярная «сшивка» цепей с образованием полимерных смол. Упругость (жесткость) таких пространственно «сшитых» макромолекул заметно возрастает, поэтому величина эффекта падает.

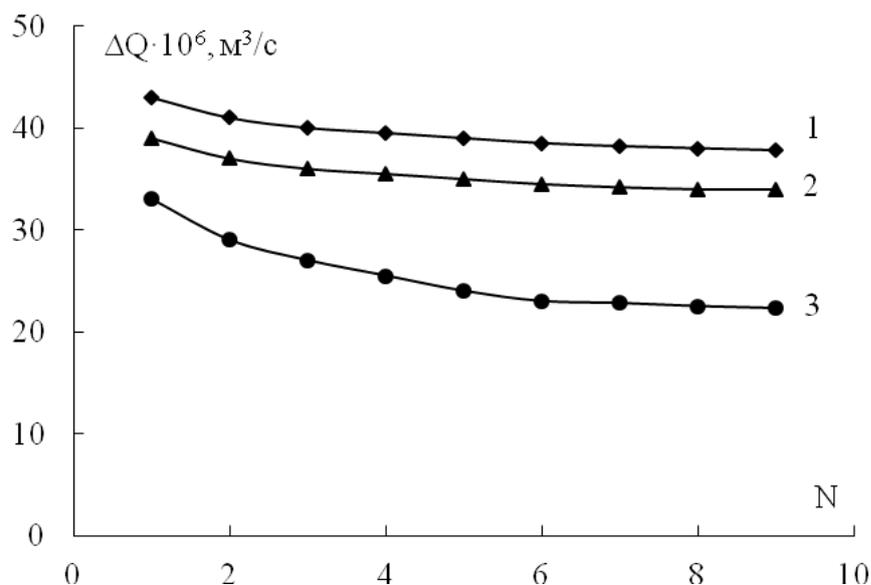


Рисунок 1.9 – Зависимость величины эффекта Томса от числа проходов раствора полибутадиена ($C = 0,05 \text{ кг/м}^3$) в толуоле через канал турбулентного реометра [111]:

- 1 – двухкомпонентный раствор полимера;
- 2 – полимерный раствор, насыщенный гидрохиноном;
- 3 – полимерный раствор, насыщенный перекисью бензоила

Аналогичную интерпретацию допускают и результаты работы различных авторов [128, 129], в которых отмечается падение эффекта в растворах полимеров, обладающих химически активными функциональными группами. Например, в водном растворе полиакриловой кислоты в присутствии ионов многовалентных металлов происходит внутримакромолекулярная «сшивка», сопровождающаяся увеличением жесткости полимерных клубков, что приводит к падению величины эффекта.

Также нами отмечено [111], что при многократном прохождении через цилиндрический канал реометра предельно разбавленных водных растворов полиэлектролитов в средах с различными значениями pH, наблюдается резкое изменение величины приращения объемного расхода (ΔQ) полимерного раствора по сравнению с объемным расходом растворителя.

Как следует из рисунка 1.10 (прямая 1), величина эффекта Томса у раствора полиакриловой кислоты в щелочной среде ($\text{pH} = 10$) не меняется при каждом последующем проходе раствора через канал реометра.

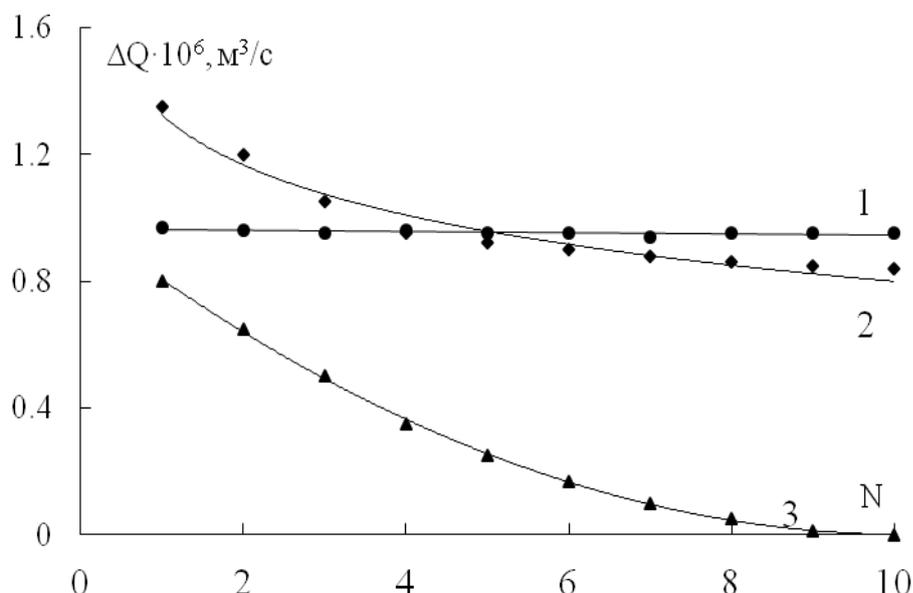


Рисунок 1.10 – Зависимость приращения объёмного расхода жидкости (ΔQ) от числа проходов через цилиндрический канал турбореометра разбавленных растворов полиакриловой кислоты ($C = 0,002 \text{ кг/м}^3$) в средах с различными значениями pH [111]:

1 – pH = 10; 2 – pH = 7; 3 – pH = 3

Макромолекулы при $\text{pH} = 10$ ионизованы вследствие полной диссоциации карбоксильных групп и их клубки, заметно увеличившиеся в объёме вследствие отталкивания отрицательных зарядов, жестко локализованных на полимерной цепи, также взаимно отталкиваются [111]. Такие одноименно заряженные клубки, находящиеся в максимально развернутых конформациях, полностью заполняют объём раствора (объёмная доля макромолекулярных клубков в растворе $\psi \approx 1$) и они не склонны формировать ассоциаты из нескольких макромолекул. Поэтому из-за отсутствия процесса распада крупных надмолекулярных ансамблей уменьшения эффекта не наблюдается [111]. В нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) диссоциация карбоксильных групп слабой акриловой кислоты незначительна и суммарный отрицательный заряд на макромолекуле невысок, поэтому такие клубки способны образовывать ассоциаты, которые под действием сдвиговых нагрузок легко распадаются до размеров одиночных и изолированных друг от друга клубков (V_k). Наконец, величина эффекта Томса у подкисленного раствора акриловой кислоты с каждым очередным проходом постоянно уменьшается вплоть до полного исчезновения (рисунок 1.10, кривая 3). В растворе при $\text{pH} = 3$ диссоциация карбоксильных групп полностью подавлена, на цепях отсутствуют заряды, разворачивающие их, а поэтому объёмы клубков значительно меньше, чем в щелочной и нейтральной средах. Из этих нейтральных клубков могут формироваться надмолекулярные образования, легко разрушающиеся в сдвиговом потоке [111].

1.4. Теоретическое и прикладное значение эффекта Томса.

1.4.1. Теоретическое описание эффекта снижения гидродинамического сопротивления

Понимание механизма явления снижения гидродинамического сопротивления (СГДС) дальше полуэмпирических теорий не продвинулось. В настоящее время идет накопление экспериментального материала для нового осмысления этого сложного явления. Динамика публикаций по теме изучения эффекта Томса представлена в работе [46], где проанализировано более 3800 публикаций. Следует отметить, что после первого нефтяного кризиса 1973-1974 гг. интерес к полимерным агентам снижения сопротивления достиг максимума в 1977 г. Примерно с 2000 г. число ежегодных публикаций возросло и в период с 2000 по 2010 гг. оно значительно превысило предыдущие годы, вероятно, из-за удорожания энергоносителей. W.Ge в своём обзоре [46] отмечает, что большинство публикаций приходится на журнальные статьи (~70%). Патенты составляют ~ (10 %), а остальные работы приходятся на обзоры, отчеты, тезисы конференций и монографии.

Теоретическое описание турбулентного движения жидкости само по себе является непростой и пока окончательно нерешенной задачей. При описании же эффекта Томса необходимо учитывать и другие дополнительные факторы, которые ещё больше усложняют задачу. К экспериментально установленным факторам, оказывающим влияние на способность полимеров снижать гидродинамическое сопротивление, следует отнести: молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера, его концентрацию в растворе, температуру, вязкость и термодинамическое качество растворителя, конформационное состояние макромолекул в растворе, присутствие активных низкомолекулярных компонентов, деградацию полимера в процессе течения, предысторию растворов, число Рейнольдса, напряжение сдвига, диаметр трубы, шероховатость стенок, наличие местных сопротивлений и условия входа жидкости в цилиндрический канал.

Кроме того, иногда трудно выделить в чистом виде влияние на эффект какого-то параметра, поскольку изменение одного влечет за собой изменение других. Так, например, уменьшению температуры приводит к увеличению вязкости и изменению термодинамического качества растворителя, при этом меняется и конформационное состояние макромолекул в растворе. Неполное воспроизведение условий эксперимента различными исследователями является, по всей вероятности, ещё одной причиной противоречивости некоторых данных, описанных в литературных источниках.

К настоящему времени для объяснения сущности эффекта Томса предложено несколько десятков гипотез [47]. В зависимости от принятого подхода их можно условно разделить на три класса: адсорбционные, структурные и базирующиеся на реологии вязкоупругих сред.

Адсорбционные гипотезы предполагают, что снижение гидравлического сопротивления происходит благодаря адсорбции полимера на стенке трубы. Однако эксперименты [48] с добавками красителя показали, что адсорбция полимера на стенке незначительна. Не нашла подтверждения адсорбционная гипотеза и в экспериментах авторов [49], которые наносили высококонцентрированный гель полимера на стенку трубы с последующей прокачкой воды. Ими было установлено, что этот гель постепенно смывается, в результате чего наблюдается увеличение коэффициента гидравлического сопротивления: для трубы диаметром 1,88 мм – после прокачки примерно 2000 ее объёмов, а для трубы диаметром 3,91 мм – 400 объёмов.

Структурные гипотезы предполагают, что полимерные добавки образуют в турбулентном потоке макро- или микрочастицы [49, 51–53], или возможно, макромолекулярные клубки [53, 54], обеспечивающие гашение турбулентности.

Популярными гипотезами являются те, в которых объяснение снижения гидравлического сопротивления основывается на реологии вязкоупругих сред. При этом вязкоупругие свойства разбавленных растворов полимеров описываются с помощью нескольких моделей [54]: механической Бургерса-Френкеля; «ожерелья» Каргина-Сломинского-Рауза; свободнопроницаемого клубка Бики; непроницаемого клубка Кирквуда-Райзмана-Зимма; частично проницаемого клубка. Авторы работ [12, 55, 56] в отличие от авторов структурных гипотез считают, что при использовании растворов полимеров турбулентность не подавляется, а различными способами замедляется. Данная группа гипотез также имеет ряд несоответствий. Так и не удалось выделить характерные свойства, которые бы однозначно приводили к снижению гидравлического сопротивления. Если влияние вязкоупругих свойств очевидно в концентрированных растворах, то в разбавленных растворах с вязкостью, близкой к вязкости перекачиваемой углеводородной жидкости, такое влияние надо ещё доказать. Наконец, некоторые растворы, обладающие вязкоупругими свойствами, не снижают гидравлического сопротивления. И, наоборот, растворы, не обладающие вязкоупругостью, снижают потери напора на трение при турбулентном течении.

В обзоре [57] все гипотезы объединены в три большие группы в зависимости от того, какому из факторов отводится ведущая роль в механизме: масштабу длины, масштабу времени или энергетическому балансу турбулентного потока. Гипотезы первой группы связывают снижение сопротивления с соизмеримостью линейного масштаба турбулентности и радиуса вращения макромолекул. Во второй группе гипотез предполагается совпадение частоты турбулентных пульсаций и обратной величины времени релаксации молекулы полимера. В

третьей группе предполагается перераспределение энергетического баланса турбулентного потока в присутствии полимерных добавок. Большинство исследователей предпочитают модель, основанную на масштабе времени, поскольку линейный размер полимерной молекулы на несколько порядков меньше размера турбулентных вихрей в момент начала снижения сопротивления, тогда как время релаксации полимера примерно такого же порядка, что и временной масштаб турбулентности.

Следует отметить работу [58], в которой движение макромолекулярных клубков (или их ассоциатов) в пристенной области рассматривается как непрерывная совокупность деформаций-поворотов, а вязкий подслои представляется совокупностью тел качения, имеющих размеры ~ 100 нм. Используя модельные представления именно этой гипотезы, оказалось возможным оценивать размеры макромолекул из данных, полученных на турбулентном реометре [59, 60].

Присутствие в растворе вязкоупругих макромолекулярных клубков с иммобилизованным растворителем приводит к увеличению скорости течения полимерного раствора (U_p) по сравнению со скоростью течения растворителя (U_s). Из этой модели выводится уравнение $\Delta U = U_p - U_s$, адекватно описывающее зависимость приращения среднерасходной скорости (ΔU) от гидродинамических параметров течения и физико-химических характеристик раствора полимера. Величина ΔU в цилиндрическом канале задается напряжением сдвига, объёмной долей макромолекулярных клубков в растворе и их модулем упругости в растворителе с известными плотностью и вязкостью

$$\Delta U = U_p - U_s = \Psi \cdot \frac{\tau_w}{\sqrt{\rho \cdot G}} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{G}{\tau_w}} \right), \quad (1.16)$$

где $\Psi \approx \frac{[\eta] \cdot C}{1 + [\eta] \cdot C}$ – объёмная доля макромолекулярных клубков в растворе, зависящая

от характеристической вязкости $[\eta]$ и концентрации раствора (C), плотность которого (ρ);

$\tau_w = \frac{\Delta P}{2L} \cdot R_w$ – напряжение сдвига на стенке трубы; ΔP – потери давления на трение в

цилиндрическом канале, длина и радиус которого (L) и (R_w) соответственно; $G = \frac{kT}{V_k} = \frac{RT}{[\eta] \cdot M}$

– упругость макромолекулярного клубка, объём которого (V_k); $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$, Дж/К – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Так как основная часть жидкости перемещается в ядре турбулентного потока практически без изменения скорости слоев (рисунок 1.2, кривые 2 и 3), то после умножения приращения скорости на площадь поперечного сечения трубы, равную $\sim \pi R_w^2$, получили формулу для расчета увеличения объёмного расхода $\Delta Q = \pi R_w^2 \cdot \Delta U$. Следовательно, величина приращения объёмного расхода полимерного раствора $\Delta Q = Q_p - Q_s$ по сравнению с объёмным расходом растворителя может быть рассчитана по формуле

$$\Delta Q = \pi R_w^2 \cdot \Psi \cdot \frac{\tau_w}{\sqrt{\rho \cdot G}} \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{G}{\tau_w}}\right), \quad (1.17)$$

В области развитой турбулентности, в которой значения напряжения сдвига имеют достаточно большие значения ($\tau_w \gg G$), выражение 1.17 преобразуется до вида [60]:

$$\Delta Q = \pi R_w^2 \cdot \psi \cdot \tau_w \cdot \sqrt{\frac{3\pi}{2\rho \cdot kT}} \cdot V_k \quad (1.18)$$

1.4.2. Практическое применение эффекта Томса

Эффект Томса нашел свое практическое применение во многих областях человеческой деятельности [61–67]. Вопрос о возможном проявлении эффекта Томса в медицине долгое время оставался без внимания. Следует отметить работу [129], где описываются эксперименты по возможности применения эффекта в медицинской практике. Авторы статьи сделали основной упор на двух областях применения – медицине и транспортировке нефти. Последнее оказалось особенно ценным применением данного эффекта.

Магистральные нефтепроводы потребляют на собственные нужды 0,4% энергетического содержания нефти, перекачиваемой на 1000 км, а для продуктопроводов эта цифра равна 0,5% [68]. В последние три десятилетия особенно активно изучаются высокомолекулярные соединения, растворимые в углеводородных жидкостях [69, 11, 12].

Повышенный интерес к таким полимерам обусловлен производственной потребностью в них нефтеперекачивающих компаний, так как стремительное развитие сети магистральных нефтепроводов выдвигает важнейшую задачу снижения энергозатрат на транспортировку нефти [12, 25, 70].

В подавляющем большинстве случаев при перекачке нефти и нефтепродуктов по трубопроводам реализуется турбулентный режим течения, объёмный расход при котором слабо зависит от вязкости. Поэтому в последнее время все чаще применяются энергосберегающие технологии трубопроводного транспорта с использованием антитурбулентных присадок,

которые, как было показано выше, снижают энергетические потери в трубопроводе за счет уменьшения коэффициента гидродинамического сопротивления.

В нефтеперекачивающей практике часто возникают ограничения по давлению. Когда в магистраль, работающую с полной нагрузкой, врезаются трубопроводы со вновь открываемых месторождений, существует проблема «передавить» эту нефть, поскольку насосы не всегда способны обеспечить необходимый перепад, и, кроме того, трубы имеют ограничения по давлению. Такие проблемы часто возникают в разработке шельфовых месторождений, когда прокладывать новые магистральные трубопроводы крайне дорого. В этих случаях применение добавки просто необходимо.

Добавка полимера даёт возможность более гибко использовать сеть трубопроводов: расширять «узкие» места, восполнять объём поставок после вынужденного простоя, реагировать на дефицит электроэнергии в том или ином районе, а также на изменение рыночной цены на нефть. Кроме того, добавка полимера может применяться для ускоренного извлечения нефти из скважины, для сокращения времени загрузки и выгрузки танкеров. С помощью присадки можно учитывать сезонное увеличение потребления тех или иных нефтепродуктов.

Первым в изучении возможности применения полимерных присадок в нефтепроводах была компания Сопосо, которая в конце 60-х годов приступила к изучению эффекта Томса в углеводородных жидкостях. В результате в 1979 г. на Транс-Аляскинском нефтепроводе был испытан полимерный агент снижения гидродинамического сопротивления нефти CDR 101 на основе полиизобутилена. Его применение позволило существенно увеличить пропускную способность трубопровода диаметром 1220 мм.

Отечественная добавка ВИОЛ, представляющая собой 10%-й раствор высших сополимеров альфа-олефинов в гептане, впервые была испытана в 1991 году на магистральном трубопроводе Александровское – Анжеро-Судженск [71, 72]. При содержании полимера в потоке 40 г/м^3 эффект составил 21%. В 1993 году на нефтепроводе Тихорецк – Новороссийск была использована та же добавка ВИОЛ, но полученная по усовершенствованной технологии [34, 73]. Сопротивление было снижено на 23% при концентрации полимера 7 г/м^3 . Последний натурный эксперимент показал, что антитурбулентная добавка ВИОЛ по своим технологическим характеристикам не уступает зарубежным аналогам. К достоинствам этой присадки следует отнести отсутствие негативных последствий на процессы нефтепереработки при ее использовании в концентрации, не превышающей 100 г/м^3 . Более того, присутствие полимера в тяжелых кубовых остатках после перегонки нефти благотворно влияет на физико-механические свойства битума, который в дальнейшем используют для строительства

дорожного полотна. Наличие высокоэластичного полимера в битуме повышает морозостойкость асфальтобетонной конструкции.

Известны публикации о лабораторных экспериментах с нефтяными эмульсиями прямого типа, выполненных в лабораторных условиях [74]. В нашей работе [75] проведены комплексные исследования возможности применения полимерных добавок для перекачки как «прямых», так и «обратных» водонефтяных эмульсий.

В последние годы большинство фирм-производителей противотурбулентных присадок (ПТП) отказались от производства высоковязких концентратов растворного типа, а сосредоточились на изготовлении противотурбулентных присадок нового поколения [76–78], обладающие рядом преимуществ.

Во-первых, переход от протитурбулентных присадок растворного типа к присадкам суспензионной формы сопровождается увеличением доли полезного (полимерного) вещества в единице объёма дозируемой жидкости.

Во-вторых, присадки нового поколения имеют коллоидную структуру, благодаря чему их вязкость на порядок ниже, чем у присадок растворного типа. Данные преимущества заметно оптимизируют её технологические свойства при вводе в промышленный трубопровод, находящийся в эксплуатационном режиме под высоким давлением.

Современные суспензионные ПТП содержат от 20 до 30 % полимера и способны увеличивать производительность нефтепроводов на величину до 25 %. Они сохраняют устойчивость к расслоению в течение длительного времени (1 год и более) и могут применяться в широком интервале температур от минус 40 до плюс 50 градусов.

В настоящее время мировое производство ПТП составляет около 20 тыс. тонн/год, из которых 6–7 тыс. тонн/год потребляется в России. Ведущими производителями ПТП в мире являются компании Baker Hughes и Conoco Phillips, которые на 90% обеспечивают потребность нефтедобывающей промышленности всего мира в антитурбулентных присадках [79].

При столь высоком потреблении ПТП на российском рынке производство отечественных присадок отсутствует. Себестоимость получения 1 кг присадки составляет примерно 140–150 рублей, а рыночная цена на зарубежные присадки превышает 300 рублей. Высокая цена при растущем спросе делает актуальной задачу по разработке способа получения и создания производства отечественной противотурбулентной присадки.

Приведенные примеры практического использования полимеров и противотурбулентных присадок на их основе свидетельствуют о высоком прикладном потенциале эффекта снижения гидродинамического сопротивления в трубопроводном транспорте нефти.

1.5. Способы получения противотурбулентных присадок

Полимеры, используемые в составе противотурбулентных присадок должны хорошо растворяться в углеводородных жидкостях и иметь высокую молекулярную массу (M_r) в несколько миллионов. Из растворимых в углеводородах полимеров в составе антитурбулентных присадок наибольшее применение нашли полимеры и сополимеры высших альфа-олефинов. Во-первых, из-за возможности синтеза на катализаторах Циглера-Натта высших альфа-олефинов со сверхвысокой молекулярной массой и, во-вторых, стоимость этих полимеров относительно невысока. Исследование состава существующих на рынке ПТП показало, что из альфа-олефинов наибольшее практическое применение нашли полимеры и сополимеры 1-гексена и 1-децена.

Все противотурбулентные присадки, применяющиеся в настоящее время, можно разделить на две группы: растворные (гелиевые) и суспензионные. Растворные присадки представляют собой раствор полимера в неполярной жидкости, такой как гексан, нефрас, керосин и др. Суспензионные присадки, в свою очередь, представляют собой суспензию полимера в слабополярных жидкостях, таких как спирты, гликоли и их эфиры. Суспензионные присадки содержат более 25 % активного полимера, в то время как растворные присадки менее 10 %.

В истории развития и становления технологии получения противотурбулентных присадок отчетливо прослеживаются несколько этапов. На первом этапе были разработаны каталитические системы полимеризации высших альфа-олефинов. Работы велись в основном в направлении повышения гидродинамической эффективности образующихся полимеров и их растворимости в нефти и нефтепродуктах [32]. Результатом явилось создание растворных противотурбулентных присадок.

На втором этапе развиваются различные способы получения эффективных суспензионных противотурбулентных присадок, в основе которых в большинстве случаев лежит блочная полимеризация и криогенное измельчение блочного полимера.

В настоящее время активно разрабатываются способы, позволяющие получить суспензию полимера уже на стадии полимеризации. К ним относятся микроблочная полимеризация в капсулах и суспензионная полимеризация в среде перфторированных алканов. Схематическая диаграмма, отражающая классификацию способов получения противотурбулентных присадок, приведена на рисунке 1.11.

Первые противотурбулентные присадки, представляющие собой раствор полимера в углеводородном растворителе, появились в 80-х годах прошлого столетия. Их получают

(со)полимеризацией альфа-олефинов в среде растворителя [80]. Такая технология получения растворной присадки проста и является практически безотходной. Мономер или смесь различных мономеров смешивается с углеводородным растворителем, который хорошо растворяет как сами мономеры, так и образующийся в результате химической реакции полимер и одновременно проявляет инертные свойства по отношению к компонентам каталитической системы. В качестве растворителя используют легкие углеводороды, предпочтительно нефрас (прямогонный бензин) с интервалом кипения от 75 до 150 °С. Более легкие фракции нефти нежелательно применять из-за их возможных потерь при хранении присадки вследствие их испарения, более тяжелые – могут содержать примеси, отравляющие катализатор.



Рисунок 1.11 – Классификация способов получения противотурбулентных присадок

Для проведения растворной полимеризации чаще всего применяют реактор с рубашкой периодического типа (рисунок 1.12). В реактор загружают растворитель [16], мономер (либо смесь мономеров), охлаждают до необходимой температуры, продувают азотом и вносят компоненты катализатора: трихлорид титана и диэтилалюминий хлорид (ДЭАХ). Объемное содержание мономера не должно превышать 12–15 %, иначе вязкость продукта становится слишком высокой.

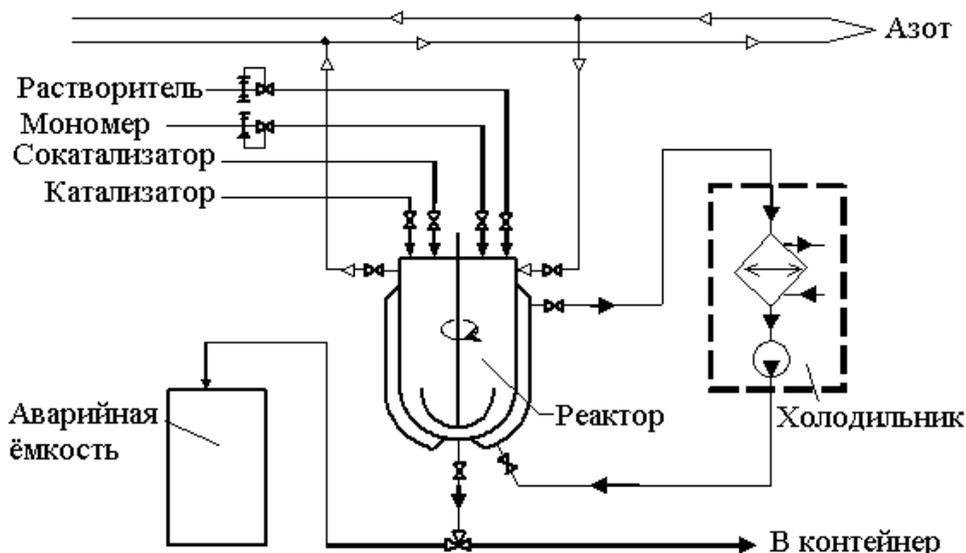


Рисунок 1.12 – Принципиальная схема процесса получения растворной присадки [16]

Несомненным достоинством этой технологии является то, что присадка получается без отходов и в одну стадию [81, 82]. Основным направлением исследований, описанных в конце 80-х годов, было увеличение скорости растворения присадки в углеводородной среде. Прежде всего, данная задача решается применением различных мономеров и путем синтеза рентгеноаморфных сополимеров высших альфа-олефинов [83, 84].

Несмотря на кажущуюся привлекательность технологии, присадки растворного типа обладают рядом недостатков. Главный недостаток растворных присадок – их высокая вязкость, из-за которой для закачки в трубопровод требуется создание высокого давления дозирующих насосов. Кроме того, содержание полимера в растворной присадке составляет не более 10%, а это из-за большой доли (90%) содержания гидродинамически неактивного растворителя связано с большими транспортными издержками при её доставке от производителя к потребителю.

В силу указанных выше недостатков, растворные присадки практически уступили место присадкам суспензионного типа. Противотурбулентные присадки суспензионного типа представляют собой суспензию частиц полимера, имеющих размер от 50 до 1000 мкм, в среде органической жидкости-нерастворителя. В роли нерастворителя используют высшие спирты, гликоли, простые и сложные эфиры и их олигомеры, а также смеси из вышеперечисленных веществ, которые при попадании в нефть неограниченно с ней смешиваются. Для предотвращения агломерации частиц полимера применяют антиагломераторы, в качестве которых можно использовать соли органических кислот, амиды или сложные эфиры высших карбоновых кислот [97].

ПТП суспензионного типа содержат больше полимера (25–35 %) по сравнению с растворными присадками, при этом они имеют на порядок меньшую вязкость и в случае водной основы совершенно не огнеопасны. Однако их главным преимуществом является более высокая эффективность, поскольку суспензионные присадки готовят из блочного полимера, имеющего очень высокую молекулярную массу, чем полимер, полученный полимеризацией в среде растворителя.

В большом количестве патентов, относящихся к способу получения ПТП суспензионного типа, описано криогенное измельчение полимеров [86, 87], которое включает в себя следующие стадии:

1. Получение блочного полимера высших альфа-олефинов;
2. Охлаждение полимера ниже температуры его стеклования в среде жидкого азота и его криогенное измельчение;
3. Приготовление устойчивой суспензии частиц в жидкости-нерастворителе.

Стадия блочной полимеризации должна протекать в реакторе, изолированном от атмосферного кислорода и влаги, чтобы не дезактивировать катализатор Циглера–Натта. Кроме того, общей проблемой блочной полимеризации является предотвращение разогрева реакционной массы. Экзотермическая реакция полимеризации высших альфа-олефинов в массе мономера на глубоких стадиях превращения сопровождается местными перегревами из-за высокой вязкости среды. Повышение температуры реакции всегда приводит к снижению молекулярной массы продукта, поэтому для успешного осуществления блочной полимеризации подбирают геометрию реактора таким образом, чтобы обеспечивался эффективный теплообмен.

К недостаткам блочной полимеризации можно также отнести длительное время синтеза (несколько суток при периодической загрузке), сложность контроля температурного режима процесса и отвода тепла, выделяющегося в результате полимеризации. При ведении процесса до очень глубоких конверсий (более 90 %) возможно образование «балластного» полимера с невысокой молекулярной массой. В случае остановки процесса на 70–80 % конверсии возникает проблема утилизации не вступившего в реакцию мономера.

Продукт блочной полимеризации представляет собой полимеры и сополимеры высших α -олефинов, которые являются высокоэластичными каучукоподобными материалами с низкой температурой стеклования (поли-1-октен, например, имеет температуру стеклования ниже минус 70°C), их механическое измельчение проводят в среде жидкого азота, т.е. ниже их температуры стеклования. Полимер охлаждают ниже температуры стеклования и подают в криомельницу, где происходит измельчение до размера несколько сотен микрон. Продукт помола поступает в сепаратор, где мелкую фракцию отделяют от крупной и подают в резервуар для приготовления суспензии. Крупную же фракцию возвращают на измельчение.

Для эластомерных материалов характерно холодное течение, поэтому важной проблемой является предотвращение слипания частиц измельчённого полимера в крупные агломераты. Применение ПАВ в процессе измельчения, например, стеарамида [88], препятствует слипанию крошки. Воски, кремнезём, сажа, глина, тальк, стеараты металлов могут также с успехом применяться для предотвращения агломерации частиц полимера в суспензии.

Основным недостатком описанной технологии является необходимость применения криогенного измельчения полимера, которое приводит к механической деструкции молекул полимера, и, как следствие, к снижению его молекулярной массы и ухудшению его способность уменьшать гидродинамическое сопротивление. Помимо этого, высокая стоимость жидкого азота, а также небезопасность эксплуатации установок криогенного измельчения также делает технологию проблематичной. Поэтому в настоящее время наблюдается тенденция исключения криогенного измельчения из технологии получения противотурбулентной присадки суспензионного типа.

В качестве одного из альтернативных способов измельчения полимера до частиц размером менее 600 мкм применяют мельницы ротор-статорного типа [89]. Измельчение полимера в них достигается за счет многократной циркуляции частиц полимера через измельчающий механизм, состоящий из двух режущих дисков (ротора и статора), вращающихся в противоположных направлениях. Частицы измельченного полимера помещают в дисперсионную среду, в которую предварительно добавляют антиагломератор. Полученная суспензия представляет собой готовую противотурбулентную присадку.

Недостатком вышеописанного способа является интенсивное механическое воздействие на частицы полимера в процессе измельчения, которое приводит к деструкции молекул и потере молекулярной массы полимера. Помимо этого, стоит иметь в виду, что поли-альфа-олефины являются весьма пластичными материалами, которые практически невозможно измельчить при комнатной температуре ввиду их налипания на детали измельчающих механизмов. Кроме того, частицы полимера значительно разогреваются в процессе измельчения, что приводит к их слипанию друг с другом.

Другим подходом к получению суспензионных ПТП, принципиально отличающимся от вышеописанных способов, является получение суспензии еще на стадии полимеризации альфа-олефинов. В патенте [90] описан способ, смысл которого заключается в том, что ПТП получают путем капсулирования и последующей микроблочной полимеризацией высших альфа-олефинов. С помощью специальной форсунки капельки мономера, содержащего катализатор, помещают в оболочку, предотвращающую отравление катализатора. Внутри форсунки имеется цилиндрический канал малого диаметра, окруженный цилиндрическим каналом большего диаметра. Через канал малого диаметра поступает мономер с катализатором, а через

межтрубное пространство между двумя каналами поступает материал оболочки. Скорости потоков подобраны таким образом, что материал оболочки равномерно покрывает капельки мономера с катализатором, в результате образуются капсулы, в которых в течение 24–72 часов протекает процесс микроблочной полимеризации высших альфа-олефинов до конверсии 95 %.

В основе еще одного способа получения ПТП, описанного в патенте [91], лежит осуществление суспензионной полимеризации альфа-олефинов в среде перфторированных алканов (ПФА). С одной стороны, ПФА являются инертной средой и поэтому не дезактивируют активные центры каталитической системы Циглера-Натта. С другой стороны, ПФА не являются растворителем как для высших альфа-олефинов, так и для их полимеров, что позволяет осуществить суспензионную полимеризацию. Продуктом суспензионной полимеризации высших альфа-олефинов является тонкодисперсная суспензия, которая после замены дорогостоящего ПФА на дисперсионную среду другой химической природы представляет собой товарную форму ПТП суспензионного типа.

Недостатком всех перечисленных способов формирования ПТП суспензионной формы является использование дорогостоящих компонентов, многостадийность процесса, применение специфического оборудования и повышенные требования к соблюдению нюансов технологического регламента.

Одна из первых попыток получить суспензию полимера из раствора путем осаждения описана в патенте [92]. В указанной работе осаждение полимера из раствора происходит путем постепенного добавления изопропилового спирта. При таком медленном добавлении изопропиловый спирт абсорбируется раствором полимера, и в определенный момент происходит образование суспензии. Безусловным преимуществом данного способа по сравнению с механическим измельчением блочного полимера является снижение доли ручного труда, так как отпадает необходимость получать мелкодисперсную крошку полимера.

Вместе с тем осаждение полимера изопропиловым спиртом имеет ряд серьезных недостатков. Изопропиловый спирт является малоподходящей средой для суспензионных ПТП вследствие своей высокой летучести и токсичности. Высокая летучесть спирта может привести к изменению состава ПТП при хранении, что в итоге может вызвать нарушение устойчивости суспензии и агломерацию частиц полимера. Невозможность использовать изопропиловый спирт в качестве дисперсионной среды для ПТП приводит к появлению дополнительных технологических стадий, таких как отделение полимера от жидкости с последующим разделением осадителя и растворителя, концентрирование суспензии и приготовление товарной формы ПТП. Помимо этого, в случае использования блочного полимера стоит учитывать также наличие стадии приготовления раствора полимера в углеводородном растворителе.

Таким образом, множество дополнительных стадий делает описанный способ трудоемким и энергозатратным. Альтернативным методом получения тонких дисперсий является превращение полимера в суспензионную противотурбулентную присадку путем пересадения. [93]

Для получения тонкодисперсной суспензии предлагается использовать термическое пересадение (со)полимеров высших альфа-олефинов в жидкости, которая образует с полимером систему с верхней критической температурой смешения, значение которой лежит ниже $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такая жидкость является нерастворителем для (со)полимера при температуре близкой к комнатной и становится растворителем при температуре выше критической температуры смешения. К недостаткам данного способа можно отнести следующее:

во-первых, перед растворением блока полимерного тела требуется проведение подготовительной стадии измельчения высокоэластичного полимера, что сопровождается дополнительными затратами на оборудование и электроэнергию. Кроме того, на этой стадии, возможно протекание механодеструкции полимерных цепей;

во-вторых, при нагревании системы выше критической температурой смешения, вследствие инерционности растворения высокомолекулярных соединений, необходимо достаточно длительное время до полной гомогенизации раствора, что снижает общую производительность. Кроме того, длительное нагревание приводит к термической деструкции полимера и, как следствие, к снижению качества ПТП;

в-третьих, при охлаждении системы часто происходит расслоение, что приводит к образованию скорее не суспензии, а хлопьевидного полимера, набухшего в нерастворителе (например, в смеси гексанол-1 и монометилового эфира дипропиленгликоля в соотношении 2:1). При больших концентрациях полимера данная система является очень нестабильной и может легко коагулировать в единый массивный студень.

1.6. Постановка цели и задач исследования

Литературный анализ показал, что открытый в середине прошлого столетия эффект Томса нашел широкое применение в различных отраслях человеческой деятельности. Особо важным оказалось применение его в нефтеперекачивающей промышленности. Однако накопленный к настоящему времени огромный экспериментальный материал по эффекту Томса противоречиво объясняется разными исследователями. Кроме того, на данный момент теоретическое состояние проблемы остается однозначно до конца не решенным.

Существующие на данный момент суспензионные ПТП, содержащие в своем составе на порядок больше активного компонента, оказались более эффективны и экономически выгоднее

присадок растворного типа. Однако патентный анализ показал, что, во-первых, существующие многостадийные процессы получения суспензионных противотурбулентных присадок основаны на применении дорогостоящего и небезопасного оборудования (криогенное измельчение), либо с применением дорогостоящих реагентов (перфторированные алканы), что ведет к увеличению стоимости конечного продукта. Во-вторых, описанные в патентах способы получения не раскрыты полностью, существуют множество «подводных камней», которые требуют тщательного контроля всех стадий получения. Учитывая, что производство суспензионных ПТП в России отсутствует, а потребление зарубежных суспензионных ПТП составляет ~10 тыс. тонн/год, и с каждым годом всё возрастает, актуальной задачей является разработка относительно недорогого, легко воспроизводимого процесса получения отечественных суспензионных присадок на основе полигексена.

Таким образом, в результате проведенного анализа была сформулирована цель работы, суть которой заключается в необходимости разработки физико-химического обоснования нового способа получения полимерной присадки суспензионной формы, растворимой в углеводородных жидкостях, и исследование её влияния на скорость турбулентного течения в цилиндрическом канале.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- провести теоретические и экспериментальные исследования зависимости величины эффекта снижения гидродинамического сопротивления (СГДС) полимерами от температуры;
- расширить представления о влиянии термодинамического качества растворителя на объёмы макромолекулярных клубков в растворе;
- установить причину уменьшения величины СГДС предельно разбавленных растворов при турбулентном перемешивании при малых скоростях сдвига;
- подобрать оптимальные компоненты и условия получения мелкодисперсной суспензии полимера и установить их влияние на процесс осаждения;
- изучить зависимость размера частиц, формирующихся в процессе осаждения полимера из раствора, от полярности дисперсионной среды;
- исследовать физико-химические, реологические и противотурбулентные свойства полученной суспензионной присадки на основе полигексена.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являлись нефтерастворимые полимеры разной молекулярной массы и различной химической природы (полиизопрен, полибутадиен и его сополимер со стиролом, поли- α -олефины (полигексен и его сополимеры) и многие другие образцы), а также противотурбулентные присадки коллоидной формы импортного и российского производства. Физико-химические, реологические и противотурбулентные свойства были исследованы у трех десятков образцов полимеров различных молекулярных масс, имеющих промышленное происхождение или синтезированных в лабораторных условиях Института катализа СОРАН и ООО НИОСТ «Сибур-Томскнефтехим». Молекулярные массы некоторых образцов полимеров, растворимых в углеводородных жидкостях, приведены в таблице 2.1, а в таблицах 2.2 и 2.3 даны значения характеристической вязкости в гептане полимеров, выделенных из суспензионных присадок зарубежного и российского производства.

Таблица 2.1 – Значения молярной массы некоторых образцов полимеров

Наименование показателя	Натуральный каучук SVR-3L	Синтетический каучук SKI-3S	Полигексен ESM-22	Полигексен ESM-25
Относительная молекулярная масса, M_r ,	$2,04 \cdot 10^6$	$1,51 \cdot 10^6$	$6,74 \cdot 10^6$	$5,11 \cdot 10^6$

Таблица 2.2 – Значения характеристической вязкости исследуемых образцов полимеров, выделенных их суспензионных присадок зарубежного производства.

Образец поли- α -олефина	Baker	Necadd-1	X-Pand	Liquid Power
$[\eta]$, м ³ /кг	3,1	2,8	2,3	2,1

Таблица 2.3 – Значения характеристической вязкости исследуемых образцов полимеров, выделенных их суспензионных присадок российского производства.

Образец поли- α -олефина	M-Flowtreat	ТурбулентМастер-8010	ForeFTA (м.FTA)	КОЛТЕК ПТН 3170
$[\eta]$, м ³ /кг	1,8	2,3	2,5	3,1

Полные результаты исследований гидродинамических и физико-химических свойств присадок зарубежного и российского производства, полученных при выполнении договора №

990 П/НИР/02-41/2012 «Лабораторные испытания противотурбулентных присадок российского производства», приведены в Приложениях А и В.

2.2. Реактивы и вещества для приготовления полимерных растворов и коллоидных систем

В качестве растворителей полимеров использовали в основном углеводородные фракции «Нефрас С2» (ТУ 38.401-67-108-92) и бензин марки АИ – 80, а также некоторые другие индивидуальные органические жидкости (гептан, толуол, циклогексан, бутанол, октанол, изопропиловый спирт и другие). Как видно из рисунка 2.1, результаты которого получены методом газовой хроматографии, основными компонентами нефраса С2 являются: н-гептан (12), метилциклопентан (16), 2-метил-1,4-пентадиен (9), бензол (19). Нефрас С2 при температуре $T = 298 \text{ К}$ имеет плотность $\rho = 690 \text{ кг/м}^3$ и кинематическую вязкость $\nu = 0,56 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Нефрас в настоящее время применяется в качестве углеводородного растворителя при промышленном синтезе полиолефинов (в том числе и поли- α -олефинов) на катализаторах Циглера-Натта.

Бензин представляет собой более сложную смесь углеводородов (рисунок 2.2), основными компонентами которой также являются алканы нормального и разветвлённого строения: пентан (3), гексан (4, 5), изомеры гептана (9–15), бензол (24), толуол (26), октан (46) и другие компоненты. Необходимо отметить, что в бензиновой фракции суммарное содержание низкомолекулярных ароматических соединений значительно выше, чем в нефрасе С2. Именно этим обусловлена несколько лучшая растворяющая способность бензина и более высокая противотурбулентная эффективность в нём карбоцепных полимеров, чем в нефрасе С2. Бензин при температуре $T = 298 \text{ К}$ имеет несколько бóльшую плотность $\rho = 730 \text{ кг/м}^3$ и кинематическую вязкость $\nu = 0,59 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

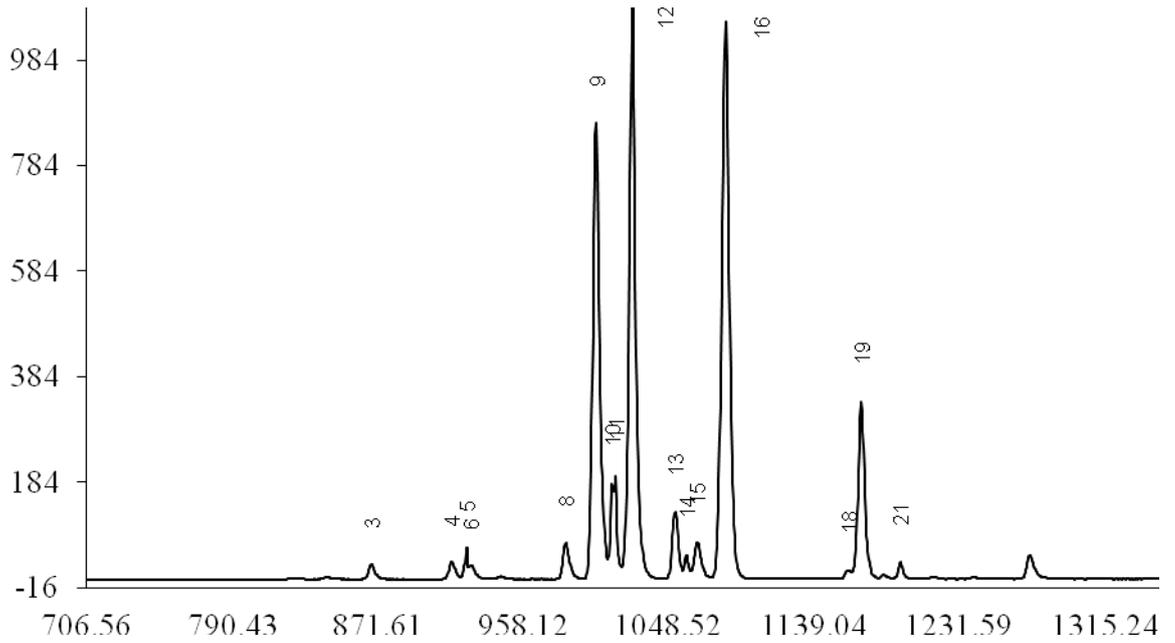


Рисунок 2.1 – График хроматограммы нефраса С2

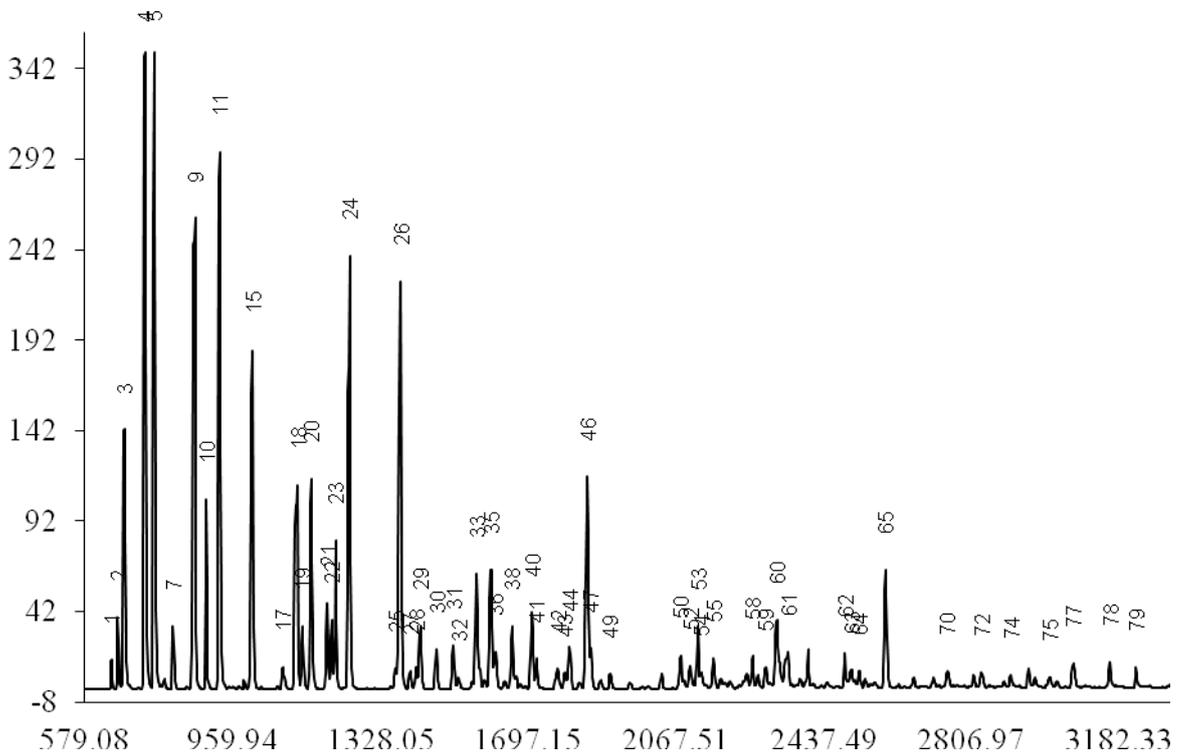


Рисунок 2.2 – График хроматограммы бензина АИ-80

Для получения коллоидных систем из истинных растворов полимеров использовали следующие реактивы:

Бутанол – $T_{пл.} = -90\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{кип.} = 117\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho = 810\text{ кг/м}^3$; $\eta = 0,0034\text{ Па}\cdot\text{с}$;

Гексанол – $T_{пл.} = -52\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{кип.} = 157\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho = 820\text{ кг/м}^3$; $\eta = 0,0065\text{ Па}\cdot\text{с}$;

Октанол – $T_{пл.} = -16\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{кип.} = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho = 824\text{ кг/м}^3$; $\eta = 0,0073\text{ Па}\cdot\text{с}$;

Стеариновая кислота – х.ч.; Гидроксид натрия – х.ч.

В качестве стабилизаторов получаемой суспензии использовали: сажу (технический углерод), кокс, бентонит (глина).

Технический углерод (сажа) – мелкодисперсный порошок ($d \approx 10 - 100\text{ мкм}$), полученный при изотермическом разложении углеводородов в отсутствие окислителей. Использовали сажу марки П-161 (ТУ 3811573-86)

Кокс – крупнодисперсный ($d \approx 300 - 500\text{ мкм}$) пористый продукт, получаемый при коксовании каменного угля. Гранулы кокса кроме углерода содержат также и примеси неорганических соединений, которые после сгорания остаются в виде золы.

Нефть Усинского месторождения с высоким содержанием смол и асфальтенов использовали для приготовления прямой и обратной водонефтяной эмульсии, которая является аналогом смеси, транспортируемой по трубопроводам на нефтепромыслах.

2.3. Методы исследования.

2.3.1. Идентификация полимерных макромолекул и определение их структуры.

Идентификацию полимерных образцов и установление их строения проводили методом инфракрасной спектроскопии на приборе Shimadzu FTIR 8400 методом НПВО в диапазоне от 3500 до 500 см^{-1} . Метод НПВО представляет собой разновидность отражательной спектроскопии и его иногда называют двукратным пропусканием, поскольку излучение проходит через образец, отражается от зеркальной поверхности, проходит образец еще раз и попадает затем в монохроматор. Спектры НПВО были получены на приставках, помещаемых в ИК-спектрометр. Приставка состоит из двух систем зеркал: одна из них направляет излучение источника в кристалл под постоянным или переменным углом падения; вторая система зеркал направляет излучение в монохроматор ИК-спектрометра. Кристалл НПВО и держатель образца выполнены таким образом, чтобы обеспечить хороший контакт между кристаллом и поверхностью образца, для чего предусматривается создание некоторого сдавливания.

Состав и структуру сополимеров полиолефинов определяли методом ^{13}C -ЯМР спектроскопии на приборе Bruker MSL-400 при температуре $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. В качестве растворителя использовали дихлорбензол.

2.3.2. Определение молекулярной массы образцов полимеров

Молекулярную массу полимерных образцов разной химической природы определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), который основан на измерении времени прохождения через хроматографическую колонку молекул полимера с различной молекулярной массой [106–108]. На рисунке 2.3 в качестве примера приведена кривая ГПХ, полученная для образца полигексена (ПГ) на гель-хроматографе Waters-150С в комплекте с дифференциальным вискозиметром при температуре 140⁰ С в 1,2,4-трихлорбензоле. Данный образец ПГ, имеющий очень высокую среднюю молекулярную массу в окрестностях пяти миллионов, был использован в работе для формирования суспензионной присадки, снижающей гидродинамическое сопротивление. Кривые, характеризующие ММР образцов полимеров другой химической природы, которые были использованы в настоящей работе, приведены в Приложении С.

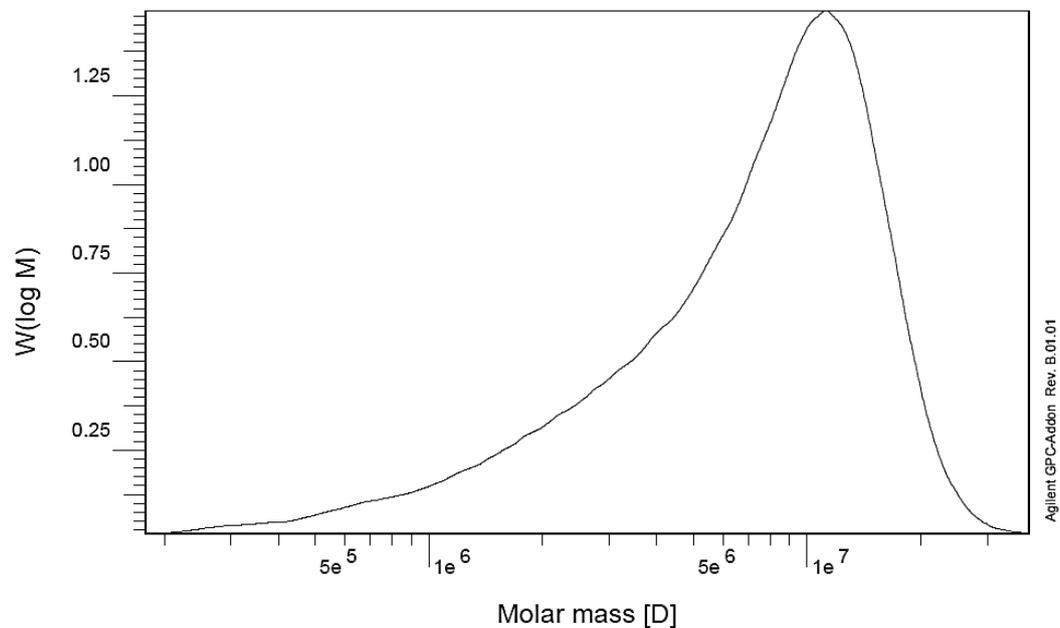


Рисунок 2.3 – Кривая ГПХ образца полигексена

2.3.3. Определение компонентного состава жидкой фазы импортных противотурбулентных присадок

Для определения характеристической вязкости растворов и молекулярной массы полимерных образцов использовали также гидродинамические методы: капиллярную вискозиметрию [108] и турбореометрию [62–65, 67]. Если вискозиметрический метод традиционен и хорошо известен, то турбореометрия является относительно новым методом

исследования разбавленных растворов полимеров и описание её возможностей будет приведено в последующих разделах.

Для определения состава дисперсионной среды присадок коллоидной формы её отделяли центрифугированием от дисперсии полимера и исследовали методом ГХ-МС. Метод ГХ-МС основан на объединении в одном приборе Agilent 1200 методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии [109, 110]. Разделенные в колонке газового хроматографа соединения поступают в масс-спектрометр, где их молекулы ионизируются и образующиеся ионы подвергаются разделению по величине отношения массы к заряду. Фиксируя значения отношения массы к заряду для различных ионов, можно судить о составе исходных веществ в образце. Таким образом, применение масс-спектрометрии дает достаточно полную информацию о составе жидкой дисперсионной среды противотурбулентных присадок.

2.3.4. Метод определения гранулометрического состава дисперсии полимера

Для корректного определения гранулометрического состава дисперсии полимера использовали совокупность нескольких методов. На первом этапе определили средний размер частиц мелкодисперсного порошка полимера, путем фотографирования под микроскопом АКСИОСТАР плюс (AXIOSTAR plus), который имеет светлое и темное поле, фазовый контраст, поляризованный свет, люминесценция, объективы: СР-Ахромат, А-План, Ахроплан (10х-20х-40х). Система анализа изображений реализована на базе цветной цифровой видеокамеры Microcam 3М с максимальным разрешением 3 мегапикселя, специального оптического адаптера и морфометрического программного обеспечения.

С помощью метода непрерывного взвешивания седиментационного осадка [96], получили данные для построения интегральной и дифференциальной гистограмм и кривых распределения частиц по размерам [96, 97]. Седиментационный метод основан на законе Стокса, по которому скорость оседания частиц в вязкой среде под действием силы тяжести зависит от размера частиц и вязкости среды.

Определение гранулометрического состава частиц полимера, размер которых менее 100 мкм производили с помощью сканирующего фотоседиментографа СФ-2М. Принцип работы основан на фотометрическом определении степени экстинкции света (закон Бугера-Ламберта-Берра) и седиментации (закон Стокса) [97]. Сканирование кюветы с суспензией происходит восемью датчиками, расположенными на различной высоте, что позволяет значительно повысить точность измерения и сократить время анализа. Прибор автоматически обрабатывает результаты измерений и выдает их в виде построенной гистограммы распределения.

2.3.5. Метод исследования скорости растворения противотурбулентных присадок

Для изучения кинетики растворения ПТП использовали метод вибрационной вискозиметрии на приборе, разработанном в ИХН СОРАН Богословским А.В. Принцип работы прибора базируется на определении изменений параметров вынужденных колебаний тела правильной геометрической формы, называемого зондом вибрационного вискозиметра, при погружении его в исследуемую среду [113].

2.3.6. Определение вязкости концентрированных растворов полимеров и противотурбулентных присадок

Для определения динамической вязкости концентрированных растворов полимеров и ПТП коллоидной формы при различных температурах использовали метод ротационной вискозиметрии. В приборе «Реотест.2» исследуемая жидкость помещается в малый зазор между двумя коаксиальными цилиндрами, необходимый для создания сдвигового течения Куэтта исследуемой среды. Один из цилиндров на протяжении всего опыта остаётся неподвижным, а другой совершает вращение с заданной угловой скоростью. Таким образом в жидкости, помещенный в зазор между цилиндрами прибора, задаются определенные скорости сдвига между слоями и регистрируются соответствующие им напряжения сдвига. Расчет вязкости проводится по формуле Ньютона.

2.3.7. Метод определения состава растворителей

Компонентный состав растворителей изучали методом газовой хроматографии. Условия разделения летучих компонентов приведены в таблице 2.4

Таблица 2.4 – Условия разделения компонентов бензина на стеклянной капиллярной колонке SE-30

Параметр	Условия разделения
Длина колонки (SE-30)	100 м
Диаметр колонки (SE-30)	0,25 мм
Расход газа-носителя (гелия)	1 мл/мин
Начальная температура	50
Конечная температура	180
Скорость программирования температуры	3 град/мин.
Объём пробы	0,3 мл
Детектор	ПВД

2.3.8. Турбореометрический метод исследования полимеров

Основная часть экспериментальных исследований свойств противотурбулентных присадок выполнена на турбулентном реометре [11, 114], который конструктивно прост и является установкой разомкнутого типа (рисунок 2.4). Главным рабочим узлом турбореометра является цилиндрический канал длиной (L) и радиусом (R_w). Верхний открытый конец трубки сообщается с рабочей камерой реометра, в которую заливается исследуемая жидкость, т.е. растворитель – (s) или полимерный раствор (p). Через другой конец, снабженный запорным клапаном К4, жидкость имеет выход во внешнюю среду и далее попадает в приемник. В приемнике имеется емкость постоянного объема ($V = \text{const}$), подключенная через датчик с фотодиодами к электронному секундомеру, который фиксирует время наполнения емкости (t). Цилиндрический канал и рабочая камера с исследуемой жидкостью находятся в термостатируемой «рубашке», в которую от термостата (криостата) подается теплоноситель. Таким образом, температурный интервал, в котором имеется возможность проводить исследования, определяется температурами кипения и застывания жидкостей, а также техническими возможностями термостата или криостата. Избыточное давление в рабочей камере для создания необходимого перепада давления (ΔP) при течении жидкости в трубке задают при помощи газовой системы, работающей на азоте или инертном газе. Газовая система состоит из баллона со сжатым газом, ресивера, соединительных трубопроводов, а также запорных кранов К1, К2, К3 и манометров М1 и М2. Сравнительные измерения объёмных расходов чистого растворителя и полимерных растворов выполняют в турбулентном реометре при одинаковых заданных перепадах давления $\Delta P_s = \Delta P_p = \text{const}$. С учетом последнего условия расчет величины эффекта снижения гидродинамического сопротивления (%,) проводится по формуле

$$DR, \% = \left(1 - \frac{Q_s^2}{Q_p^2}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{t_p^2}{t_s^2}\right) \cdot 100\% \quad (2.1)$$

в которой ($Q = V/t$) – объёмный расход жидкости (растворителя или раствора); t_s или t_p – время истечения растворителя или полимерного раствора соответственно.

Затем рассчитывают объёмный расход и другие параметры течения: число Рейнольдса ($Re = 2Q/\pi \cdot R_w \cdot \nu$), среднюю скорость ($\bar{U} = Q/\pi R_w^2$), величину приращения объёмного расхода ($\Delta Q = Q_p - Q_s$) полимерного раствора по сравнению со скоростью течения чистого растворителя (Q_s) при одинаковых напряжениях сдвига, коэффициент гидродинамического

сопротивления тестируемой жидкости ($\lambda = 4R_w \cdot \Delta P / L \cdot \rho \cdot \bar{U}^{-2}$) и напряжение сдвига на стенке канала реометра ($\tau_w = \Delta P \cdot R_w / 2L$).

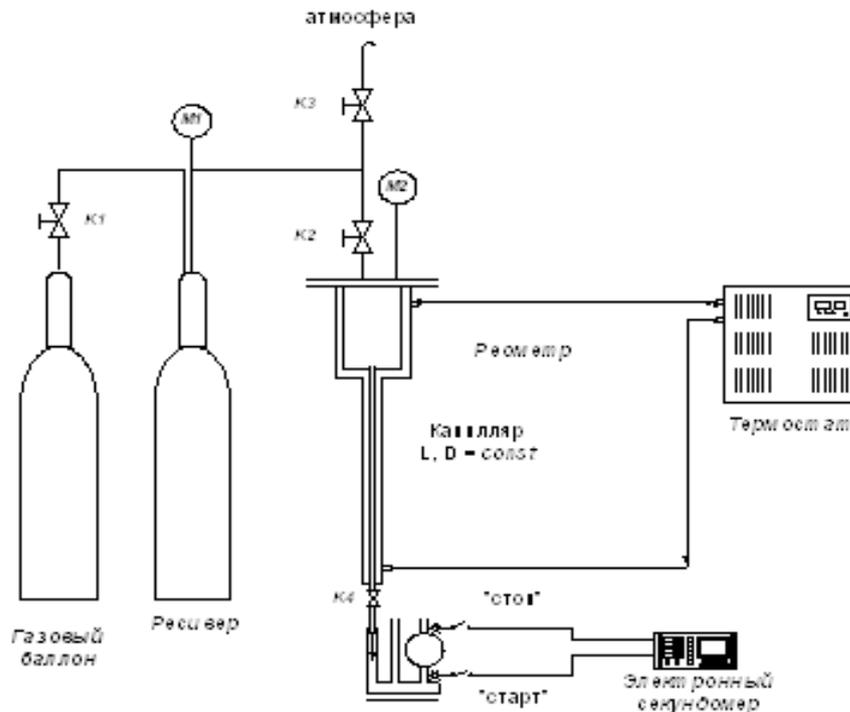


Рисунок 2.4 – Турбулентный реометр

Для проверки достоверности и воспроизводимости результатов, получаемых на турбулентном реометре при ламинарном и турбулентном режимах течения, использовали жидкости разной химической природы: воду, этанол, гексан, нефрас, нефть и другие [114]. В ходе проведения экспериментального измерения текучести растворителей отмечено, что времена истечения одного и того же объема жидкости, фиксируемые электронным секундомером с точностью 0,001 сек., отличаются друг от друга в различных опытах, проводимых в идентичных условиях, не более чем на величину $\Delta t_{эксн} < \pm 0,1$ сек.

Для подтверждения этого экспериментально наблюдаемого факта, а именно границ такого отклонения ($\Delta t_{эксн} = \pm 0,1$ сек) от среднего значения времени ($t_{ср.}$) протекания жидкости под действием определенного заданного перепада давления был проведен теоретический расчет, представленный ниже.

Известно, что объемная скорость турбулентного течения (Q) ньютоновской жидкости под действием заданного перепада давления (ΔP) может быть рассчитана по формуле:

$$Q = 14,8 \cdot \left(\frac{\Delta P}{L \cdot \rho} \right)^{0,571} \cdot \left(\frac{R_w^{2,714}}{\nu^{0,143}} \right) \quad (2.2)$$

При экспериментальном определении объёмной скорости течения жидкости с известной плотностью и вязкости (ρ и ν) через цилиндрический канал с геометрическими параметрами (R_w и L) задается избыточное давление (ΔP) в рабочей камере турбореометра (рисунок 2.4), которое регистрировали при помощи образцового манометра МО1227, имеющего цену деления 250 Па. При установке в турбореометре экспериментального давления ($\Delta P_{\text{ЭКСП.}}$) для проведения конкретного опыта возможна ошибка (Δp), т.е. возможно отклонение от среднего задаваемого давления ($\Delta P_{\text{ЭКСП.}} = \Delta P_{\text{СР.}} \pm \Delta p$) на величину в полцены деления образцового манометра, т.е. $\Delta p = \pm 125$ Па. Эта ошибка приводит к отклонению объёмного расхода в ходе проведения конкретного эксперимента на величину ($\pm \Delta Q$) от среднего значения объёмного расхода ($Q_{\text{СР.}}$), т.е. $Q_{\text{ЭКСП.}} = Q_{\text{СР.}} \pm \Delta Q$. Учитывая, что объёмный расход рассчитывается по формуле $Q = V/t$, то случайная ошибка при установке давления приводит к разбросу результатов измеряемых на турбореометре времен истечения на величину ($\pm \Delta t$) в окрестностях среднего значения ($t_{\text{СР.}}$).

Для определения абсолютной величины экспериментальной ошибки по времени ($\pm \Delta t$) разделим $Q_{\text{ЭКСП.}}$ на $Q_{\text{СР.}}$, которые описываются вышеприведенным уравнением, и получим следующее выражение

$$\frac{Q_{\text{ЭКСП.}}}{Q_{\text{СР.}}} = \left(\frac{\Delta P_{\text{теор}} \pm \Delta P}{\Delta P_{\text{СР.}}} \right)^{0,571} \quad (2.3)$$

После подстановки в последнюю формулу любого произвольного значения заданного давления, например $\Delta P_{\text{СР.}} = 16000$ Па, получим

$$\frac{Q_{\text{ЭКСП.}}}{Q_{\text{СР.}}} = \left(\frac{16000 \pm 125}{16000} \right)^{0,571} = (1 \pm 0,0078)^{0,571} = 1 \pm 0,0045 \quad (2.4)$$

Таким образом, используя $\frac{Q_{\text{ЭКСП.}}}{Q_{\text{СР.}}} = 1 \pm 0,0045$ и зная, что $Q_{\text{ЭКСП.}} = \frac{V}{t_{\text{ЭКСП.}}}$ и

$Q_{\text{СР.}} = \frac{3V}{(t_{\text{ЭКСП.1}} + t_{\text{ЭКСП.2}} + t_{\text{ЭКСП.3}})}$, то можно записать

$$\frac{t_{\text{СР.}}}{t_{\text{ЭКСП.}}} = 1 \pm 0,0045 \quad (2.5)$$

С учетом того, что $t_{\text{ЭКСП.}} = t_{\text{СР.}} \pm \Delta t$, то после преобразования последнего равенства получим $\pm \Delta t = 0,0045 \times t_{\text{СР.}}$. Подставив в последнюю формулу время истечения, например, нефраса ($t_{\text{СР.}} = 11,92$ с) при заданном давлении 16000 Па, получим величину абсолютной ошибки при измерении времени $\Delta t = \pm 0,054$ с. Относительная ошибка же измерения времени течения при этом составляет менее половины процента.

Таким образом, проведенные теоретические рассуждения подтвердили экспериментально наблюдаемый факт, в соответствии с которым в реальных экспериментах при

течении жидкости через канал турбореометра мы также отмечали разброс результатов по времени в пределах, не превышающих $\Delta t \leq \pm 0,1$ с.

Величина эффекта снижения гидродинамического сопротивления жидкостей ($DR, \%$) противотурбулентными добавками рассчитывается по формуле

$$DR, \% = \frac{\lambda_S - \lambda_P}{\lambda_S} \cdot 100\% = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_S} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

или после соответствующих преобразований по более простой формуле:

$$DR, \% = \left(1 - \frac{Q_S^2}{Q_P^2}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{t_P^2}{t_S^2}\right) \cdot 100\% \quad (2.7)$$

где λ_S и λ_P – коэффициенты гидродинамического сопротивления растворителя и полимерного раствора соответственно; Q_S и Q_P – объёмные расходы растворителя и полимерного раствора соответственно; t_S и t_P – время истечения фиксированных (одинаковых) объёмов растворителя и полимерного раствора ($Q_S = Q_P = const$) через цилиндрический канал.

После подстановки в последнюю формулу значений времен истечения полимерного раствора и растворителя ($t_P \pm \Delta t$) и ($t_S \pm \Delta t$), а также проведения ряда несложных преобразований и упрощений, получим выражение для расчета величины эффекта снижения гидродинамического сопротивления

$$DR_{cp}, \% = DR_{эксн}, \% \pm \frac{2\Delta t}{t_S} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

После подстановки в последнюю формулу величины $\Delta t = \pm 0,054$ с и значения времени течения нефраса ($t_S = 11,92$ с) через канал турбореометра при $\Delta P = 16000$ Па получим

$$DR_{cp}, \% = DR_{эксн}, \% \pm \frac{2\Delta t}{t_S} \cdot 100\% = DR_{эксн}, \% \pm 0,9\% \quad (2.9)$$

Таким образом, ошибка при экспериментальном определении на турбулентном реометре и вычислении величины эффекта Томса ($DR, \%$) составляет примерно один процент, поэтому в таблицах результатов, помещенных в Приложениях А и В настоящей работы, приведены целочисленные значения $DR\%$.

Для сравнительной оценки противотурбулентных свойств той или иной полимерной добавки после опытов на лабораторном стенде (рисунок 2.4) в идентичных гидродинамических условиях строили графические зависимости величины эффекта Томса (DR) от концентрации полимера (C) в растворе. В результате гидродинамического исследования различных полимеров (полиакриламид, полистирол, полиизопрен, полибутадиен, поли- α -олефины и др.) установлено, что величина DR при увеличении содержания добавки вначале возрастает практически по линейному закону (рисунок 2.5), достигает максимального значения (DR_{MAX}) при некоторой оптимальной концентрации ($C_{опт}$) и при дальнейшем увеличении концентрации полимера

медленно уменьшается. Таким образом, для всех полимеров независимо от их химической природы концентрационные кривые эффекта являются кривыми не с насыщением, а кривыми с экстремумом. Наиболее эффективными считаются образцы, имеющие наибольшие величины эффекта DR_{MAX} при наименьших значениях концентрации $C_{опт}$.

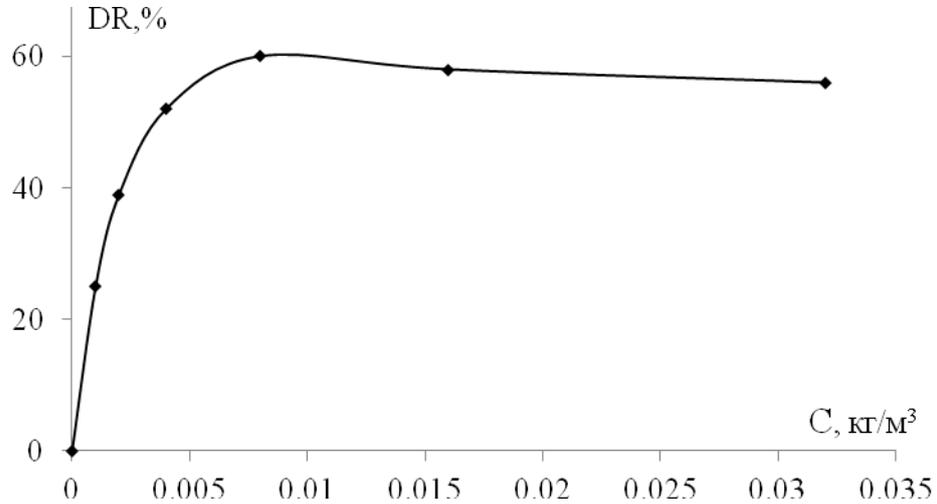


Рисунок 2.5 – Кривая зависимости величины относительного снижения гидродинамического сопротивления раствора (DR , %) от концентрации (C , кг/м³) полигексена в нефрасе. ($C_{опт.} = 0,009$ кг/м³)

2.3.9. Метод определения объёма макромолекулярного клубка в разбавленном растворе

Для расчета объёмов макромолекулярных клубков в растворе представим формулу (1.18), в виде

$$\Delta Q = B \cdot \psi = B \cdot \frac{[\eta] \cdot C}{1 + [\eta] \cdot C}, \quad (2.10)$$

где $B = \pi R_w^2 \cdot \tau_w \cdot \sqrt{\frac{3\pi}{2\rho kT}} \cdot V_k$ – коэффициент уравнения, не зависящий от концентрации разбавленного раствора полимера, в котором клубки находятся в недеформированном состоянии и имеют фиксированные объёмы ($V_k = const$);

$\psi = \frac{[\eta] \cdot C}{1 + [\eta] \cdot C}$ – объёмная доля макромолекулярных клубков с иммобилизованным растворителем, зависящая от концентрации (C) и характеристической вязкости ($[\eta]$).

Проведя несложные преобразования выражения (2.10), детально описанные и экспериментально доказанные в работах [101–104], можно прийти к линейной зависимости $C/\Delta Q$ от C в области разбавленных растворов ($0 < C < C_{онм.}$)

$$\frac{C}{\Delta Q} = q + p \cdot C, \quad (2.11)$$

в которой величина q является численным значением отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат

$$q = \frac{1}{\pi R_w^2 \cdot \tau_w \cdot [\eta]} \cdot \sqrt{\frac{2\rho kT}{3\pi \cdot V_k}}, \quad (2.12)$$

а величина p равна тангенсу наклона прямой

$$p = \frac{1}{\pi R_w^2 \cdot \tau_w} \cdot \sqrt{\frac{2\rho kT}{3\pi \cdot V_k}} \quad (2.13)$$

Графическая интерпретация уравнения (2.11) с использованием экспериментальных данных приведенная на рисунке рисунок 2.6

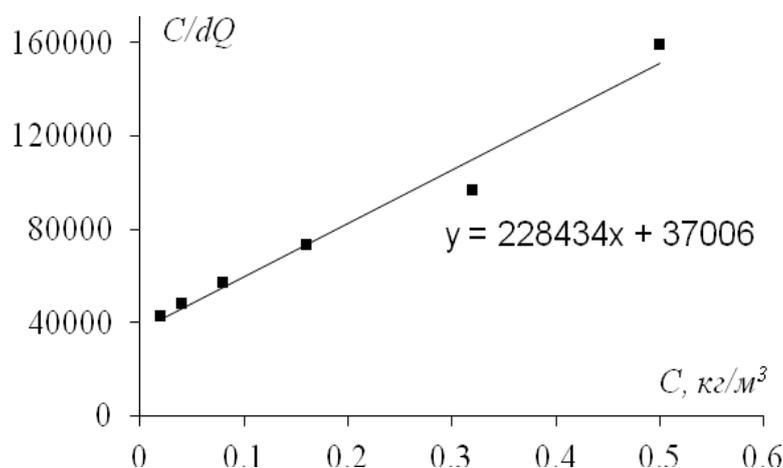


Рисунок 2.6 – Типичная зависимость отношения $C/\Delta Q$ от C для полимеров

Объемы макромолекулярных клубков определяют по формуле

$$V_k = \frac{2\rho kT}{3\pi \cdot (\pi R_w^2 \cdot \tau_w \cdot p)^2} \quad (2.14)$$

Таким образом, турбореометрия является абсолютным методом определения объемов макромолекулярных клубков в предельно разбавленном растворе.

2.3.10. Расчет величины адсорбции полимера турбореометрическим способом в разбавленных растворах

Концентрацию полимера в растворе определяли турбореометрическим методом. Специфической особенностью разбавленных растворов полимеров является то, что их гидродинамические свойства не напрямую зависят от концентрации растворенного полимерного вещества (C), а определяются величиной объемной доли, которую занимают в растворе несоприкасающиеся макромолекулярные клубки с иммобилизованным растворителем. Экспериментально подтвержденная справедливость уравнения (2.11) позволяет использовать

его для определения неизвестной концентрации (C_x) после измерения на турбулентном реометре величины приращения объёмного расхода (ΔQ_x) раствора этой концентрации. Значения коэффициентов q и p определяют предварительно после пропускания через канал турбореометра полимерных растворов известных концентраций. Преобразовав выражение (2.11), в условиях предельно разбавленных растворов, получим формулу для расчета неизвестной концентрации раствора

$$C_x = \frac{q \cdot \Delta Q_x}{1 - p \cdot \Delta Q_x} \quad (2.15)$$

Величину адсорбции полимера на адсорбенте (г/г) рассчитывали по формуле

$$a = \frac{(C_0 - C_x) \cdot V}{q} \quad (2.16)$$

C_0 – исходная концентрация полимера, г/м³; C_x – определяемая концентрация полимера, г/м³; q – навеска сорбента, г; V – объём анализируемого раствора, м³.

2.3.11. Определение удельной поверхности и диаметра пор технического углерода

Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности материалов проводилась с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStar 3020 производства Micromeritics (США) по методу БЭТ. Использовался объёмный вариант сорбционного метода. Удельная поверхность рассчитывается по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Перед экспериментом все образец дегазировали в вакууме (10⁻² Тор) при 200 °С в течение 2 ч.

2.3.12. Оценка коллоидной стабильности полимерных присадок

Определение коллоидной стабильности всех ПТП седиментационным методом в настоящей работе заключалось в следующем. Центрифугирование проводили на центрифуге марки Centrifuge Model 80-2S, при комнатной температуре, после чего фактор устойчивости системы, характеризующий однородность раствора по высоте слоя, определяли отношением высоты границы раздела фаз к общей высоте столба, выраженная в процентах

$$\Phi = \frac{h_{гр.раз.фаз}}{h_{стоба}} \cdot 100\%$$

2.3.13. Метод ультразвуковой обработки суспензии

Традиционным методом диспергирования крупных коллоидных частиц является обработка при помощи ультразвука. Ультразвуковую обработку проводили на установке «Ультразвуковой дезинтегратор UD – 20» фирмы Techrap на частоте 22 кГц при амплитуде колебаний зонда 5–16 мкм, растворитель – толуол ($C = 0,1 \text{ кг/м}^3$). Времена экспериментальной обработки составляли 30 сек., 2 мин., 15 мин., 30 минут. Температура раствора при этом не превышала 30 °С [107].

2.4. Методология работы

В соответствии с поставленными целями и задачами была сформулирована следующая методология данной работы. Она заключалась в том, чтобы провести комплексные физико-химические исследования полимеров разной химической природы и существующих ПТП и на основе полученных результатов разработать собственную методику получения суспензионной ПТП. В соответствии с этим составлена структурно-методологическая схема исследования, представленная на рисунке 2.7.

В ходе исследований планировалось выявить закономерности и основные принципы экспериментального формирования противотурбулентной присадки суспензионной формы на основе полигексена (дисперсная фаза) по методу осаждения его из концентрированного раствора.

Впервые будет установлено:

- Методами турбореометрии, гель-проникающей хроматографии и ИК-спектроскопии решен вопрос о невозможности применения в натурной практике некоторых полимеров, которые в лабораторных условиях снижают гидродинамическое сопротивление при течении жидкости, однако оказываются недееспособными в промышленных нефтепроводах.

- Методам турбореометрии и вискозиметрии выявлена причина увеличения эффекта СГДС при понижении температуры для образцов полимеров любой химической природы, изменение величины эффекта (DR) при изменении термодинамического качества растворителя, а также объяснены причины снижения величины СГДС в предельно разбавленных растворах при многократном прохождении полимерного раствора через цилиндрический канал турбореометра.

- Методами ГХ-МС, ИК-спектроскопии, ЯМР C^{13} , турбореометрии, вискозиметрии и центрифугирования впервые проведено комплексное физико-химическое исследование всех ПТП импортного и отечественного производства.

- Основываясь на термодинамической теории Флори-Хаггинса, установлена термодинамическая зависимость влияния дополнительного компонента при его введении систему полигексен-гептан на процесс осаждения,

- С помощью методов турбореометрии, вискозиметрии и микрофотографирования, проведено исследование влияния добавки полигексена на реологические свойства водонефтяной эмульсии. Установлена причина снижения эффекта снижения гидродинамического сопротивления, на основе которой сделан вывод о химической природе дополнительного компонента в системе: полигексен-гептан.

- Методами БЭТ, турбореометрии и вискозиметрии установлена адсорбция полигексена на мелкодисперсном техническом углероде и определена последовательность формирования трехкомпонентной системы: полимер-растворитель-сажа.

- Методами фотографирования, непрерывного взвешивания седиментационного осадка и седиметографии, а также вибрационной вискозиметрии определен гранулометрический состав получаемых частиц в различных жидкостях-осадителях.

В заключении также будет проведено сравнительное комплексное физико-химическое исследование полученной собственной ПТП суспензионной формы.

Физико-химические и гидродинамические свойства полимерных присадок с противотурбулентными свойствами

Влияние величины напряжения сдвига (τ_w) на способность полимера снижать гидродинамическое сопротивление жидкости при её течении

Метод ГПХ, турбореометрия, вискозиметрия

Влияние физико-химических параметров растворителя на величину эффекта Томса.

Метод ГХ, турбореометрия

Дегградация предельно разбавленных полимерных растворов

Турбореометрия, УЗО

Влияние температуры на величину эффекта Томса.

Турбореометрия, динамическая вискозиметрия

Комплексное физико-химическое изучение суспензионных присадок импортного и отечественного производства

ГХ-МС, ИК-спектроскопия, ЯМР C^{13} , турбореометрия, вискозиметрия, центрифугирование

Получение противотурбулентной присадки суспензионной формы на основе полигексенов

Установление влияния третьего компонента на систему полигексен-гептан на процесс осаждения

Термодинамическая теория Флори-Хаггинса

Подбор дополнительного компонента в системе полигексен-гептан

Микрофотография, вискозиметрия, турбореометрия

Исследования количественной адсорбции полигексена на техническом углеводе

Метод БЭТ, вискозиметрия, турбореометрия

Формирование системы полимер-сажа-растворитель

Вискозиметрия

Определение оптимальных условий осаждения. Установления зависимости полярности жидкости-осадителя от размера формирующихся частиц дисперсии полигексена

Микрофотография, метод непрерывного взвешивания седиментационного осадка, седиментография, вибрационная вискозиметрия

Стабилизация суспензии полигексена в среде гексанола в присутствии технического углевода

Метод центрифугирования

Рисунок 2.7 – Структурно-методологическая схема работы

ГЛАВА 3. Физико-химические и гидродинамические свойства полимерных присадок с противотурбулентными

3.1. Взаимосвязь величины эффекта снижения гидродинамического сопротивления (СГДС) и величины приращения объёмного расхода жидкости

Количественно величину эффекта снижения гидродинамического сопротивления ($DR, \%$) принято оценивать по относительному уменьшению коэффициента гидравлического сопротивления, выраженному в процентах (1.10). После подстановки в выражение (1.10) значений коэффициентов сопротивления (λ_s и λ_p), входящих в формулу Дарси-Вейсбаха (1.9), которая функционально связывает перепад давления (ΔP) между концами трубы с объёмным расходом (Q) жидкости, и проведения некоторых преобразований нами была получена формула для расчета величины эффекта СГДС

$$DR, \% = \left[1 - \frac{Q_s^2}{(Q_s + \Delta Q)^2} \right] \cdot 100\% \quad (3.1)$$

из которой следует, чем больше величина $\Delta Q = (Q_p - Q_s)$ приращения объёмного расхода полимерного раствора по сравнению с расходом чистого растворителя (Q_s), тем больше энергетический выигрыш от применения противотурбулентной добавки ($DR, \%$).

В работах [58–60] приводится уравнение, связывающее величину приращения объёмного расхода с гидродинамическими параметрами течения и физико-химическими характеристиками растворов полимеров

$$\Delta Q = \pi R_w^2 \cdot \Psi \cdot \frac{\tau_w}{(\rho \cdot G)^{1/2}} \cdot \left[1 - \left(\frac{G}{\tau_w} \right)^{1/2} \right], \quad (3.2)$$

где $S = \pi R_w^2$ – площадь поперечного сечения цилиндрического канала; $\Psi = [\eta] \cdot C / (1 + [\eta] \cdot C)$ – объёмная доля макромолекулярных клубков в растворе, зависящая от характеристической вязкости $[\eta]$ и концентрации раствора полимера (C); $\tau_w = \Delta P \cdot R_w / 2L$ – напряжение сдвига на стенке трубы радиуса (R_w) и длины (L) при заданном перепаде давления (ΔP); ρ – плотность растворителя; G – модуль упругости макромолекулярного клубка с иммобилизованным растворителем:

$$G = \frac{kT}{V_k} \quad (3.3)$$

Формула для расчета приращения объёмного расхода жидкости (3.2) позволяет предсказать начальные условия проявления эффекта снижения гидродинамического сопротивления при

турбулентном течении полимерных растворов. Эффект наблюдается только в том случае, если будет увеличиваться объёмная скорость течения, т.е. $\Delta Q > 0$. Это условие реализуется при

выполнении неравенства $1 - \sqrt{\frac{G}{\tau_w}} > 0$. После несложных математических преобразований с

учетом приведенной формулы для расчета модуля упругости клубка (3.3), а также приведенной

формулой Флори-Фокса: $\frac{kT}{V_k} \approx \frac{RT}{[\eta] \cdot M}$, получаем выражение

$$\tau_w \cdot \frac{[\eta] \cdot M}{RT} > 1 \quad (3.4)$$

Из последнего неравенства может быть получено минимальное значение напряжения сдвига ($\tau_{nop.}$), при превышении которого наблюдается эффект снижения гидродинамического сопротивления

$$\tau_{nop.} = \frac{RT}{[\eta] \cdot M} \quad (3.5)$$

Согласно этому выражению (3.5), чем выше характеристическая вязкость полимерного раствора $[\eta]$ и больше молярная масса (M) растворенного образца, а также чем ниже температура (T) жидкости, тем при меньших напряжениях сдвига на стенке трубы (τ_w) будет наблюдаться проявление эффекта Томса. Следовательно, если известны M и $[\eta]$ полимерного образца, а также температура раствора и напряжение сдвига на стенке конкретного трубопровода, то при выполнении неравенства (3.4) можно теоретически прогнозировать положительный результат от применения полимерной добавки. В обратном случае применение полимера бесперспективно.

Существуют три необходимых условия для проявления эффекта снижения гидродинамического сопротивления нефти и нефтепродуктов с помощью полимерных присадок: турбулентный режим течения нефти в трубопроводе, хорошая растворимость полимера в нефти и высокая молекулярная масса полимера. Поэтому разработка высокоэффективных противотурбулентных присадок напрямую связана с получением высокомолекулярных нефтерастворимых полимеров. Круг нефтерастворимых полимеров достаточно широк. Он включает в себя диеновые каучуки и полиолефины, а также полисилоксаны, полиалкилакрилаты, полиалкилметакрилаты, полиалкилстиролы, поливинилалкиловые эфиры и некоторые другие, менее доступные полимеры. Экономическая оправданность применения того или иного полимера для увеличения пропускной способности нефтепроводов определяется его стоимостью и противотурбулентной эффективностью. Из широкого круга исследованных полимеров различной химической природы критерию

технологической эффективности для нефти в наибольшей степени удовлетворяют рентгеноаморфные поли- α -олефины, полученные на катализаторах Циглера-Натта [105].

По соображениям стоимости интерес представляют диеновые каучуки. Наиболее доступными и относительно недорогими представителями диеновых полимеров являются синтетические (марки SKI-3S) и природные (марки SVR-3L) каучуки. Анализ ИК-спектров этих образцов показал, что они имеют схожую природу, т.е. являются полиизопреновыми каучуками с преимущественным (99,5 %) содержанием 1,4 - цис-звеньев (рисунок 3.1).

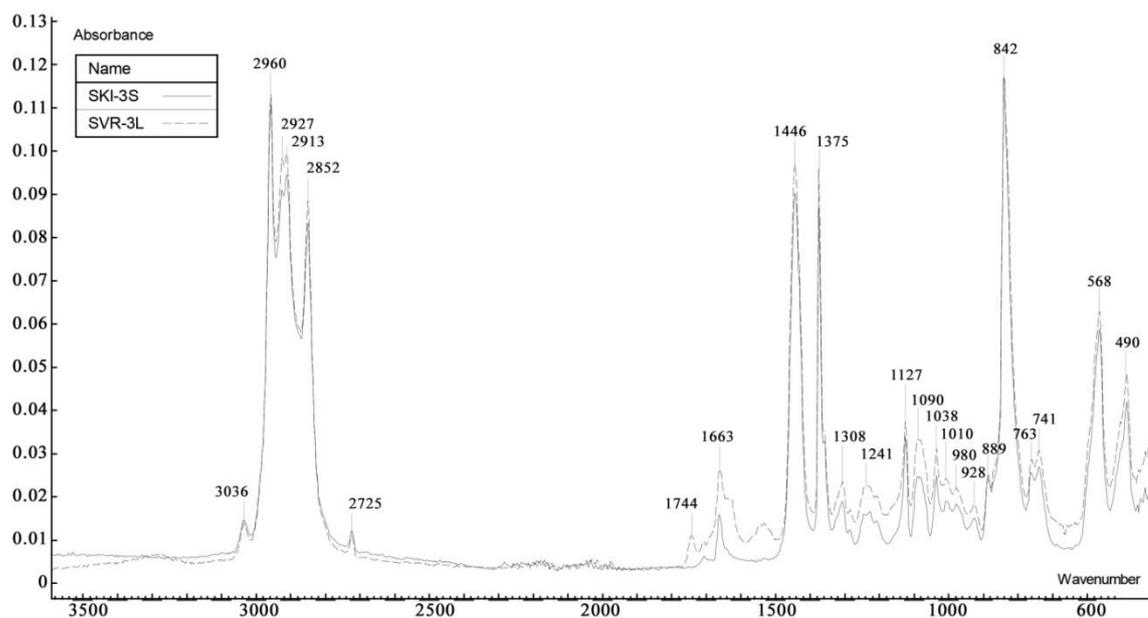


Рисунок 3.1 – ИК-спектр синтетического SKI-3S и природного SVR-3L каучука

Это подтверждается наличием в спектрах данных образцов интенсивной полосы поглощения 842 см^{-1} (деформационные колебания C-H при двойной связи в 1,4-цис-изопреновом звене). По литературным данным в натуральном каучуке содержится 2–4 % белков и аминокислот, 1,5–4% ацетонового экстракта (олеиновая, стеариновая, линолевая кислоты, каротин и т.д.) и некоторые другие примеси [106–108]. Эти вещества являются природными ПАВ, которые стабилизируют коллоидную субстанцию (латекс) сока гевеи, из которого получают натуральный каучук. Для очистки натурального каучука от сопутствующих веществ, провели его переосаждение этанолом из раствора полимера в гептане. В спектре образца SVR-3L после переосаждения заметно изменяется область спектра $1700\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.2), которая соответствует валентным колебаниям карбонильной группы. В частности, пропадает полоса 1629 см^{-1} , вероятно относящаяся к деформационным колебаниям N-H в амидной группе. Однако в ИК-спектре даже переосажденного натурального каучука, в отличие от синтетического каучука SKI-3S, по-прежнему присутствуют полосы поглощения 3036 см^{-1} и 1541 см^{-1} . Они могут характеризовать наличие гидроксильных групп.

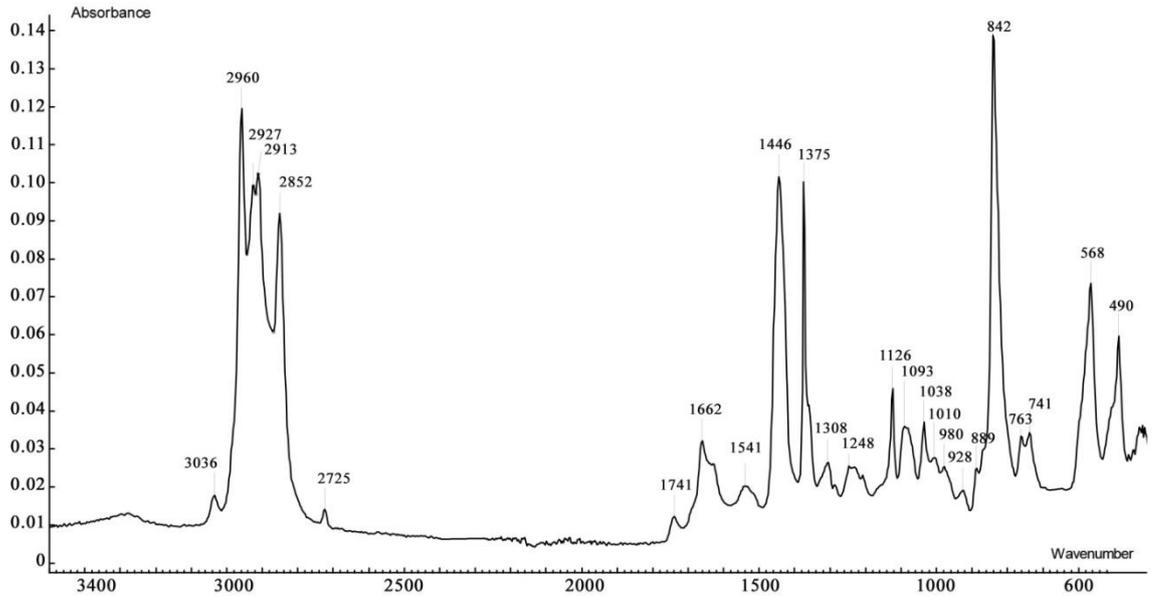


Рисунок 3.2 – ИК-спектр природного SVR-3L каучука после переосаждения

Хотя образцы каучуков SVR-3L и SKI-3S имеют близкую химическую природу, но, как видно из рисунков 3.3 и 3.4, они обладают различной противотурбулентной эффективностью [109].

На рисунке 3.3 концентрация обоих образцов в бензине одинакова и составляет $0,5 \text{ кг/м}^3$ ($\sim 0,05\%$ масс.). Гидродинамические исследования растворов проводили при варьировании напряжения сдвига в интервале от 4 Па до 18 Па. Результаты экспериментов, представленные на рисунке 3.4, получены для растворов разных концентраций этих же образцов полимеров, которые пропускались через турбулентный реометр при постоянном напряжении сдвига на стенке канала $\tau_w = 11 \text{ Па}$.

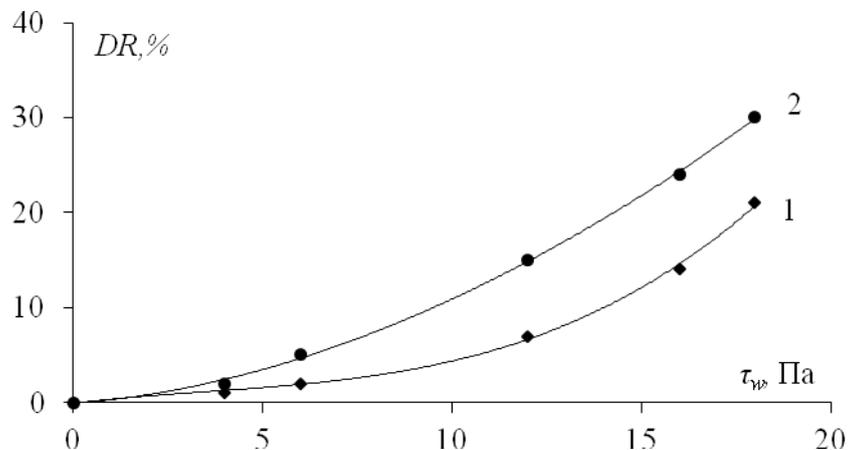


Рисунок 3.3 – Зависимость величины эффекта Томса от напряжения сдвига растворов ($C = 0,5 \text{ кг/м}^3$) образцов SKI-3S (1) и SVR-3L (2) в бензине [105]

Экспериментально установлено [11, 12, 14], что величина эффекта ($DR, \%$) при увеличении концентрации каучука в растворе вначале возрастает практически по линейному закону, достигает максимального значения (DR_{max}) при некоторой "оптимальной" концентрации ($C_{opt} \approx 2 \text{ кг/м}^3$) и при дальнейшем увеличении концентрации полимера медленно уменьшается (рисунок 3.4). Таким образом, избыточное количество полимера в растворе способствует не увеличению эффекта, а наоборот, ведет к некоторому ухудшению противотурбулентных свойств раствора. Это обстоятельство нужно принимать во внимание при использовании ПТП на промышленных трубопроводах.

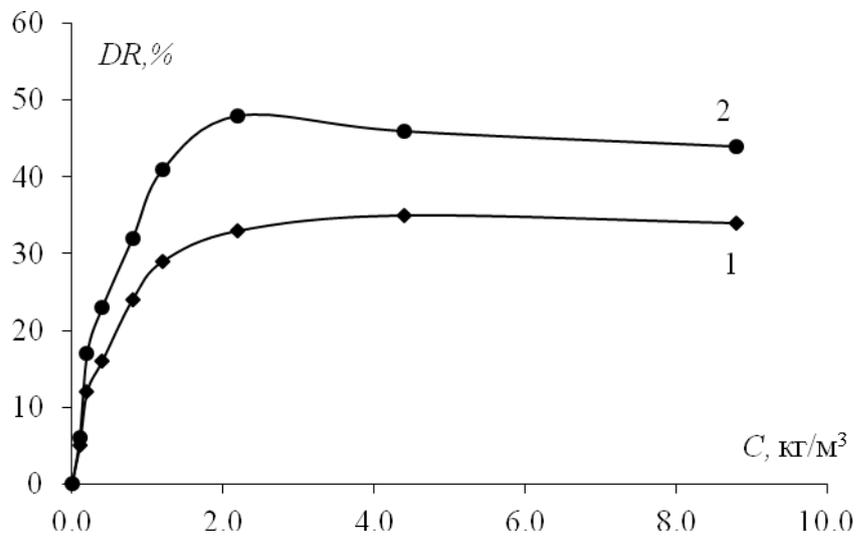


Рисунок 3.4 – Зависимость величины эффекта от концентрации растворов синтетического SKI-3S (1) и натурального SVR-3L (2) каучуков в бензине при $\tau_w = 11 \text{ Па}$ [105]

Как было установлено ранее, образы схожи по своей химической природе, однако разница между ними по противотурбулентной эффективности очевидна. Для объяснения данного положения экспериментально установили (рисунок 3.5) следующие значения среднечисленной (M_n) и среднечисленной (M_w) молярных масс [105]:

- а) для натурального каучука SVR-3L: $M_w = 2,04 \cdot 10^6 \text{ г/моль}$ и $M_n = 7,22 \cdot 10^5 \text{ г/моль}$;
- б) для синтетического полиизопрена SKI-3S: $M_w = 1,51 \cdot 10^6 \text{ г/моль}$ и $M_n = 3,14 \cdot 10^5 \text{ г/моль}$.

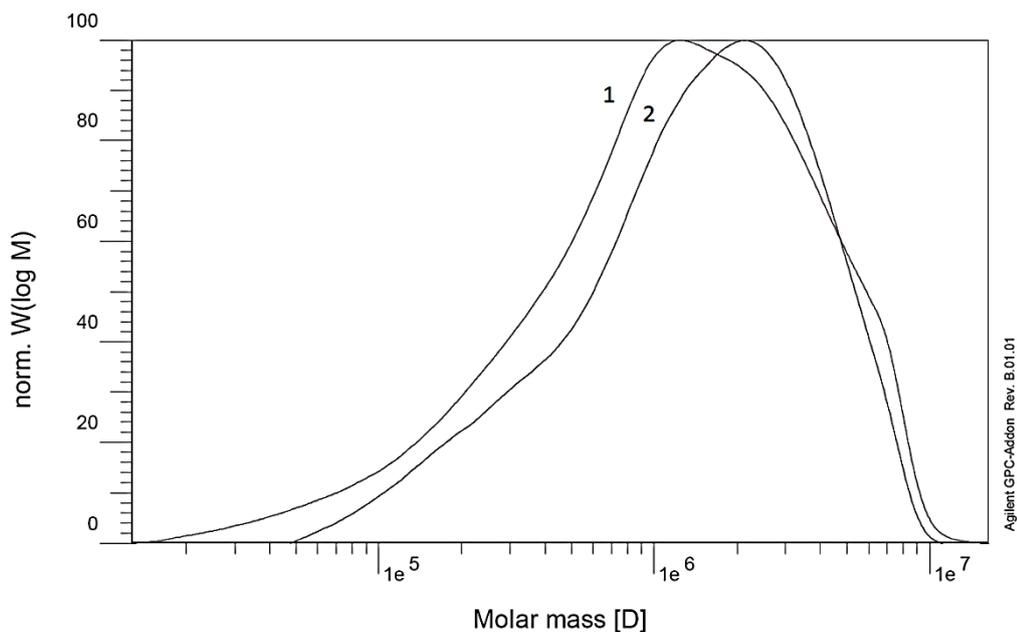


Рисунок 3.5 – Молекулярно-массовое распределение образцов SKI-3S (1) и SVR-3L (2)

Аналитическое выражение (3.2) предсказывает, что полимерный раствор будет течь быстрее исходного растворителя только при реализации неравенства (3.3). Следовательно, чем больше молярная масса полимерного образца (M), тем при меньших значениях напряжения сдвига (τ_w) будет наблюдаться эффект. Кроме того, при сравнении противотурбулентной эффективности при фиксированной и одинаковом значении величины (τ_w) полимерный раствор образца полимера с бóльшей молекулярной массой окажется более эффективным агентом снижения гидродинамического сопротивления (SVR-3L, $M_W = 2,04 \cdot 10^6$ г/моль) > (SKI-3S, $M_W = 1,51 \cdot 10^6$ г/моль).

Наряду с образцами полиизопрена (марки SVR-3L и SKI-3S), имеющих молекулярные массы более одного миллиона, турбореометрическому тестированию подвергались и относительно низкомолекулярные полимеры, например, полибутадиен марки SB-24 ($M_W = 3,28 \cdot 10^5$ г/моль и $M_n = 1,31 \cdot 10^5$ г/моль) и сополимер бутадиена и стирола NS-116 ($M_W = 2,19 \cdot 10^5$ г/моль и $M_n = 1,53 \cdot 10^5$ г/моль). Растворы этих образцов в бензине вообще не снижают гидродинамическое сопротивление турбулентного течения в исследованном интервале напряжений сдвига от 1 Па до 20 Па (таблица 3.1). Отсутствие эффекта у растворов этих образцов является следствием слишком малых молярных масс (M) и для них не выполняется необходимое условие $\tau_w \cdot [\eta] \cdot M > RT$.

Таблица 3.1 – Величины эффекта (DR) для растворов полимеров с одинаковой концентрацией $C = 2 \text{ кг/м}^3$ при напряжении сдвига $\tau_w = 11 \text{ Па}$

Полимер	Сополимер бутадиена и стирола NS-116	Полибутадиен SB-24	Натуральный каучук SVR-3L	Синтетический каучук SKI-3S
M_w , г/моль	$2,19 \cdot 10^5$	$3,28 \cdot 10^5$	$1,51 \cdot 10^6$	$2,04 \cdot 10^6$
DR , %	-	-	30	45

Растворы каучуков (SVR-3L и SKI-3S) хотя и снижают гидродинамическое сопротивление в лабораторных стендах (турбулентном реометре), но при введении их в магистральный трубопровод даже в достаточно большой концентрации (C) они оказываются "недееспособными" вследствие слишком малой молярной массы (M). Дело в том, что в промышленных нефтепроводах при турбулентном течении углеводородных жидкостей реализуются высокие значения чисел Рейнольдса ($Re \sim 10^4 - 10^5$). При этом величины напряжения сдвига в магистральных трубопроводах, как правило, имеют очень малые значения в интервале от 1 Па до 10 Па, поэтому в соответствии с уравнением (3.4) эффективными оказываются только полимеры сверхвысокой молярной массы ($M > 5 \cdot 10^3 \text{ кг/моль}$) и большой характеристической вязкости ($[\eta] > 1 \text{ м}^3/\text{кг}$) [110].

Проведенными турбореометрическими исследованиями поли- α -олефинов показано, что концентрационные зависимости величины эффекта схожи с аналогичными кривыми для растворов диеновых каучуков, однако величина оптимальной концентрации у высших полиолефинов значительно меньше вследствие гораздо большей их молярной массы (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Величины оптимальной концентрации для растворов полимеров разной молекулярной массы

Полимер	Синтетический каучук SKI-3S	Натуральный каучук SVR-3L	Полигексен ESM-25	Полигексен ESM-22
M , кг/моль	1510	2040	5810	6740
C_{opt} , кг/м ³	4.8	2.2	0.015	0.011

Следует отметить следующую закономерность. Для исследованных растворов полимеров наблюдается сдвиг вправо максимума DR , обусловленного увеличением C_{opt} , что свидетельствует о снижении эффективности действия полимерной добавки при увеличении напряжения сдвига (рисунок 3.6).

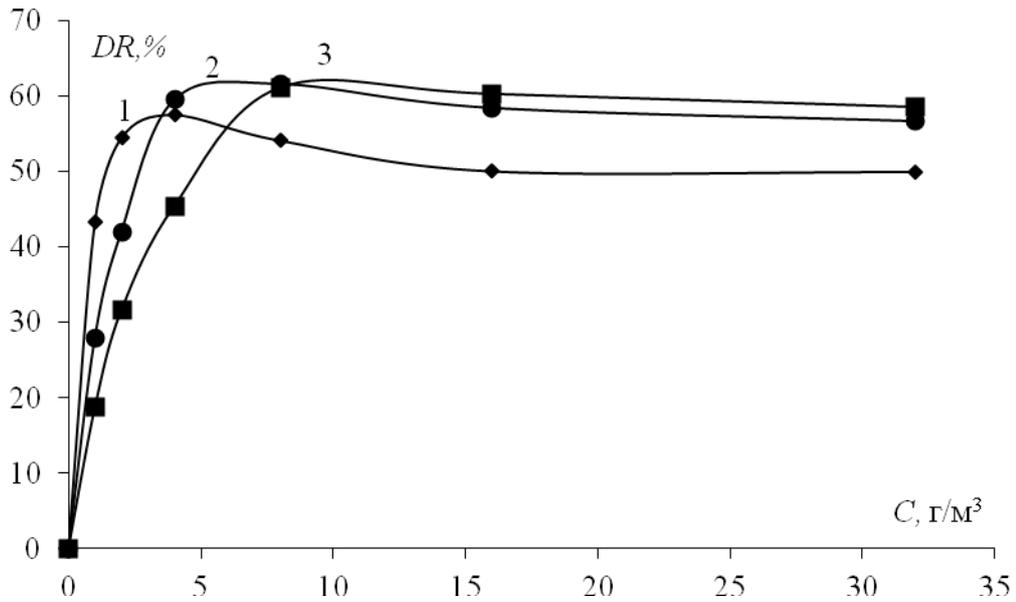


Рисунок 3.6 – Зависимость величины эффекта Томса ($DR, \%$) от концентрации полигексена марки (ESM-25), при различных напряжениях сдвига:
 1 – 4 Па 2 – 11 Па 3 – 18 Па

Это явление обусловлено двумя причинами. Во-первых, деградацией полимера, что будет рассмотрено позже, во-вторых, влиянием шероховатости поверхности трубы.

Влияние шероховатости на гидродинамическое сопротивление при течении полимерных растворов [115] определяется положением вершин выступов дефектов стенки трубы относительно границы вязкого пристенного подслоя. Если выступы не выходят за пределы ламинарного подслоя, то течение жидкости в шероховатых трубах не отличается от течения в гладких трубах. С ростом числа Рейнольдса в соответствии с формулой $\delta_s = 125,6 \cdot R_w \cdot Re^{-0,875}$ толщина ламинарного подслоя слоя уменьшается [7]. В соответствии с

уравнением $Re = 6,32 \cdot \left(\frac{\tau_w}{\rho}\right)^{0,57} \cdot \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1,14}$ увеличение напряжения сдвига (τ_w) сопровождается

симбатным ростом числа Рейнольдса и при достаточно больших значениях τ_w , практически любая поверхность становится шероховатой, что приводит к резкому увеличению коэффициента сопротивления. Наступает автомодельный режим сопротивления, при котором основную роль в турбулизации потока играет шероховатость. Поскольку полимерные добавки увеличивают толщину пристенного слоя, то их присутствие отодвигает порог наступления автомодельного режима [116], при котором влияние добавок на структуру потока прекращается и резко возрастает гидродинамическое сопротивление, для снижения которого требуется большая концентрация полимера.

Следует упомянуть, что величина максимального эффекта (DR_{max}) с дальнейшим увеличением напряжения сдвига (и параллельным увеличением числа Рейнольдса) возрастает незначительно (рисунок 3.6), что также предсказывается полученным нами теоретическим уравнением (3.1), в котором приращение объёмного расхода ΔQ полимерного раствора согласно формуле (3.2) с ростом напряжения сдвига также увеличивается.

Таким образом, по данному подразделу можно сделать следующие выводы:

- Впервые полученное выражение (3.1) адекватно описывает изменение величины эффекта, при изменении приращения объёмного расхода жидкости.
- Наиболее доступные на рынке синтетический и природный каучуки, обладающие молярной массой до 2000 кг/моль не способны проявлять эффект Томса в магистральных нефтепроводах.
- Решающими факторами, определяющим возможность применения того или иного полимера в качестве агента снижения гидродинамического сопротивления в магистральных нефтепроводах, где напряжение сдвига не превышает 10 Па, являются большие значения характеристической вязкости $[\eta]$ и молярной массы (M) полимера.
- Концентрационные кривые эффекта являются кривыми не с насыщением, а с экстремумом (максимумом). Численное значение "оптимальной" концентрации (C_{opt}), при которой достигается максимальная величина эффекта, является критерием эффективности той или иной присадки. Чем меньше значение "оптимальной" концентрации, тем более эффективной является полимерная присадка.

3.2. Влияние термодинамического качества растворителя на величину эффекта СГДС

Другой причиной, по которой у полимеров с относительно низкой молярной массой отсутствует способность снижать гидродинамическое сопротивление в магистральных нефтепроводах, является изменение термодинамического качества растворителя (рисунок 3.7). Нефтепродукты, перекачиваемые по магистральным нефтепроводам, представляют собой многокомпонентные системы (таблица 3.3) и в зависимости от состава изменяется их термодинамическое качество, следовательно, изменяется величина эффекта снижения гидродинамического сопротивления.

Из рисунка 3.7 (кривая 1) видно, что величина оптимальной концентрации образца полиизопрена в бензине, при которой достигается максимальный эффект (DR), практически в два раза меньше, чем оптимальная концентрация того же образца в гексане (кривая 1). Более высокая эффективность полимера в бензине объясняется наличием в нем ароматических компонентов (рисунок 2.2 и таблица 3.3), в которых полиизопрен растворяется лучше.

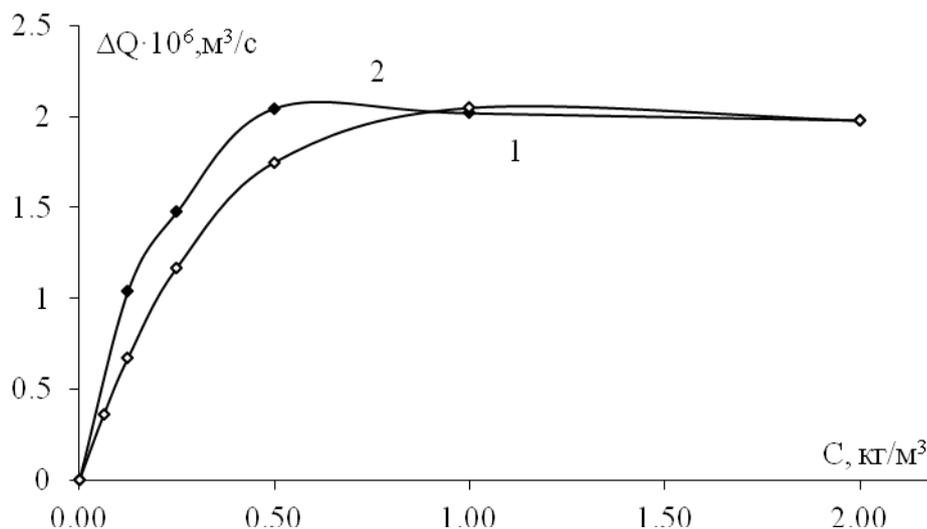


Рисунок 3.7 – Зависимость приращения объёмного расхода от концентрации растворов образцов полиизопрена при $\tau_w = 100$ Па в двух растворителях:
1 – гексан; 2 – бензин

Таблица 3.3 – Структурно-групповой состав бензина

Компоненты	Парафины	Изо-парафины	Нафтены	Ароматические углеводороды	Олефины	Итого:
C4	3,41	0,95	-	-	-	4,36
C5	9,06	8,12	-	-	0,95	18,13
C6	6,96	9,02	4,75	4,26	0,24	25,23
C7	5,88	3,08	6,47	1,96	7,14	24,53
C8	3,88	3,34	4,94	3,45	2,88	18,49
C9	-	2,13	1,47	1,48	2,47	7,55
C10	-	0,67	-	-	0,19	0,86
Итого:	29,59	27,31	17,63	11,15	13,87	

Концентрационные зависимости величины эффекта, эмпирически полученные другими исследователями и подобные приведенным кривым на рисунке 3.7, наблюдаются и для полимеров другой химической природы в разных растворителях [11]. Нами были проведены турбореометрические исследования четырех синтезированных образцов сополимеров гексена и децена (ESM), а также двух образцов гомополимеров гексена (НИОСТ) в двух различных растворителях (гексан и циклогексан). Результаты турбореометрических экспериментов представлены в таблицах 3.4 и 3.5, из которых следует, что объёмы макромолекулярных клубков с иммобилизованным растворителем у образцов полигексена и его сополимеров имеют большие размеры в гексане, чем в циклогексане. Это обусловлено лучшим химическим сродством и структурным подобием молекул гексана и мономерных звеньев полимерных цепей. Таким образом, более сильное межмолекулярное взаимодействие между звеньями цепей

и молекулами гексана способствует реализации наиболее развернутых конформаций макромолекул, т.е. приводит к разбуханию полимерных клубков и сопутствующему увеличению характеристической вязкости раствора $[\eta]$.

Для теоретического объяснения различной противотурбулентной эффективности одного и того же образца полимера в разных растворителях, преобразуем уравнение 3.2. В условиях развитого турбулентного течения при больших напряжениях сдвига, т.е. при выполнении условия $\tau_w \gg G$, получаем

$$\Delta Q = A \cdot \Psi \cdot \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot G}}, \quad \text{где } A = \pi R_w^2 \cdot \tau_w = const \quad (3.6)$$

Таким образом, при проведении экспериментов в одинаковых гидродинамических условиях ($A = const$), величина эффекта зависит от плотности растворителя и модуля упругости макромолекулярного клубка. После подстановки в полученное уравнение (3.6) выражение для модуля упругости (3.3) получаем

$$\Delta Q = A \cdot \Psi \cdot \sqrt{\frac{1}{kT \cdot \rho}} \cdot \sqrt{V_k} \quad (3.7)$$

Экспериментально определенные объёмы макромолекулярного клубка различных образцов полигексена (таблицы 3.4 и 3.5), свидетельствуют о том, что в растворителе – циклогексане для всех образцов полимеров объёмы макромолекулярных клубков (V_k) меньше, чем для тех же образцов с одинаковой молярной массой ($M = const$), полученные в растворителе – гексане. Кроме того, плотность циклогексана (779 кг/м^3) выше, чем плотность гексана (655 кг/м^3). Следствием этих двух факторов является бóльшая величина эффекта СГДС в гексане.

Таблица 3.4 – Экспериментально установленные объёмы макромолекулярных клубков образцов сополимера гексена и децена различных марок в разных растворителях

Образец сополимера	$V_k, \text{ м}^3$	Растворитель
ESM № 1	$16,2 \cdot 10^{-21}$	Гексан
	$13,1 \cdot 10^{-21}$	Циклогексан
ESM № 2	$10,1 \cdot 10^{-21}$	Гексан
	$7,4 \cdot 10^{-21}$	Циклогексан
ESM № 3	$8,1 \cdot 10^{-21}$	Гексан
	$5,3 \cdot 10^{-21}$	Циклогексан
ESM № 4	$4,2 \cdot 10^{-21}$	Гексан
	$2,9 \cdot 10^{-21}$	Циклогексан

После детального исследования других физико-химических характеристик полигексенов (таблица 3.5) установлено, что термодинамическое качество растворителя влияет и на величину характеристической вязкости $[\eta]$, а различная степень набухания макромолекулярного клубка в разных растворителях, ведет к изменению оптимальной концентрации (C_{opt}) при которой достигается максимальная величина эффекта (DR_{max}) (рисунок 3.8). Следовательно, полученные выражения 3.1, 3.6 и 3.7, корректно объясняют бóльшую величину эффекта СГДС в термодинамически более «хорошем» растворителе, т.е. в гексане.

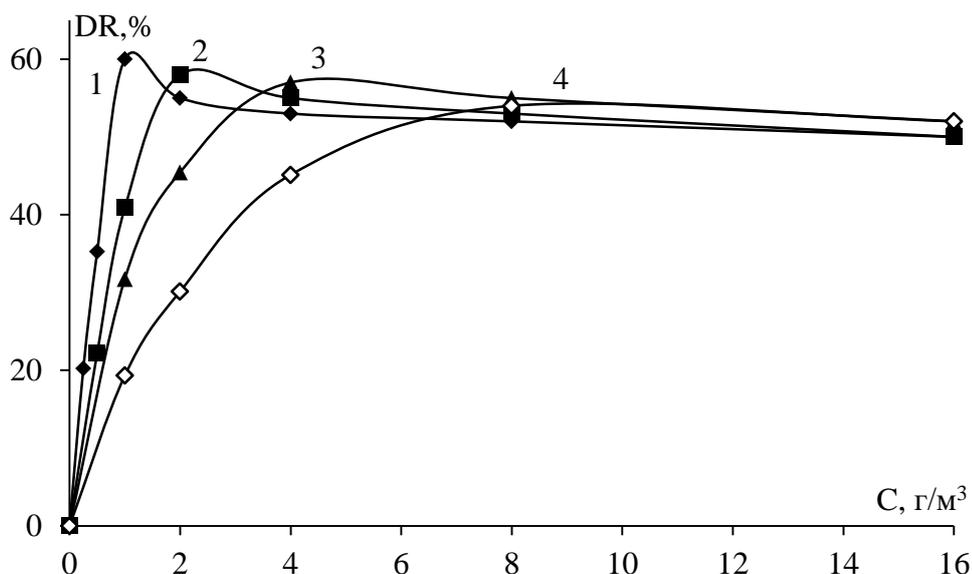


Рисунок 3.8 – Зависимость величины эффекта Томса при $\tau_w = 10$ Па от концентрации двух образцов полигексена (НИОСТ № 1 и НИОСТ № 2) в разных растворителях:

- 1 – НИОСТ № 1 в гексане ($C_{opt} = 1$ г/м³);
- 2 – НИОСТ № 1 в циклогексане ($C_{opt} = 2$ г/м³);
- 3 – НИОСТ № 2 в гексане ($C_{opt} = 4$ г/м³);
- 4 – НИОСТ № 2 в циклогексане ($C_{opt} = 8$ г/м³)

Таблица 3.5 – Экспериментально установленные физико-химические характеристики двух синтезированных образцов полигексена в различных растворителях

Образец полимера	M , кг/моль	$[\eta]$, м ³ /кг	$V_k \cdot 10^{21}$, м ³	DR_{MAX} , %	C_{opt} , г/м ³	Растворитель
Полигексен (НИОСТ № 1)	9100	1,12	16,6	60	1	Гексан
	9100	0,89	13,5	58	2	Циклогексан
Полигексен (НИОСТ № 2)	7800	0,85	11,0	55	4	Гексан
	7800	0,64	8,4	52	8	Циклогексан

Следует отметить, что изменение величины максимального эффекта (DR_{MAX} , %) связано ещё и с тем, что помимо худшего сродства между молекулами циклогексана и сегментами макромолекул полигексена (термодинамическое качество растворителя), кинематическая вязкость циклогексана ($\nu = 1,31 \cdot 10^{-6}$ м²/с) почти в четыре раза выше, чем у н-гексана ($\nu = 0,33 \cdot 10^{-6}$ м²/с). Следовательно, при фиксированном напряжении сдвига ($\tau_w = const$) число Рейнольдса (Re) будет меньше для циклогексана и разность коэффициентов гидравлического сопротивления для чистого растворителя и раствора полимера в циклогексане ($\Delta\lambda$) будет больше. Например, образец НИОСТ №1 с молекулярной массой $M_r = 9,1 \cdot 10^6$, растворенный в бензине, имеет ещё бóльшие значения характеристической вязкости $[\eta] = 1,27$ м³/кг, чем в гексане и объёмы его клубков также больше $V_k = 19,3 \cdot 10^{-21}$ м³, а поэтому бензиновый раствор обладает более высокой противотурбулентной эффективностью $DR = 62$ % по сравнению с гексаном и циклогексаном. Высокая эффективность бензина при использовании его в качестве растворителя обусловлена тем, что он в своем составе кроме предельных углеводородов содержит и низкомолекулярные ароматические соединения, которые являются наилучшими растворителями для полигексена.

Таким образом, по данному подразделу можно сделать следующий вывод:

- Термодинамическое качество растворителя оказывает существенное влияние на величину эффекта Томса, вследствие разной степени развернутости макромолекулярного клубка (V_k) в растворе, что ведет к изменению оптимальной концентрации (C_{opt}) при которой достигается максимальная величина эффекта (DR_{max}). С учетом плотности растворителя, уравнение 3.7 теоретически обосновывает большую величину эффекта (DR) в термодинамически «хороших» растворителях.

- Кинематическая вязкость растворителя оказывают влияние на максимальную величину эффекта Томса. Чем выше кинематическая вязкость раствора, тем значение эффекта (DR_{max}) при одинаковых значениях числа Рейнольдса будет больше.

3.3. Влияние температуры на турбулентное течение углеводородных жидкостей с полимерными добавками

Принципиально важным является наличие в выражении (3.2) величины упругости макромолекулярных клубков (G) при уменьшении которой приращение объёмного расхода (ΔQ) увеличивается и в соответствие с полученным выражением (3.1) становится больше эффект снижения сопротивления (DR). Упругость же клубков $G = kT/V_k$, имеющая энтропийную природу, уменьшается в двух случаях: при понижении температуры (T) и при увеличении объёмов (V_k) полимерных клубков с иммобилизованным растворителем. Второй

случай был рассмотрен ранее, сейчас же перейдем к анализу результатов проведенных экспериментов по влиянию температуры на вязкость и величину эффекта СГДС.

В соответствие с известными в гидродинамике уравнениями (1.6) и (1.7) увеличение вязкости жидкости, как при ламинарном, так и при турбулентном течении должно сопровождаться уменьшением объёмного расхода независимо от режима течения. Поэтому необычным явлением выглядит эффект Томса, который наблюдается при турбулентном режиме течения полимерных растворов [36–38]. Парадоксальность эффекта заключается в том, что растворение полимера в жидкости приводит не только к росту её кинематической вязкости (таблица 3.6), но также к одновременному увеличению объёмной скорости турбулентного течения ($Q_{\text{турб.}}$) полимерного раствора при фиксированном перепаде давления между концами трубы ($\Delta P = \text{const}$), что противоречит обыденному опыту и многократно подтвержденной формуле (1.7), справедливой для ньютоновских (низкомолекулярных) жидкостей.

Таблица 3.6 – Изменение вязкости (ν , м²/с) толуола и растворов полибутадиена в толуоле разной концентрации (C , кг/м³) в интервале температур от 283 К до 323 К

Кинематическая вязкость $\nu \cdot 10^6$, м ² /с						
T , К \ / \ C , кг/м ³	0,00	0,05	0,1	0,3	0,5	1,0
283	0,763	0,780	0,809	0,881	0,966	1,260
293	0,675	0,688	0,705	0,773	0,860	1,080
308	0,575	0,591	0,610	0,670	0,737	0,940
323	0,502	0,515	0,528	0,578	0,634	0,820

Из таблицы 3.6 также следует, что вязкость всех жидкостей (чистого растворителя и полимерных растворов) с понижением температуры увеличивается, но, как это ни удивительно (рисунок 3.9), при этом растет экспериментально измеренная и величина эффекта СГДС.

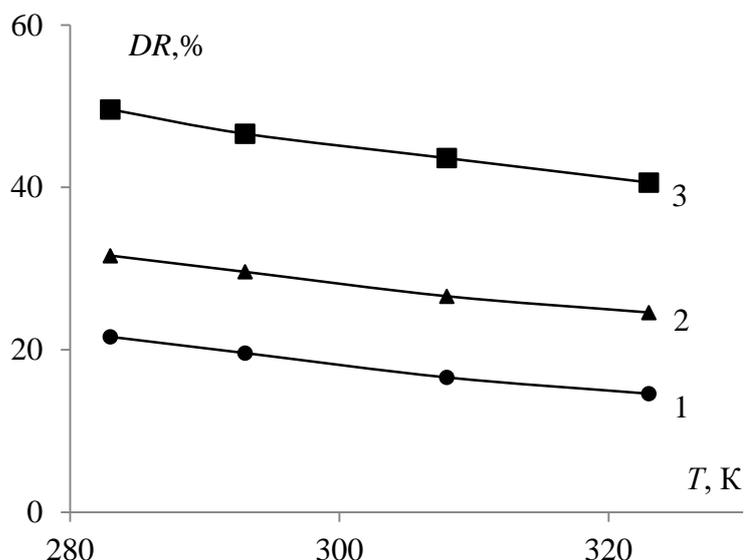


Рисунок 3.9 – Зависимость величины эффекта СГДС от температуры при $\tau_w = 110$ Па растворов различной концентрации полибутадиена в толуоле:
 1 – 0,05 кг/м³; 2 – 0,1 кг/м³; 3 – 0,5 кг/м³

При трубопроводном транспорте жидкостей в условиях низкой температуры происходит заметное увеличение энергетических затрат на перемещение единицы объёма перекачиваемой жидкости, что в соответствии с формулой Аррениуса-Френкеля-Эйринга $\eta = A \cdot \exp\{E_B/RT\}$ обусловлено экспоненциальным ростом вязкости жидкой среды при понижении температуры. Традиционный подход к снижению вязкости такой системы является подогрев жидкости. Данный метод требует значительных энергетических и материальных затрат, но он эффективен при ламинарном режиме течения, при котором скорость течения сильно зависит от вязкости жидкости. Однако в большинстве же случаев нефть и нефтепродукты перекачиваются по магистральным нефтепроводам в турбулентном режиме, скорость течения при котором в значительно меньшей степени зависит от вязкости жидкости. Например, в соответствии с уравнением Пуазейля (1.16) уменьшение вязкости в два раза сопровождается ростом объёмной скорости ламинарного течения также в два раза, а при турбулентном режиме такое же уменьшение вязкости жидкости приводит к увеличению скорости всего лишь на десять процентов. Экспериментально установлено (рисунок 3.10), что для достижения требуемого техническим регламентом оптимального значения вязкости системы необходимо нагревание. Кроме энергетических затрат на подогрев необходимо учитывать и тот факт, что углеводородные жидкости являются легковоспламеняющимися жидкостями, закачка которых при нагревании в трубопровод является небезопасной процедурой.

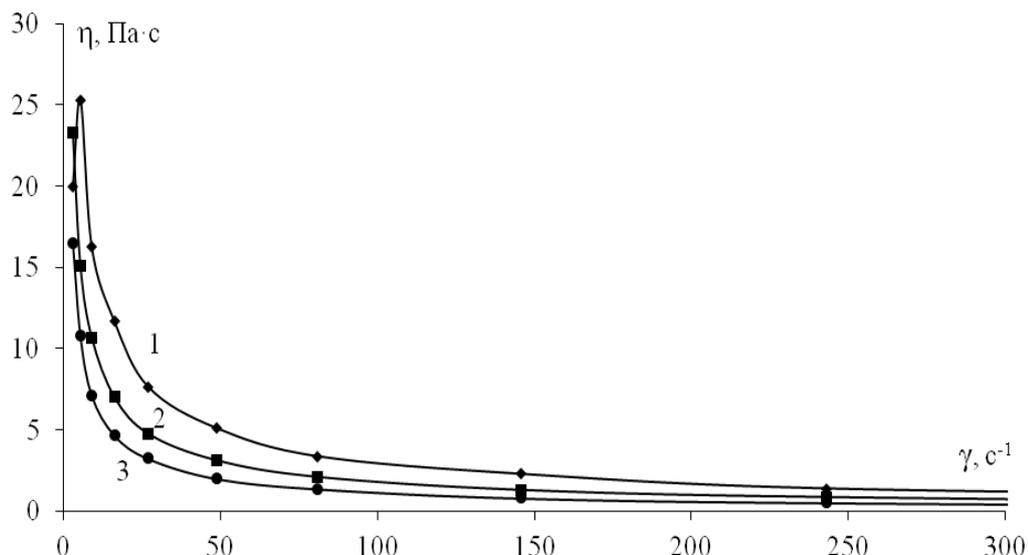


Рисунок 3.10 – Зависимость динамической вязкости концентрированного раствора полигексена ($C = 7$ масс. %) от скорости сдвига при различных температурах:

1 – 293 К; 2 – 313 К; 3 – 333 К

Экспериментально подтверждено (таблица 3.6), что вязкости растворителя и полимерных растворов различных концентраций при их нагревании уменьшаются примерно на одинаковую величину, поэтому следовало ожидать увеличение скорости течения этих жидкостей при увеличении температуры. Однако, экспериментально измеренная скорость турбулентного течения растворов полимеров, хотя и выше скорости течения чистого растворителя вследствие снижения ими сопротивления, но уменьшается при повышении температуры [112].

Анализ уравнения (3.7) показывает, что приращение объёмного расхода полимерного раствора должно быть тем больше, чем больше объёмы макромолекулярных клубков и чем ниже температура перекачиваемой жидкости с присадкой высокомолекулярного полимера.

Для экспериментальной проверки полученного выражения и выводов, сделанных при теоретическом анализе, а также для подтверждения возможности эффективного применения полимерных присадок в условиях отрицательных температур, было проведено тестирование текучести различных растворителей и растворов полимеров в широком интервале концентраций и температур (рисунок 3.11).

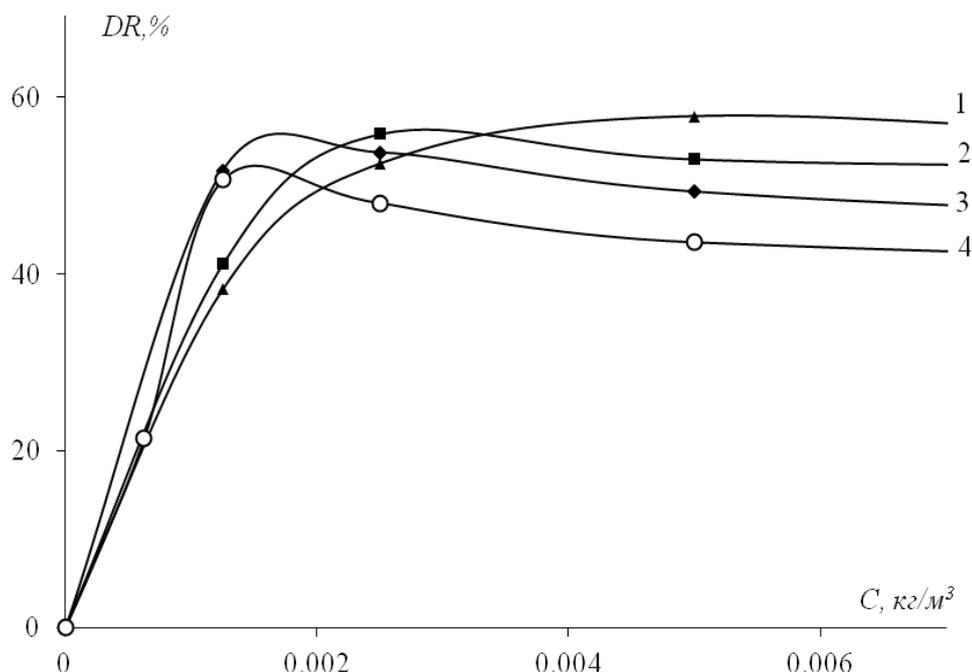


Рисунок 3.11 – Зависимость величины эффекта Томса от концентрации для растворов сополимера Baker в гексане при $\tau_w = 4$ Па при различных температурах:

$$1 - T = 313\text{K}; \quad 2 - T = 298\text{K}; \quad 3 - T = 278\text{K}; \quad 4 - T = 258\text{K}$$

Анализ рисунка 3.11 свидетельствует, что при понижении температуры величина максимального достижимого эффекта ($DR_{MAX} \sim 55\%$) практически не изменяется, но оптимальная концентрация ($C_{OPT.}$), при которой наблюдается экстремум, смещается в область более низкой концентрации. Например, величина оптимальной концентрации при температуре $T = +40$ °C составляет $C_{OPT.} \approx 5$ г/м³, а при отрицательных температурах находится в интервале более низких значений ($C_{OPT.} < 2$ г/м³), что и предсказывается уравнениями (3.7). Из рисунка 3.12 ещё более отчетливо следует, что оптимальные концентрации растворов образцов полимеров (марки Baker и марки ESM № 2), соответствующие максимальному эффекту ($DR_{MAX} \sim 60\%$), при понижении температуры в интервале от $+40$ °C до -20 °C уменьшаются.

Следует отметить, что важнейшей реологической характеристикой полимерных материалов, обладающих высокоэластичными свойствами и используемых в условиях предельно низких температур, является величина температуры их стеклования. Экспериментально установили, что полигексен не теряет высокоэластичности, а значит и противотурбулентных свойств до температуры -50 °C (223 K). При транспортировке полимерных растворов также необходимо учитывать и температуру кристаллизации растворителя, которая при введении в него полимера изменяется на ничтожно малую величину.

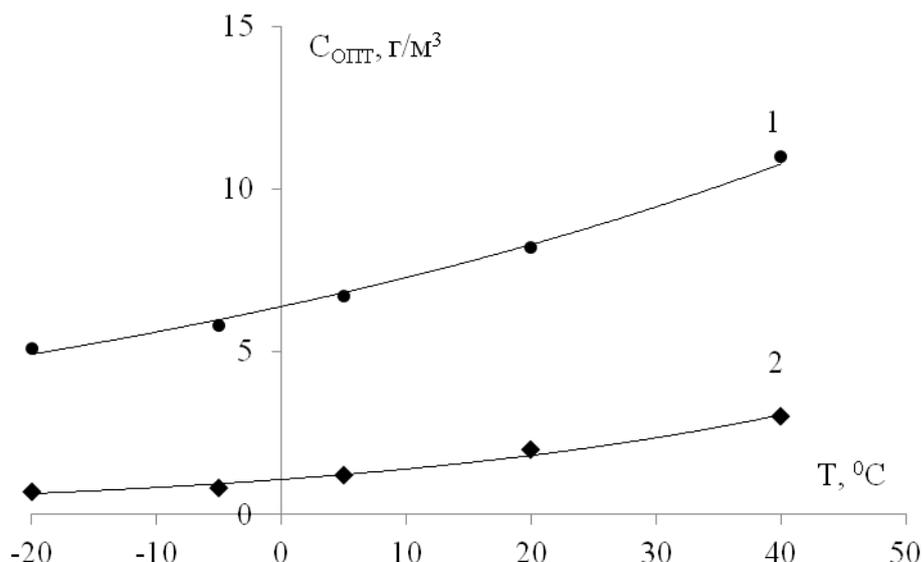


Рисунок 3.12 – Зависимость оптимальной концентрации для достижения максимальной величины эффекта ($DR = 60\%$) при различных температурах:
 1 – Полигексен марки ESM №2; 2 – Полигексен марки Baker

Таким образом, можно сделать следующие выводы по данному подразделу:

- Энергетически выгоднее транспортировать по трубопроводам охлажденные жидкости с введенными полимерными добавками.
- При понижении температуры растворов полимеров независимо от их химической природы наблюдается уменьшение оптимальной концентрации, при которой достигается максимальный эффект снижения гидродинамического сопротивления.
- Уравнения 1.18 и 3.5 теоретически обосновывают увеличение величины эффекта с понижением температуры.
- Нижний предел, при котором проявляется эффект Томса, ограничивается температурой стеклования полимера и температурой плавления растворителя.

3.4. Деградация полимерных растворов при турбулентном течении

В первой главе данной работы уже рассматривался вопрос о причинах уменьшения величины эффекта (DR) при многократном прохождении предельно разбавленного полимерного раствора через цилиндрический канал турбореометра или при длительном нахождении движущегося полимерного раствора в магистральном трубопроводе. Однако однозначной точки зрения на данный вопрос до настоящего времени не существует.

Действительно, при проведении экспериментов с многократным прохождением одного и того же раствора через канал турбореометра отмечено (рисунок 3.13), что величина эффекта

(DR) раствора полимера высокой концентрации ($C > C_{опт.}$) не изменяется и после 10 проходов через канал, а эффективность предельно разбавленного раствора ($C < C_{опт.}$) уменьшается и асимптотически стремится к некоторому минимальному значению. Оптимальная концентрация растворов использованного образца полигексена составляла $C_{опт.} = 0,008 \text{ кг/м}^3$

При анализе результатов экспериментов возникает вопрос о причинах того, почему при одинаковых сдвиговых нагрузках у растворов малой концентрации как будто бы наблюдается деструкция полимерных цепей (рисунок 3.13, кривая 2), а у растворов большой концентрации она отсутствует (рисунок 3.13, кривая 1)? В многочисленных публикациях до настоящего времени отсутствует экспериментально полученная и достоверная информация о разрыве полимерных цепей на более мелкие осколки под действием сдвиговых усилий небольшой величины, которые характерны для наших экспериментов (рисунок 3.13).

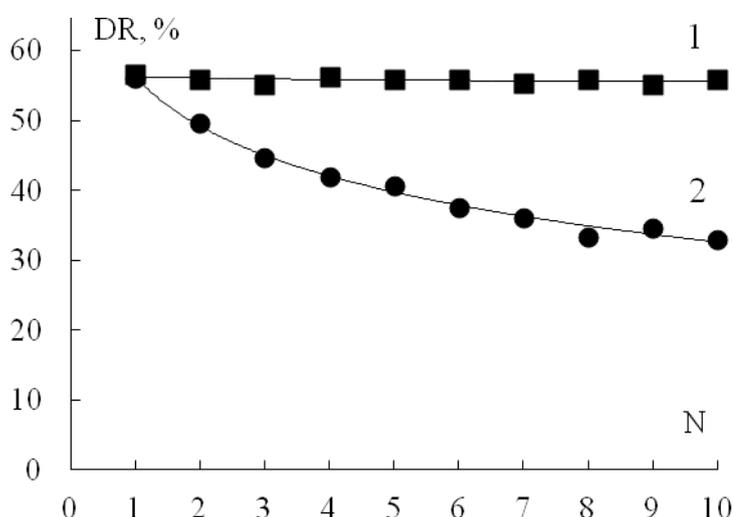


Рисунок 3.13 – Зависимость величины эффекта (DR) от числа (N) проходов раствора полигексена марки НИОСТ №1 в гептане через канал турбореометра при $\tau_w = 10 \text{ Па}$ [111]:

$$1 - C = 0,04 \text{ кг/м}^3; \quad 2 - C = 0,002 \text{ кг/м}^3$$

При относительно невысоких напряжениях сдвига (менее 10 Па), характерных для линейной части магистральных трубопроводов, теоретический расчет показывает, что вероятность разрыва ковалентной связи $C - C$ в полимерной цепи ничтожно мала. Даже если предположить, что вся работа сил трения, затраченная в потоке на периодическое деформирование макромолекулярного клубка, будет локализована всего лишь на одной из множества ковалентных связей полимерной цепи, то она по величине будет на порядок меньше энергии одинарной связи $C - C$ [111]. Проведенные исследования молекулярно-массового

распределения показывают (рисунок 3.14), что деструкция полимерных цепей при малых напряжениях сдвига ($\tau_w = 10$ Па) отсутствует.

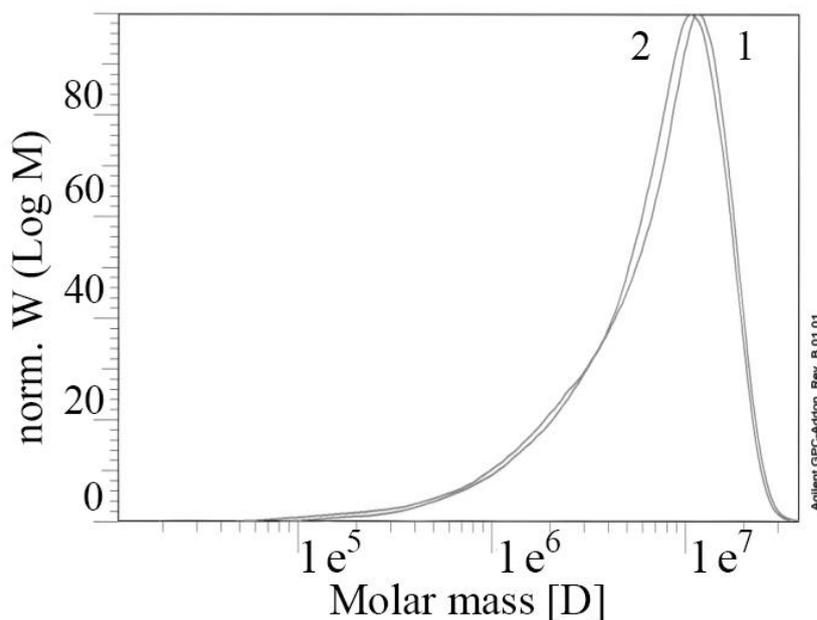


Рисунок 3.14 – Молекулярно-массовое распределение образцов НИОСТ №1 (1) и того же образца полимера НИОСТ №1, после воздействия напряжения сдвига $\tau_w = 10$ Па: (2)

Причина уменьшения величины эффекта при каждом последующем проходе разбавленного раствора через канал реометра, на наш взгляд, заключается в том, что следствием действия сдвиговых нагрузок является процесс распада надмолекулярных ассоциатов, протекающий в предельно разбавленном растворе полимера, приготовленном для турбореометрического тестирования из концентрированного раствора [111]. Такой экспериментально наблюдаемый факт является следствием того, что в ходе синтеза увеличивается число макромолекул в реакционной смеси и в образующемся концентрированном полимеризате формируются надмолекулярные образования (ассоциаты), состоящие из большого числа взаимно переплетенных макромолекул. По мере разбавления раствора и последующего перемешивания в процессе его течения полимерные цепи отдельных макромолекул постепенно распутываются и между ними разрушаются контакты межмолекулярного взаимодействия. В случае предельно разбавленных растворов ($C \rightarrow 0$ и $\psi \ll 1$) между ассоциатами макромолекул существуют обширные области чистого растворителя, в которые, приняв форму клубка, переходят распутавшиеся полимерные цепи. Таким образом, изначально существующие ассоциаты из нескольких макромолекул, имеющие объёмы ($V_{Acc.}$), распадаются на более мелкие и кинетически независимые индивидуальные клубки

макромолекул, объёмы которых меньше размеров исходных ансамблей ($V_k < V_{Acc}$). Следовательно, в соответствии с уравнением (3.7), при уменьшении объёмов кинетически индивидуальных тел (клубков) величина приращения объёмного расхода также должна уменьшаться, что мы и наблюдаем в эксперименте (рисунок 3.15).

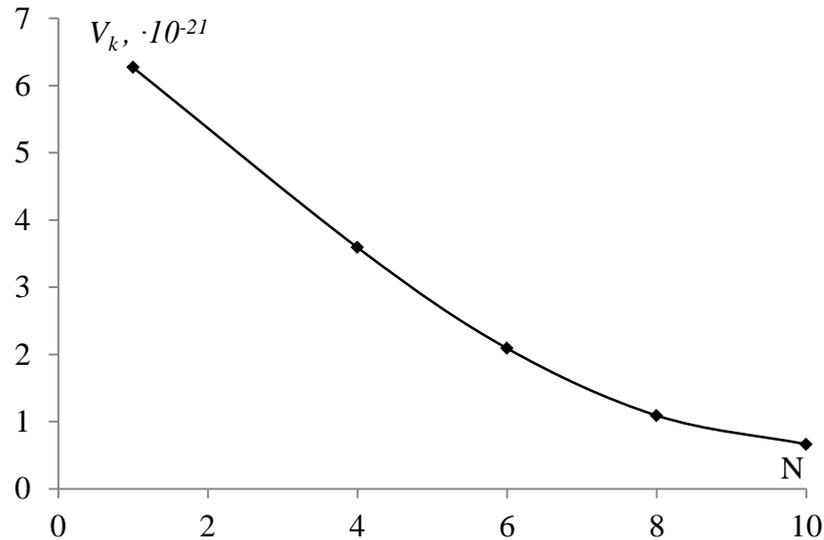


Рисунок 3.15 – Зависимость объёмов макромолекулярного клубка (V_k) от числа (N) проходов раствора полигексена марки НИОСТ №1 ($C = 0,002 \text{ кг/м}^3$) в гептане через канал турбореометра при $\tau_w = 10 \text{ Па}$

В случае же концентрированных растворов ($C > C_{Opt}$ и $\psi \approx 1$) между макромолекулярными клубками (ассоциатами) отсутствуют прослойки свободного растворителя и, следовательно, отсутствует возможность для распутывания полимерных цепей с последующим формированием из них клубков меньших размеров. Другими словами, в таких растворах объёмы макромолекулярных клубков, находящиеся в стесненных обстоятельствах, т.е. тесно соприкасающихся и переплетенных между собой, после каждого очередного прохода полимерного раствора через канал турбореометра не изменяются ($V_k = const$). Поэтому согласно уравнению (3.7) не изменяется и величина эффекта (рисунок 3.13, прямая 1) [111].

Для оценки возможности деструкции полимерных цепей при высоких напряжениях сдвига провели ультразвуковую обработку (УЗО) концентрированного раствора полигексена, растворенного в толуоле ($C = 0,1 \text{ кг/м}^3$) на установке «Ультразвуковой дезинтегратор UD – 20» фирмы Teshrap на частоте 22 кГц при амплитуде колебаний зонда 5–16 мкм. Времена экспериментальной обработки составляли 30 сек., 2 мин., 15 мин., 30 минут. Температура раствора при этом не превышала $30 \text{ }^\circ\text{C}$ [107].

Проведенные нами эксперименты показали (таблица 3.7), что после обработки ультразвуком раствора полигексена в течение 30 секунд заметно снизились характеристическая

вязкость и величина эффекта Томса по сравнению с исходным раствором полимера до УЗО (таблица 3.7), что свидетельствует о деструкции макромолекулярных клубков и уменьшение его молекулярной массы.

Таблица 3.7 – Значения характеристической вязкости и величины эффекта Томса при напряжении сдвига на стенке трубы $\tau_w = 10$ Па до и после обработки ультразвуком раствора полигексена в толуоле [107]

Полигексен в толуоле	Без УЗО	30 сек	2 минуты	15 минут	30 мин
$[\eta]$, м ³ /кг	0,427	0,269	0,193	0,101	0,061
DR_1 ,% ($C = 0,01$ кг/м ³)	56	34	15	0	0
DR_2 ,% ($C = 0,005$ кг/м ³)	52	16	4	0	0

При более длительном действии ультразвука на раствор полигексена протекала дальнейшая деструкция полимерных цепей вплоть до полного исчезновения противотурбулентных свойств, что свидетельствует о резком уменьшении молекулярной массы [111]. При напряжении сдвига в канале турбореометра ниже $\tau_w = 10$ Па эффект Томса не проявляется. Для наблюдения эффекта при турбулентном течении раствора полимера, прошедшего длительную ультразвуковую обработку, необходимо увеличить напряжение сдвига на стенке канала турбореометра. Например, разбавленные растворы полигексена ($C_1 = 0,01$ кг/м³ и $C_2 = 0,005$ кг/м³), обработанные в течение 2-х минут, снижают гидродинамическое сопротивление на небольшие величины $DR_1 = 15$ % и $DR_2 = 4$ % соответственно лишь при более высоком напряжении сдвига $\tau_w = 60$ Па [111].

Таким образом, по данному подразделу можно сделать следующие выводы:

- При турбулентном течении полимерного раствора под действием малых напряжений сдвига (менее 10 Па) отсутствует деструкция полимерных цепей.

- Теоретически обосновано, что эмпирически наблюдаемое уменьшение эффекта СГДС при многократном прохождении предельно разбавленного раствора через цилиндрический канал, связано, прежде всего, с распадом макромолекулярных ассоциатов, состоящих из большого числа взаимно переплетенных макромолекул, вследствие чего уменьшается V_k , что ведет к снижению величины эффекта.

- Дегградация полимерных растворов при их турбулентном течении под действием высоких напряжений сдвига может быть обусловлена механодеструкцией полимерных цепей, которая происходит при прохождении макромолекулами местных сопротивлений в трубопроводе (насосы перекачивающих станций, сужения и расширения трубопроводов, приводящие к появлению периодических продольных растяжений клубков макромолекул, и т.д.)

4.1. Противотурбулентные присадки коллоидной формы

Промышленную полимеризацию α -олефинов в реакторе обычно проводят в неполярном растворителе (гептане или нефрасе) и получают высоковязкий раствор поли- α -олефинов [27], называемый концентратом и содержащий менее 10 % полимера и более 90 % растворителя, который не снижает сопротивление, а поэтому является дорогостоящим балластом. Такой концентрат, получивший название противотурбулентной присадки растворного типа, дозируется в предельно малых количествах (несколько грамм на тонну) в нефтяной поток магистрального трубопровода. Но доставка растворной присадки (концентрата) с малым содержанием гидродинамически активного вещества (полимера) и с подавляющей долей балласта к местам дозирования, зачастую удаленным и труднодоступным, является мероприятием экономически затратным.

Попытка увеличить содержание полимера в концентрате приводит к экспоненциальному росту вязкости раствора и превращению его в нетекучий гель (студень), который невозможно закачать в нефтепровод, находящийся под высоким давлением. Как видно из рисунка 4.1, концентрированные растворы полимеров являются типичными неньютоновскими жидкостями, т.е. их вязкость зависит от скорости сдвига. Такие растворы при малых скоростях сдвига, при которых «концентраты» обычно дозируют в нефтепроводы, имеют очень большую вязкость. Например, вязкость раствора высокомолекулярного образца полигексена ($C = 7,4$ % масс) при малых скоростях сдвига превышает значение $10 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и дальнейшее повышение концентрации полимера сопровождается ещё более резким ростом вязкости и потерей текучести.

Поэтому в последнее десятилетие стали широко применяться противотурбулентные присадки (ППП) коллоидной формы. Такие присадки нового поколения по своей структуре и консистенции подобны соку гевеи, который имеет коллоидную природу и является суспензией полиизопрена (натурального каучука) в воде, стабилизированную природными ПАВ [114].

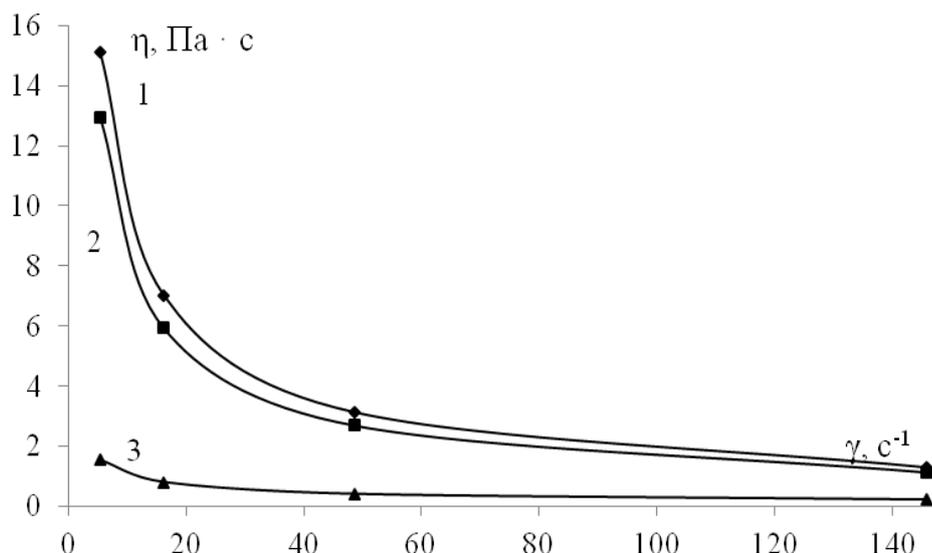


Рисунок 4.1 – Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для образцов полигексена 3 разных концентрации:

1 – $C = 7,4$ % масс; 2 – $C = 6,6$ % масс; 3 – $C = 3,3$ % масс

Суспензия полимера в дисперсионной среде, также как и истинный раствор полимера, обладает слабо выраженными неньютоновскими свойствами, т.е. вязкости этих субстанций зависят от скорости сдвига (рисунок 4.2). Кроме того, вязкость суспензии, содержащей 30 % дисперсии полимера, заметно ниже, чем вязкость 5 % раствора полимера, что особенно значимо в области малых скоростей сдвига, при которых происходит дозирование полимерной добавки в магистральные трубопроводы.

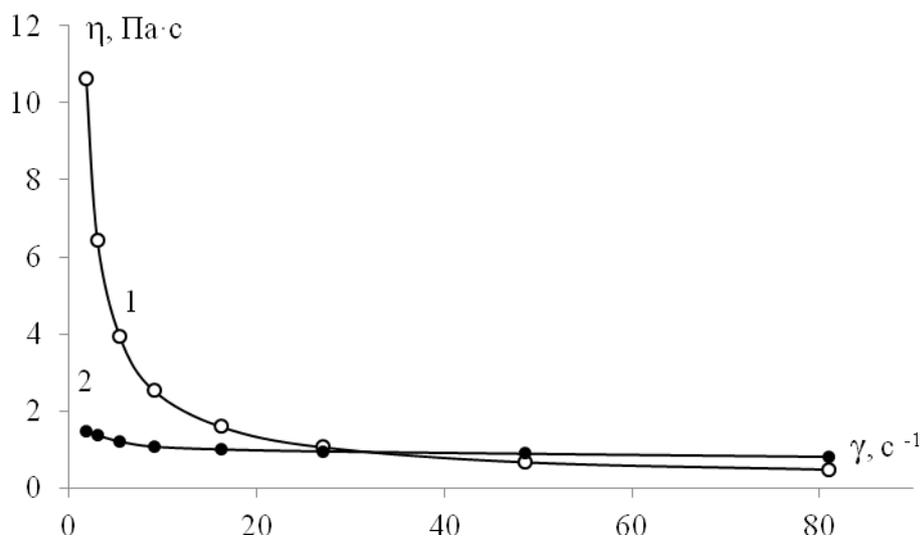


Рисунок 4.2 – Зависимость динамической вязкости (η) от скорости сдвига (γ) для суспензии полимера (30%, масс.) марки Baker (2) и 5%-го раствора сополимера гексена и додецена (1) в гептане

Таким образом, переводя полимер из раствора в коллоидную форму, можно увеличить количество гидродинамически активного агента в единице объёма присадки и вместе с тем уменьшить вязкость закачиваемой композиции. Основываясь на проведённом исследовании, подробно описанном в работе [114], ещё на начальном этапе формирования собственной композиции противотурбулентной присадки суспензионной формы нами впервые были сформулированы следующие критерии для ПТП коллоидной формы [114]:

- а) ПТП должны иметь относительно невысокую себестоимость;
- б) ПТП должны обладать хорошей растворимостью в жидкостях, транспортируемых по трубопроводам;
- в) ПТП не должны оказывать негативного влияния на последующие технологические процессы переработки нефтяного сырья.

Дисперсная фаза должна обладать следующими свойствами:

- а) содержание нефтерастворимого полимера в ней должно быть не менее 25 % масс.;
- б) молекулярная масса образца полимера должна быть в интервале $(5-10) \cdot 10^6$;
- в) размер частиц дисперсии не более 0,1 мм.

Дисперсионная среда должна обладать следующими свойствами:

- а) не растворять суспендированный полимер;
- б) неограниченно растворяться в углеводородных жидкостях;
- в) плотность дисперсионной среды должна быть близкой к плотности полимера.

Нами были исследованы физико-химические и реологические свойства четырех импортных образцов присадок коллоидной формы (Baker, Necadd, X-Pand и LiquidPower), а также четырех российских образцов ПТП, пока ещё не поставляемых на нефтяной рынок (M-Flowtreat; ТурбулентМастер-8010; ForeFTA; КОЛТЕК ПТН 3170). Результаты исследования этих присадок, проведенные по заказу компании «НИИ ТНН», представлены в Приложениях А и В.

Импортные образцы представляют собой устойчивые суспензии белого цвета. Все образцы ПТП кроме диспергированного полимера (гомополимера или сополимера высших α -олефинов) содержат также различные ПАВ для стабилизации суспензии [113]. Дисперсионная среда всех ПТП, определенная методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии, представляет собой смесь органических соединений сложного состава, содержащая около десяти компонентов, основными из которых являются высшие спирты, метиловые эфиры пропиленгликолей и додецен (остаточный и малоактивный мономер при сополимеризации α -олефинов).

Полимер способен снижать гидродинамическое сопротивление жидкости в турбулентном режиме течения при условии его полного растворения. Следовательно, после

введения такой ПТП в трубопровод необходимо установить время, в течение которого она перейдет из коллоидного состояния в истинный раствор. Экспериментально установлено (рисунок 4.3), что полное растворение, например, противотурбулентной присадки Baker в гептане происходит в течение 4 часов, следовательно, эту ПТП коллоидной формы целесообразно использовать в достаточно протяженных трубопроводах.

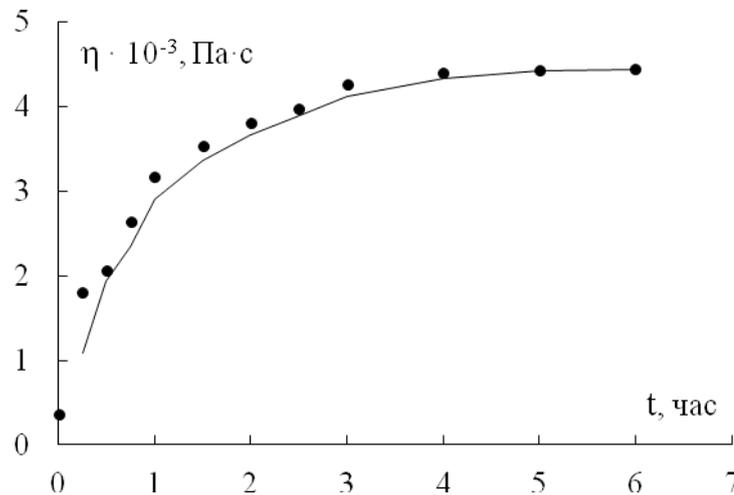


Рисунок 4.3 – Зависимость динамической вязкости гептана ($\eta = 0,39 \cdot 10^{-3}$ Па·с) от времени растворения суспензии сополимера гексена и додецена (марки Baker) до гомогенного раствора ($C = 3$ кг/м³)

В соответствии с требованиями технических регламентов, используемых для перекачки нефти и нефтепродуктов, нами были проведены методом турбореометрии гидродинамические исследования изменения коэффициента гидравлического сопротивления от числа Рейнольдса для всех ПТП зарубежного и российского производства. Экспериментально установлено (рисунок 4.4), что самые низкие значения коэффициентов гидравлического сопротивления, т.е. максимальную эффективность, имеет раствор присадки Baker в бензине с концентрацией 8 г/м³ ($C = 0,008$ кг/м³). С учетом того, что содержание полимерной дисперсии в присадке Baker составляет 30%, можно рассчитать её оптимальную концентрацию по чистому полимеру, которая составляет $C_{опт.} \sim 2,5$ г/м³. У других растворов этой же присадки, концентрация которых больше или меньше 8 г/м³, величины λ имеют более высокие значения. Для растворов остальных присадок зависимости λ от Re имеют вид, аналогичный рисунку 4.4, но значения коэффициентов сопротивления λ несколько выше [113, 114, Приложение А и В].

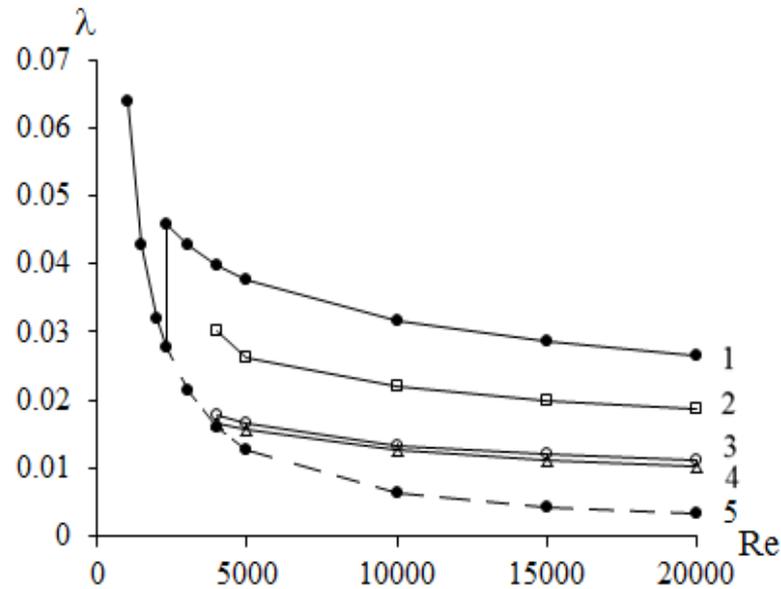


Рисунок 4.4 – Зависимость коэффициента гидродинамического сопротивления от числа

Рейнольдса для бензина и растворов разной концентрации присадки Baker [106]:

1 – эмпирическая кривая Блазиуса для течения растворителя $\lambda_{\text{тур}} = 0,3164/\text{Re}^{0,25}$

2 – раствор присадки Baker в бензине ($C = 0,001 \text{ кг/м}^3$);

3 – раствор присадки Baker в бензине ($C = 0,032 \text{ кг/м}^3$);

4 – раствор присадки Baker в бензине ($C = 0,008 \text{ кг/м}^3$);

5 – гипотетическое продолжение кривой Пуазейля $\lambda_{\text{лам}} = 64/\text{Re}$ для больших чисел Re

В таблицах 4.1 и 4.2 собраны результаты определения величин оптимальной концентрации для образцов ПТП импортного и отечественного производства и расположены в порядке убывания их эффективности.

Таблица 4.1. – Численные значения оптимальной концентрации для импортных ПТП

ПТП	Baker;	Necadd	X-Pand	LiquidPower
C_{DRmax} , кг/м ³	0,0025	0,0030	0,0035	0,0040

Таблица 4.2 – Численные значения оптимальной концентрации для российских ПТП

ПТП	ForeFTA (м.FTA)	Турбулент Мастер-8010	M-Flowtreat	КОЛТЕК ПТН 3170
C_{DRmax} , кг/м ³	0,0035	0,0040	0,0042	0,0050

Из таблицы 4.1 следует, что наибольшей противотурбулентной эффективностью из исследованных агентов снижения гидродинамического сопротивления зарубежного производства обладает нефтерастворимая присадка Baker. Незначительно присадке Baker по противотурбулентным свойствам уступают другие образцы, которые по уменьшению эффективности можно расположить в ряд: Baker > Necadd > X-Pand > LiquidPower.

Наибольшей противотурбулентной эффективностью из исследованных ПТП российского производства (таблица 4.2) обладает нефтерастворимая присадка ForeFTA (м.FTA), которую для перекачки светлых нефтепродуктов (бензин и керосин) в продуктопроводах следует применять при концентрации ~ 8 г/т. Незначительно присадке ForeFTA по противотурбулентным свойствам уступают присадка ТурбулентМастер-8010.

Как было отмечено ранее, численное значение "оптимальной" концентрации ($C_{опт}$) является критерием эффективности той или иной присадки. Чем меньше значение "оптимальной" концентрации, при которой достигается максимальный эффект, тем более эффективной является полимерная присадка. Однако, $C_{опт}$ зависит не только от физико-химических характеристик полимера, но и от массовой доли полимерного образца, суспендированного в присадке.

Для выделения полимерной составляющей из суспензионных присадок образцы растворяли в углеводородной жидкости (гептан) и к полученным истинным растворам добавили жидкость-осадитель (этанол). Выпавшие из гептано-этанольной смеси полимерные компоненты повторно были растворены и переосаждены [113], а затем высушены и по сухому остатку определили массовое содержание диспергированного полимера в этих суспензиях (таблицы 4.3 и 4.4). Следует отметить, что содержание полимера в суспензионной форме значительно выше, чем в «концентрате» (до 10%) и достигает $\sim 30\%$.

Таблица 4.3. Процентное содержание полимера в различных импортных присадках [113]

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

Таблица 4.4. Процентное содержание полимера в различных российских присадках

Названия ПТП	ForeFTA (м.FTA)	Турбулент Мастер-8010	M-Flowtreat	КОЛТЕК ПТН 3170
Содержание твердой фазы (полимера), масс. %	25	30	25	20

Установлено, что выделенные полимерные образцы из импортных присадок по своей химической природе соответствуют поли- α -олефинам. Из полученных данных ИК-спектроскопии сделали вывод, что полимерным компонентом присадок в одних образцах является полигексен, а в других образцах – сополимер гексена с додеценом.

После высаживания полимера из суспензионной присадки Baker и его очистки провели сравнительные гидродинамические исследования образцов (рисунок 4.5), находящихся в двух различных консистенциях (истинный раствор, полученный из высаженного полимера, и его исходная коллоидная система Baker).

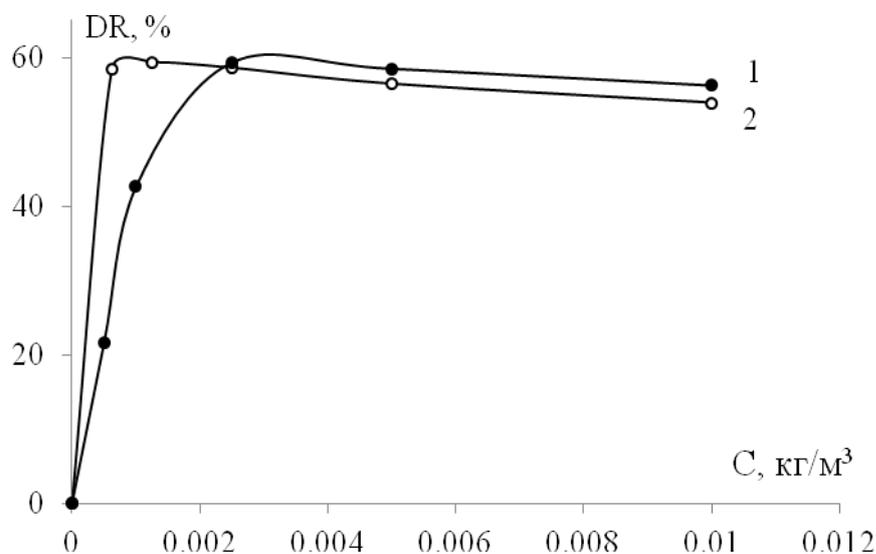


Рисунок 4.5 – Зависимость величины эффекта при $\tau_w = 4$ Па от концентрации полимера Baker в бензине, находящегося в двух различных консистенциях:

- 1 – растворы, приготовленные из суспензионной композиции Baker;
- 2 – растворы из полимера, выделенного из суспензии Baker

Оптимальная концентрация полимера (рисунок 4.5), при которой достигается максимальная величина эффекта $DR_{MAX} \sim 60\%$ для растворов, приготовленных из выделенного полимера, составляет $C_{ОПТ.} \sim 1$ г/м³. Такая же максимальная величина эффекта ($DR_{MAX} \sim 60\%$) у растворов, приготовленных после растворения присадки суспензионной формы, достигается при концентрации $C_{ОПТ.} \sim 3$ г/м³. Это трехкратное увеличение оптимальной концентрации обусловлено тем, что суспензионная присадка лишь на треть состоит из полимерного вещества.

Несмотря на все преимущества ПТП коллоидной формы, существует большая проблема, которая заключается в том, что такие суспензии являются термодинамически неустойчивыми системами и склонны к коагуляции и разрушению. Из всех импортных образцов ПТП лучшей агрегативной устойчивостью при правильном хранении обладают присадки Baker и Necadd.

После центрифугирования присадок при различном числе оборотов экспериментально установили, что наибольшей кинетической устойчивостью обладает суспензия фирмы Baker (рисунок 4.6, кривая 1). Она начинает расслаиваться на дисперсионную среду и дисперсную фазу только при 2000 об/мин. В относительный ряд по уменьшению седиментационной устойчивости присадок можно расположить их в следующий ряд: Baker > Necadd > Liquid Power > Expand.

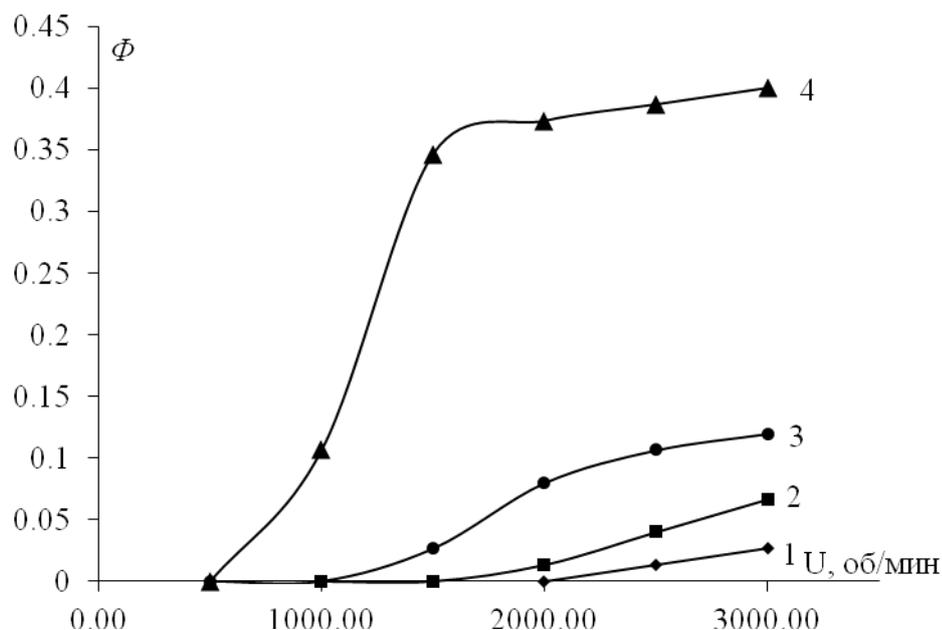


Рисунок 4.6 – Зависимость фактора коллоидной устойчивости различных ПТП (Φ) от числа оборотов центрифуги для различных ПТП импортного производства:

1 – Baker; 2 – Necadd; 3 – Liquid Power; 4 – Expand

Разделение системы на дисперсионную среду и дисперсную фазу происходит вследствие коагуляции частиц дисперсной фазы с образованием сплошного полимерного тела. Но консистенция суспензии Baker может быть восстановлена до первоначального дисперсного состояния после прекращения воздействия центробежной силы путем механического перемешивания.

Таким образом, после проведения комплексных исследований всех ПТП, используемых компанией «Транснефть», можно сделать вывод, что наиболее эффективными являются присадки импортного производства, однако и не все они «идеальны». Поэтому в настоящей работе мы сформулировали следующую актуальную задачу: разработать противотурбулентную присадку, которая по своим физико-химическим и гидродинамическим характеристикам не уступала бы самым лучшим импортным аналогам.

4.2. Особенности растворения полимеров

Известно, что при введении полимеров в жидкости могут образоваться истинные растворы или коллоидные системы [117]. Если компоненты системы близки по химической природе и между ними есть сродство, то при контакте друг с другом без затраты внешней энергии они самопроизвольно диспергируются до молекулярной или ионной степени дисперсности. При этом образуется однофазная гомогенная система, в которой отсутствует поверхность раздела фаз, т.е. формируется истинный раствор.

Истинные растворы полимеров имеют специфические особенности, отличающие их от растворов низкомолекулярных соединений и обусловленные огромной разницей в размерах макромолекул полимера и молекул растворителя [118]. Процесс растворения полимера можно условно разделить на несколько стадий (рисунок 4.7):

1. Исходный образец полимера (полимерное тело), помещенный в растворитель в начальный момент времени.

2. Процесс набухания, который сопровождается односторонней диффузией молекул растворителя в объём полимерного тела, состоящего из множества взаимно перепутанных полимерных цепей.

3. Образование двухфазного раствора, сопровождающееся дальнейшим проникновением молекул растворителя в объём концентрированного раствора, возникшего из набухшего полимерного тела и появлением встречной диффузии макромолекул полимера в растворитель.

4. Гомогенизация раствора, сопровождающаяся образованием однофазного концентрированного раствора в виде флуктуационной сетки, сформированной за счет механических зацеплений между цепями макромолекул и обладающей упругими свойствами.

5. Разрушение сетки при разбавлении полимерного раствора и при механическом воздействии на неё, в результате которого происходит образование отдельных фрагментов раствора, состоящих из ассоциатов макромолекул.

6. При дальнейшем разбавлении раствора происходит распад надмолекулярных образований (ассоциатов) на отдельные кинетически независимые макромолекулярные клубки с иммобилизованным растворителем.

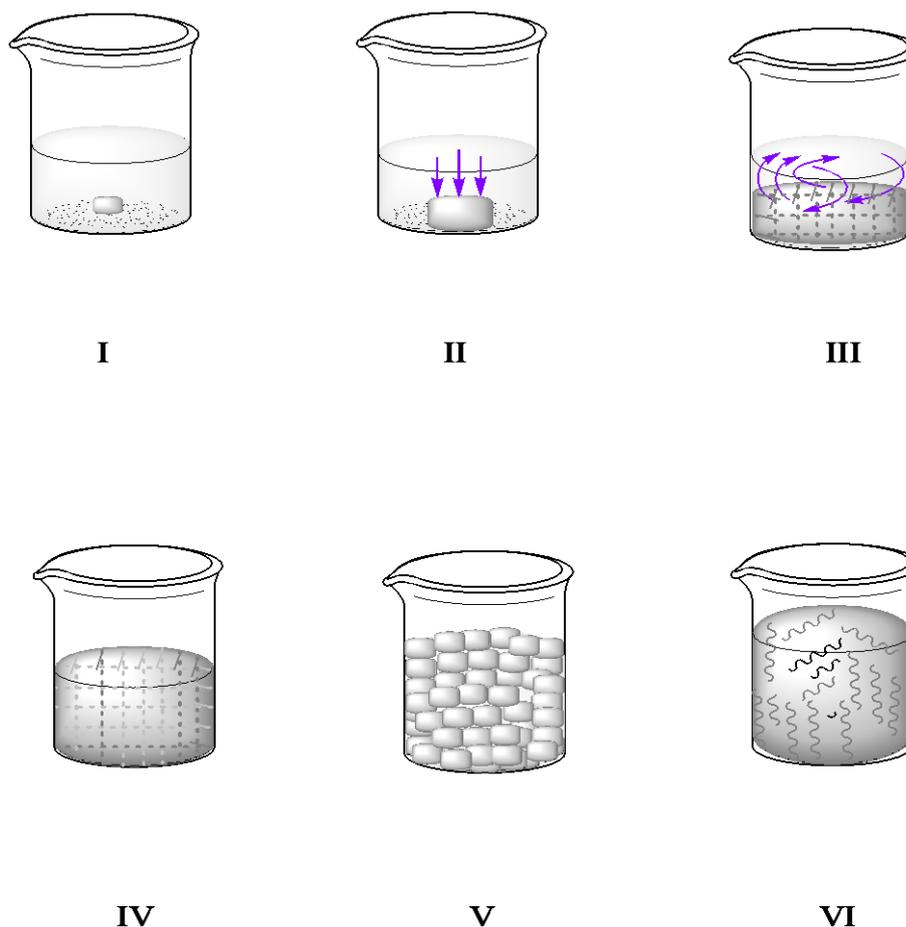


Рисунок 4.7 – Условные стадии неограниченного растворения полимера

Полимерные цепи в разбавленном растворе (стадия 6) хаотично сворачиваются в макромолекулярные клубки, которые пропитаны иммобилизованным растворителем таким образом, что каждое мономерное звено цепи окружено десятками и даже сотнями молекул растворителя, равных по размерам повторяющемуся звену. Поэтому макромолекула находится в состоянии разбухшего клубка.

В случае добавления в гомогенный раствор на стадии 4 жидкости-осадителя, неограниченно совместимой с исходным растворителем, и по мере ухудшения качества растворителя, теперь уже ставшего двухкомпонентным, система при механическом воздействии (перемешивании) становится дисперсной и разделяется на две фазы. Одна из фаз представляет собой разбавленный раствор полимера, другая – насыщенной, состоящей из ассоциатов макромолекул (стадия 5). При отсутствии механического перемешивания система расслаивается на два слоя с видимой границей раздела между ними. Для получения суспензии из полимерного раствора необходимо при осаждении стабилизировать систему, образующуюся на стадии 5 (рисунок 4.7).

Распределение полимерных молекул между двумя фазами различной концентрации можно описать экспоненциальным уравнением Бренстеда-Шульце [85]:

$$\varphi^i / \varphi = e^{\sigma P},$$

где φ, φ^i – объёмные доли полимера в разбавленном и концентрированном растворах;
 P – степень полимеризации распределённого полимера; σ – сложная функция постоянной Флори-Хаггинса, температуры, концентрации и т.д.

Для аналитического описания равновесных объёмов сосуществующих фаз применимо уравнение, используемое для расчета эффективности осаждения:

$$f_p = V_j / (V_j + V_j') = 1 / (1 + R \frac{\varphi_j'}{\varphi})$$

где f_p – доля молекул полимера со степенью полимеризации P , остающихся в разбавленном растворе; V_j, V_j' – соответственно объёмы разбавленного и концентрированного растворов; φ_j, φ_j' – объёмная доля полимера в разбавленном и концентрированном растворе; $R = V_j' / V_j$ – соотношение объёмов разбавленного и концентрированного растворов.

Доля полимера в разбавленном растворе тем больше, чем меньше отношение объёмов осадка и раствора. Для перевода в суспензию необходимо снижать R . Как было описано выше, при добавлении жидкости-осадителя, происходит фракционирование, т.е. выделение полимера с большей молекулярной массой. Для того чтобы спрогнозировать факторы, способствующие образованию суспензии, без фракционирования, нами было проведено теоретическое обоснование влияния параметра взаимодействия $\chi_{кр}$, на устойчивость полимерного раствора к осаждению в присутствии дополнительного компонента в системе полимер-растворитель на основе термодинамической теории Флори-Хаггинса.

4.3. Термодинамические аспекты макромолекул в разбавленном растворе

Простейшей моделью является идеальный раствор, при образовании которого смешиваются два компонента с одинаковым размером молекул и одинаковой энергией взаимодействия всех молекул [134]. В этом случае тепло не выделяется и не поглощается, а объём раствора равен сумме объёмов компонентов, т.е. энтальпия и объём являются аддитивными свойствами системы:

$$H_{p-ра} = \sum H_{комп}; \quad \Delta H_{см} = 0$$

$$V_{p-ра} = \sum V_{комп}; \quad \Delta V_{см} = 0$$

В этом случае можно ожидать, что останутся неизменными составляющие энтропии, обусловленные вращательным, поступательным и колебательным движениями молекул и, кроме того, в смеси появится новая составляющая энтропии ($S_{комб}$), связанная с возможностью

перестановок молекул относительно друг друга. Очевидно, что для идеальных смесей именно этот вклад практически полностью обуславливает энтропию смешения, т.е. $\Delta S_{см.ид} = S_{комб}$

Для расчета $S_{комб}$ представим, что каждая из молекул смеси расположена в ячейке плоской решетки. Если мы имеем N_1 молекул компонента 1 и N_2 молекул компонента 2, то число возможных перестановок в $N_1 + N_2$ ячейках решетки равно:

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!},$$

где $N_1!$ и $N_2!$ – учитывают однородные перестановки.

Рассматривая число перестановок как число микросостояний, т.е. как термодинамическую вероятность системы, можно применить формулу Больцмана

$$S_{комб} = k \cdot \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана; W – термодинамическая вероятность.

$$\text{Тогда } \Delta S_{см.ид} = S_{p-pa} - \Sigma S_{комб} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

После преобразования этого выражения при помощи формулы Стирлинга $\ln X! = X \ln X - X$, получаем уравнение для идеальной энтропии смешения:

$$\Delta S_{см.ид} = -k(N_1 \ln M_1 + N_2 \ln M_2), \quad (4.1)$$

где $M_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$ и $M_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$ – мольные доли компонентов 1 и 2 соответственно.

4.4. Термодинамические аспекты макромолекул в растворе в присутствии дополнительного компонента

В случае растворения полимерных растворов, необходимо учитывать объём макромолекулярного клубка, который в несколько раз больше объёма молекулы растворителя. Для вычисления энтропии смешения и описания физической природы растворов полимеров Флори и Хаггинсом была разработана термодинамическая теория.

В ней предполагается, что звенья цепей распределены равномерно по всему объёму раствора. Это условие не может быть выполнено для очень разбавленных растворов, т.к. в таком растворе клубки разделены прослойками чистого растворителя. Поэтому, теория Флори-Хаггинса применима лишь к умеренно концентрированным растворам, для которых характерно заметное перекрывание клубков [134].

Рассмотрим теорию Флори-Хаггинса с учетом участия в процессе растворения дополнительного компонента. Простейшим случаем является модель атермического раствора

полимера, в котором взаимодействие между компонентами отсутствует, а энтропия смешения определяется только перестановками частиц раствора. Для расчета комбинаториальной энтропии смешения была использована модель квазикристаллической решетки Флори-Хаггинса, в которой каждая ячейка может быть занята не только молекулой растворителя или частицей растворенного вещества (например, сегментом полимерной цепи), но и дополнительным компонентом. На рисунке 4.8 приведено двумерное изображение заполненной решетки.

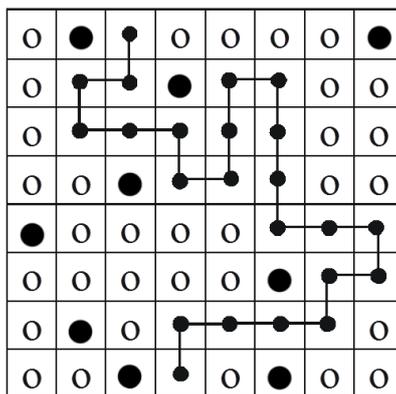


Рисунок 4.8 – Двумерное изображение заполненной решетки

При рассмотрении процесса растворения в теории Флори-Хаггинса были сделаны следующие основные допущения:

– Поскольку длинная цепная молекула полимера не может целиком поместиться в одной ячейке квазикристаллической решетки, то каждая макромолекула рассматривается как состоящая из Z кинетически независимых отрезков, называемых сегментами. В процессе теплового движения сегменты могут обмениваться местами друг с другом и с молекулами растворителя, и с частицами дополнительного компонента; такая цепь должна быть достаточно гибкой.

– В данном случае под сегментом понимается отрезок цепи, объём которого равен объёму молекулы растворителя, каждый сегмент занимает в решетке ячейку, эквивалентную молекуле растворителя и при смешении объём системы не изменяется, т.е. $\Delta V_{см}=0$ и поскольку смешение атермическое, то и $\Delta H_{см}=0$.

– В самом простейшем случае подразумевается, что объём частицы дополнительного компонента равен объёму молекулы растворителя, каждая частица занимает в решетке ячейку, эквивалентную молекуле растворителя и при смешении объём системы не изменяется.

– Энтропия смешения полимера с растворителем определяется только числом способов расположения молекул растворителя, сегментов макромолекул, частиц дополнительного компонента (комбинаториальная составляющая энтропии смешения $\Delta S_{комб}$). Однако

взаимосвязь сегментов в цепях приводит к ограничению числа возможных перестановок. Поэтому ее необходимо учитывать введением координационного числа: для молекул растворителя координационное число, т.е. число доступных ячеек равно γ , для коллоидных частиц координационное число также равно γ , для сегментов на концах цепей $(\gamma - 1)$ и для неконцевых сегментов $(\gamma - 2)$,

– Все рассуждения Флори-Хаггинса относятся к умеренно концентрированным растворам, когда сегменты полимерных цепей сравнительно равномерно распределены по объёму.

– Расчет комбинаториальной энтропии смешения N_1 молекул растворителя, N_2 цепей, каждая из которых состоит из Z -сегментов и N_3 частиц дополнительного компонента приводит к выражению:

$$\Delta S_{\text{комб}} = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2 Z + N_3} + N_2 \ln \frac{N_2 Z}{N_1 + N_2 Z + N_3} + N_3 \ln \frac{N_3}{N_1 + N_2 Z + N_3} \right) \quad (4.2)$$

Учитывая принятые допущения о равенстве объёмов молекулы растворителя, сегмента полимера и частиц дополнительного компонента можно записать ($V_1 = V_2 = V_3$):

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N_1 + N_2 Z + N_3} &= \frac{N_1 V_1}{(N_1 + N_2 Z + N_3) V_{\text{общ}}} = \varphi_1 \\ \frac{N_2 Z}{N_1 + N_2 Z + N_3} &= \frac{N_2 Z V_1}{(N_1 + N_2 Z + N_3) V_{\text{общ}}} = \varphi_2 \\ \frac{N_3}{N_1 + N_2 Z + N_3} &= \frac{N_3 V_1}{(N_1 + N_2 Z + N_3) V_{\text{общ}}} = \varphi_3 \end{aligned}$$

,где V_1 – объём молекулы растворителя; V_2 – объём сегмента полимера, V_3 – объём дополнительного компонента, φ_1 , φ_2 , φ_3 – объёмные доли растворителя, полимера, дополнительного компонента соответственно.

$$\text{Тогда } \Delta S_{\text{см.комб}} = -k(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 + N_3 \ln \varphi_3) \quad (4.3)$$

Формула (4.3) для идеальной энтропии смешения отличается от формулы (4.1) тем, что она учитывает объём полимерной молекулы, который в Z раз больше объёма молекулы растворителя, а также учетом присутствия частиц дополнительного компонента.

Предположим, что объём частицы дополнительного компонента намного больше объёма молекулы растворителя и сегмента макромолекулы (рисунок 4.9), поэтому частица рассматривается как состоящая из X частей, каждая из которых, равна по объёму молекуле растворителя и сегмента полимера. Следовательно, комбинаториальная энтропия смешения N_1 молекул растворителя, N_2 цепей, каждая из которых состоит из Z -сегментов, и N_3 частиц дополнительного компонента, состоящих из X частей:

$$\Delta S_{\text{комб}} = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2 Z + N_3 X} + N_2 \ln \frac{N_2 Z}{N_1 + N_2 Z + N_3 X} + N_3 \ln \frac{N_3 X}{N_1 + N_2 Z + N_3 X} \right)$$

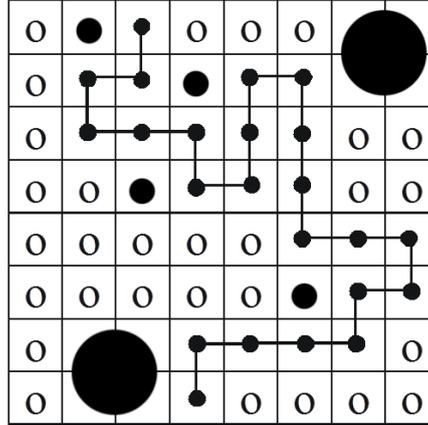


Рисунок 4.9 – Двумерное изображение заполненной решетки в присутствии частиц сажи разных размеров

Энергия смешения имеет ту же форму, что и для смеси низкомолекулярных жидкостей; запишем ее в виде:

$$\frac{\Delta H}{kT} = \frac{N_1 \cdot Z \cdot N_2 \cdot X \cdot N_3}{(N_1 + ZN_2 + XN_3)^3} \cdot \chi = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3 \cdot \chi$$

Свободная энергия смешивания Гиббса ($\Delta G_{см}$) будет иметь выражение:

$$\frac{\Delta G_{см}}{kT} = \frac{\Delta H_{см}}{kT} - \frac{\Delta S_{см}}{k} = \varphi_1 \cdot \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2}{Z} \cdot \ln(\varphi_2) + \frac{\varphi_3}{X} \cdot \ln(\varphi_3) + \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3 \cdot \chi$$

В соответствии с теорией, выражение, описывающее изменение химического потенциала растворителя в растворе полимера, Флори и Хаггинс получили через парциальную энтальпию и энтропию смешения \bar{H} и \bar{S}

Поскольку $\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1$, то конечный выражение для изменения химического потенциала растворителя в растворе полимера по сравнению с чистым растворителем имеет вид:

$$\Delta\mu_1 = RT \left(\ln(1 - \varphi_2 - \varphi_3) + \left(1 - \frac{1}{Z} - \frac{1}{X}\right)\varphi_2 + \left(1 - \frac{1}{Z} - \frac{1}{X}\right)\varphi_3 + \chi\varphi_2^3 \right) \quad (4.4)$$

$\chi = \frac{\Delta E}{RT}$ – параметр Флори-Хаггинса численно равен энергии, необходимой для

переноса одного моля растворителя из чистого растворителя в полимер, отнесенной к RT ,

где ΔE – молярная энергии взаимодействия.

В качестве допущения принято, что отсутствует взаимодействие между частицами дополнительного компонента и молекулами растворителя, а также между сегментами.

Нарастание параметра χ вплоть до некоторого критического значения $\chi_{кр}$ приводит к ограниченной растворимости полимера. При этом значении параметра взаимодействия начинается формирование второй фазы и при $\chi > \chi_{кр}$ раствор разделяется на две сосуществующие фазы. Такая критическая точка должна характеризоваться условием:

$$\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \varphi_2} = \frac{\partial^2 \Delta\mu_1}{\partial \varphi_2^2} = 0$$

Учитывая данное условие, после двойного дифференцирования уравнения (4.4) можем получить систему уравнений:

$$\frac{d\Delta\mu_1}{d\varphi_2} = -\frac{1}{1-\varphi_2-\varphi_3} + \left(1 + \frac{1}{Z} + \frac{1}{X}\right) + 3\chi\varphi_2^2 = 0$$

$$\frac{d^2\Delta\mu_1}{d\varphi_2^2} = \frac{1}{(1-\varphi_2-\varphi_3)^2} - 6\chi\varphi_2 = 0,$$

решая которые относительно φ_2 и χ получили для критического значения параметра Флори-Хаггинса выражение:

$$\varphi_{2,кр} \approx \frac{1}{1 + Z^{1/2} + X^{1/2}}$$

$$\chi_{кр} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{Z}} + \frac{1}{\sqrt{X}} \right) \quad (4.5)$$

Анализ уравнения (4.5) показывает, что условия необходимые для выпадения полимера из раствора будут определяться молекулярной массой полимера, а также концентрацией частиц дополнительного компонента в растворе, не способных взаимодействовать с растворителем, либо с сегментами макромолекул. По сравнению с двухкомпонентной системой, присутствие дополнительного компонента ведёт к увеличению параметра $\chi_{кр}$ на некоторую величину, и будет тем выше, чем меньше содержание последнего в растворе.

Таким образом, поводя итог данным теоретическим рассуждениям, сделали следующие выводы:

- Введение микроскопических частиц дополнительного компонента в систему: полимер-растворитель, способствует уменьшению числа возможных контактов между сегментами макромолекулы и растворителя. Следовательно, это ведёт к уменьшению параметра взаимодействия Флори-Хаггинса (χ), а также к росту величины $\chi_{кр}$.

- Вследствие роста критической величины ($\chi_{кр}$) теоретически предсказывается, что фракционирование, т.е. выделение полимера с большей молекулярной массой не происходит, однако полимерный раствор будет терять свое свойство вязкотекучести («прядомость»)

- Теоретически предсказывается, что при добавлении жидкости-осадителя в такую трехкомпонентную систему: полимер-растворитель-дополнительный компонент, происходит некоторая «задержка» стадии 5 (рисунок 4.7), что позволяет нам при правильном подборе жидкости-осадителя, получить устойчивую мелкодисперсную суспензию полимера.

4.5. Выбор дополнительного компонента для системы «полигексен-гептан»

В предыдущем подразделе теоретическим выкладками было установлено, что введение в систему дополнительного компонента положительно влияет на процесс дальнейшего формирования суспензии полигексена, за счет уменьшения параметра взаимодействия (χ). Следующим этапом данной работы стало установление подходящего компонента для системы: полигексен-гептан, который способствовал бы образованию устойчивой к коагуляции суспензии при её получении.

В промышленных условиях продукция от добывающих скважин до установок подготовки нефти перекачивается, как правило, в виде водонефтяной эмульсии, которая образуется при совместной внутрипластовой фильтрации нефти и воды через пористые среды, а также в процессе перекачки смеси по трубопроводам в турбулентном режиме течения. С целью установления причины устойчивости эмульсии и решения задачи по выбору дополнительного компонента провели исследования структуры обратных водонефтяных эмульсий в присутствии высокомолекулярного полигексена.

Результаты вискозиметрических экспериментов представлены на рисунке 4.10, из которого следует, что введение полигексена сопровождается некоторым снижением вязкости получаемой системы (кривая 2) по сравнению с вязкостью исходной эмульсии (кривая 1), что свидетельствует о структурно-механических изменениях, произошедших в эмульсии.

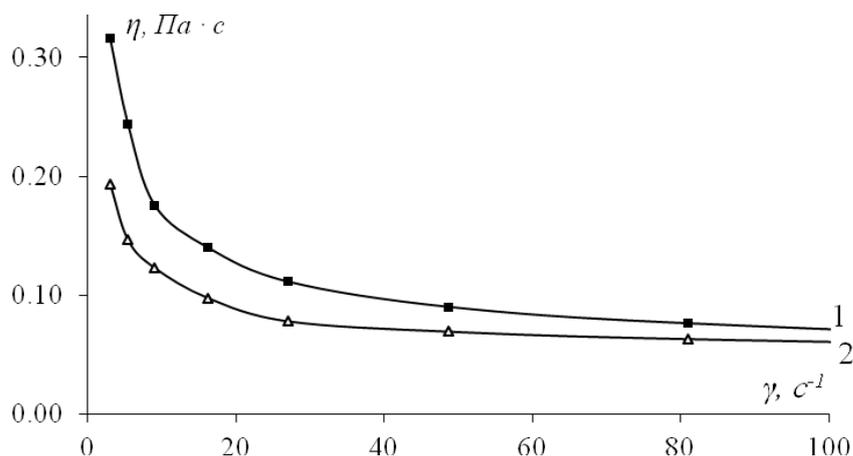


Рисунок 4.10 – Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига при $T = 20^{\circ}\text{C}$ для различных систем «обратной» эмульсии: 1. (50 об.% нефти + 50 об.% воды); 2. (50 об.% нефти + 50 об.% воды) с концентрацией полигексена (50 г/м^3)

На микрофотографии обратной эмульсии с растворенным в ней полимером видно (рисунок 4.11), что при введении небольших количеств (50 г/м^3) полигексена отчетливо становится видна темная окантовка вокруг сферических капель воды, которая в таком явном виде отсутствует на фотографиях эмульсии без добавок полимера.

Известно, что механизм стабилизации обратных эмульсий состоит в формировании вокруг капель воды мощной сольватно-бронирующей оболочки, состоящей из высокомолекулярных компонентов нефти (асфальтенов и смол), препятствующих их коалесценции [121]. Вследствие ещё бóльшей адсорбции и концентрирования смол и асфальтенов на поверхности частиц дисперсной фазы в присутствии макромолекул ПГ происходит уменьшение содержания высокомолекулярных компонентов нефти в непрерывной дисперсионной среде, которая в этом случае состоит в основном из низкомолекулярных жидких углеводородов и поэтому имеет меньшую вязкость.

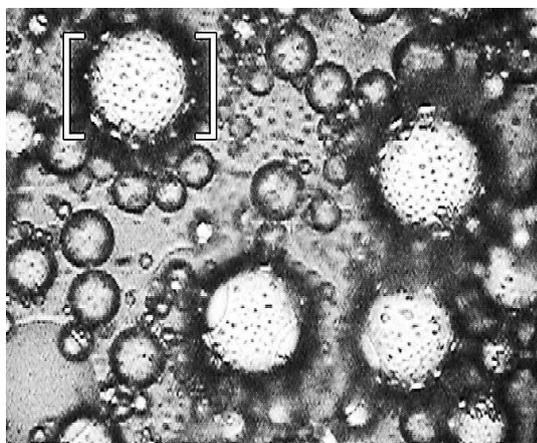


Рисунок 4.11 – Фрагмент фотографии (увеличение $\times 20$) «обратной» эмульсии (50% нефти и 50% воды) в присутствии полигексена [76]

При внимательном изучении фотографии (рисунок 4.11) можно заметить, что на поверхности крупных капель эмульгированной воды также адсорбированы более мелкие фрагменты, т.е. полимерные макромолекулы ПГ, которые в нефтяных дисперсных системах выполняют роль флокулянтов асфальтосмолистых компонентов [76].

Предварительно проведенным турбореометрическим тестированием простого двухкомпонентного раствора полигексена в гептане установлено, что для достижения величины эффекта $DR_{MAX} = 50\%$ требуются концентрация порядка 10 г/м^3 полигексена (рисунок 4.12, кривая 1).

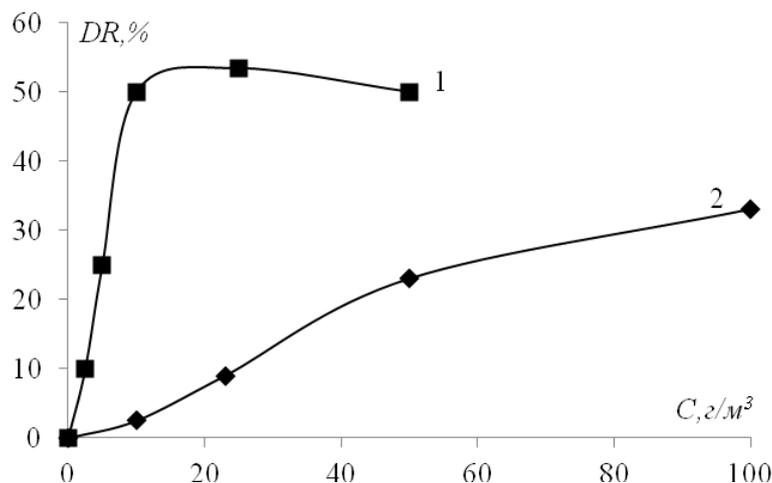


Рисунок 4.12 – Зависимость величины эффекта от концентрации полигексена:

- 1 – двухкомпонентный раствор полигексен-гептан;
- 2 – полигексен, растворенный в «обратной» водонефтяной эмульсии

Но при введении полимера в качестве дополнительного компонента в «обратную» эмульсию (система вода - нефть) для достижения эффекта такой же величины (50%) требуется значительно более высокая концентрации полимера (рисунок 4.12, кривая 2). Как следует из рисунка, при внесении 100 г/м^3 полигексена в «обратную» эмульсию, гидродинамическое сопротивление снижается всего лишь на 30%.

Заметное падение противотурбулентной эффективности полигексена в «обратной» эмульсии объясняется тем, что вследствие адсорбции полимера на поверхности бронирующей оболочки капелек происходит уменьшение концентрации гидродинамически активных макромолекул в углеводородной дисперсионной среде, поэтому происходит снижение величины эффекта ($DR, \%$).

Однако очевидно, что учета лишь этого механизма недостаточно для объяснения специфики образования наблюдаемых структур эмульсии [122] при добавлении высокомолекулярных соединений (рисунок 4.13). Анализ литературы показал, что наиболее

вероятным дополнительным механизмом стабилизации эмульсии является так называемая, вытеснительная флокуляция (depletion flocculation) [123, 124].

В отсутствие полимерных макромолекул в процессе эмульгирования временно образуются лишь линейные цепочки капель, быстро коалесцирующие, так как «бронирующие слои» не обладают достаточной стабилизирующей способностью. При добавлении полимера, длины линейных цепочек лавинообразно возрастают, вследствие больших размеров макромолекул, которые способны адсорбировать на себе десятки капелек микроэмульсий.

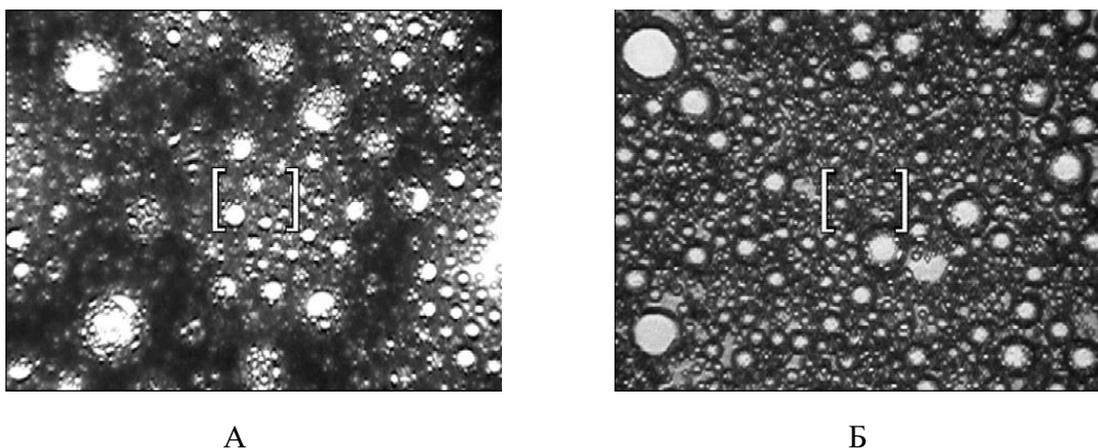


Рисунок 4.13 – Фрагмент фотографии (увеличение×5) устойчивой обратной нефтяной эмульсии, содержащей 50% воды:

- а) эмульсия с добавкой полигексена ($C = 50 \text{ г/м}^3$);
- б) эмульсия с добавкой полигексена ($C = 50 \text{ г/м}^3$) через 7 дней

Таким образом, возрастает вероятность образования пространственных (плотнупакованных) кластеров капель (рисунок 4.13, Б), как бы «армированных» макромолекулами, являющихся достаточно стабильными из-за включения механизма вытеснительной флокуляции. При соударениях, долгоживущие пространственные кластеры формируют все более протяженные плотнупакованные структуры, в конце концов, распространяющиеся по всему объёму. Одной непрерывной фазой является нефть с пониженным содержанием полимера, другую «непрерывную фазу» представляет собой эмульсия-гель, в которой полости между каплями воды заполнены нефтью с адсорбированными макромолекулами. При сближении капель воды до расстояний, меньших размеров сегментов макромолекулы, последние «вытесняются» из объёма вблизи наименьшего зазора между каплями, при этом несколько увеличивая концентрацию полимера в примыкающем слое нефти. Возникающее в результате разности концентраций полимера осмотическое давление создает дополнительную силу притяжения капель, обеспечивающую стабильность флокулянтов.

Таким образом, по данному подразделу можно сделать следующие выводы:

- Водонефтяные эмульсии стабилизированы за счет мощной сольватно-бронирующей оболочки, состоящей из высокомолекулярных компонентов нефти (асфальтенов и смол). Содержание в нефти асфальтенов может достигать 20%, содержание же смол в нефти может достигать 30%

- Введение макромолекул полигексена в обратную водонефтяную эмульсию ведет к их адсорбции на поверхности стабилизирующей оболочки из смол и асфальтенов, вследствие чего наблюдается значительное падение величины эффекта СГДС.

- Асфальтены имеют среднечисленную молекулярную массу 1000-5000. Вместе с другими компонентами нефти (смолы) они могут адсорбироваться на отдельных участках цепи полигексена с образованием структуры эмульсия-гель за счет механизма вытеснительной флокуляции.

- Аналогом асфальтенов и потенциальным искомым дополнительным компонентом в растворе полигексена в гептане, может являться мелкодисперсный технический углерод, т.к. вследствие высокого содержания атомов углерода в своей структуре асфальтены и сажа схожи по своей химической природе и адсорбционной способности. Первые пробные эксперименты по получению суспензии путем осаждения из модельной системы полигексен-гептан-технический углерод показали возможность реализации описанного ранее теоретического предположения. Кроме того, дешевизна и доступность продукта многотоннажного промышленного производства (сажи), а также отсутствие негативных последствий на последующую переработку нефти являются несомненным преимуществом технического углерода при выборе её в качестве дополнительного компонента, по сравнению с другими возможными аналогами.

4.6. Адсорбция полигексена на границе раздела «твердое тело - жидкость» и её количественное определение

Известно, что технический углерод (сажа) является менее эффективным сорбентом по сравнению с его аналогом (активированный уголь). Однако возможность частичной либо полной сорбции полигексена на поверхности частичек сажи исключать нельзя. Поэтому следующим этапом данной работы стало установление такой возможности и её количественное определение. Сорбционные свойства технического углерода изучались в статических условиях при комнатной температуре.

В случае высокомолекулярных систем задача описания связи между термодинамическими величинами, характеризующими процесс адсорбции, и экспериментальными результатами намного усложняется по сравнению с низкомолекулярными

системами из-за сложности термодинамического описания поведения гибких полимерных цепей в растворах и многочисленных, установленных экспериментально, особенностей адсорбции полимеров, которые обусловлены гибкостью полимерных цепей [119]. Эти особенности заключаются в том, что при адсорбции полимерных молекул из раствора на поверхности адсорбента происходят значительные изменения конформации макромолекул по сравнению с равновесными состояниями, которые существенно зависят от природы растворителя, температуры, концентрации раствора и других факторов. Поэтому интерпретация данных существенным образом зависит от выбора теоретического уравнения, описывающего систему [119].

Следует отметить, что введение в систему частиц сажи и появление границы раздела фаз не учитывается в полученном уравнении (4.5), однако в соответствии с высокой подвижностью меньших макромолекул в их полидисперсной смеси на поверхности технического углерода вначале сорбируются низкомолекулярные фракции, которые затем вытесняются высокомолекулярными [120, 122]. Эти явления объясняются энтропийным фактором, обусловленным возрастанием вероятности числа конформаций адсорбированной макромолекулы с большой молекулярной массой [121], и стерическим фактором, связанным с недоступностью поверхности технического углерода для адсорбции макромолекул.

Таким образом, появление границы раздела фаз вызывает адсорбцию макромолекул полигексена с большей молекулярной массой на поверхности технического углерода (параметр $1/Z$ в полученном уравнении 4.5 уменьшается), что приводит к «положительному» увеличению параметра взаимодействия $\chi_{кр}$.

Методом БЭТ (таблица 4.5) проведено определение удельной поверхности образца мелкодисперсной сажи, размеры частиц которой значительно меньше диспергированных частиц полимера ($d_{т.у.} \approx 5 \text{ мкм} \ll d_p$), и вычислен средний диаметр пор в частицах сажи. Установлено, что удельная поверхность равна $S_{уд} = 216 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний диаметр пор в частицах сажи составляет всего $\sim 11 \text{ нм}$, что намного меньше среднего радиуса макромолекулярных клубков, равного ($R_k \sim 100 \text{ нм}$). Учитывая эти данные, невозможно допустить проникновение макромолекулярных клубков в поры и их адсорбцию во внутренней полости сорбента. Проникать туда способны лишь олигомеры либо макромолекулы с очень малыми значениями V_k . Но, как было описано ранее (глава 1), они не способны снижать гидродинамическое сопротивление жидкости.

Таблица 4.5 – Определение удельной поверхности частичек сажи по методу БЭТ

Образец	Дегазация в вакууме	Суд(вЕГ), м ² /Г (относительная погрешность Δ±10%)	Суммарный объём пор, см ³ /Г	Средний размер пор, нм
Технический углерод П-161	2ч при 200 °С	216	0,575	11,3

Методом турбулентной реометрии при разных напряжениях сдвига экспериментально установлено, что при добавлении мелкодисперсного технического углерода в раствор полигексена в большом количестве, превышающем массу растворенного полимера в несколько раз ($m_{т.у.} > m_p$, где $m_{т.у.}$ – масса сорбента; m_p – масса растворенного полигексена) наблюдается адсорбция макромолекул на частицах технического углерода (рисунки 4.14 и 4.15).

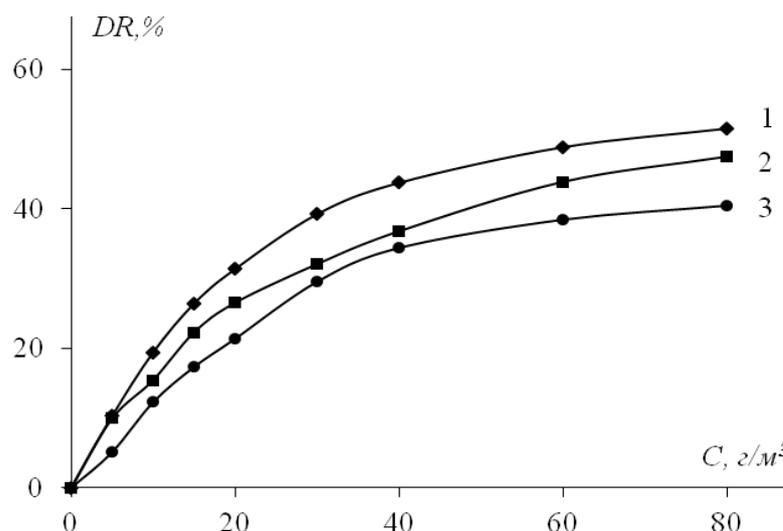


Рисунок 4.14 – Зависимость величины эффекта при $\tau_w = 4$ Па от концентрации раствора полигексена при различном содержании сорбента (технического углерода):

$$1 - m_{т.у.}/m_p = 0; \quad 2 - m_{т.у.}/m_p = 5; \quad 3 - m_{т.у.}/m_p = 10,$$

где $m_{т.у.}$ – масса сорбента; m_p – масса полигексена

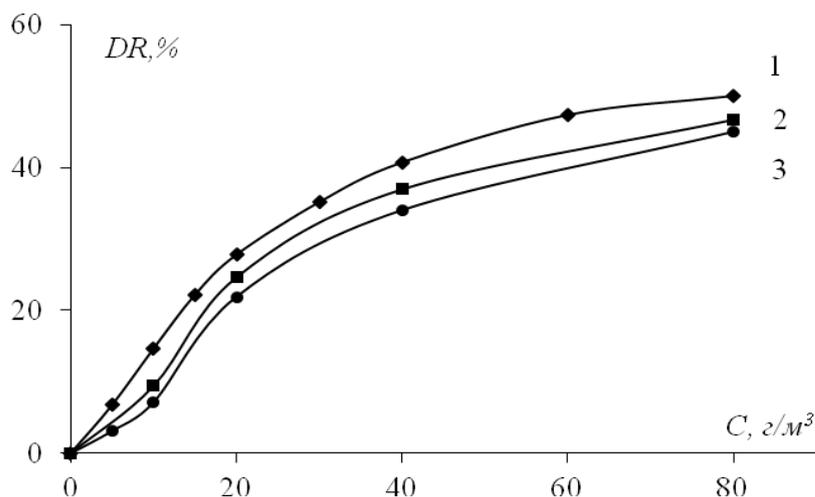


Рисунок 4.15 – Зависимость величины эффекта при $\tau_w = 11$ Па от концентрации раствора полигексена при различном содержании сорбента (технического углерода):

$$1 - m_{т.у.}/ m_p = 0; \quad 2 - m_{т.у.}/ m_p = 5; \quad 3 - m_{т.у.}/ m_p = 10,$$

где $m_{т.у.}$ – масса сорбента; m_p – масса полигексена

Однако с увеличением напряжения сдвига на стенки цилиндрического канала (рисунки 4.14 и 4.15) в соответствии с уравнением (3.5) для начального условия проявления эффекта Томса все большее количество макромолекул невысокой молекулярной массы способны проявлять эффект СГДС, что ведет к уменьшению величины ($\Delta DR = DR_{\text{эталон}} - DR_{т.у.}$) (таблица 4.5)

Таблица 4.5 – Уменьшение величины СГДС ($\Delta DR, \%$) при добавлении технического углерода в полимерный раствор при различных напряжениях сдвига.

$\tau_w, \text{Па}$	$\Delta DR, \% = DR_{\text{эталон}} - DR_{т.у.}$		
	4	11	18
$m_{т.у.}/ m_p = 5$	5	3	1
$m_{т.у.}/ m_p = 10$	9	6	3

С увеличением количества сорбента, происходит все большая адсорбция высокомолекулярных фракций полигексена на поверхности частиц технического углерода. К такому выводу можно прийти, проанализировав расчетные значения средних размеров макромолекулярных клубков (V_k). Из таблицы 4.6 видно, что с увеличением содержания технического углерода уменьшаются средние значения V_k , что ведёт к уменьшению величины эффекта СГДС. Помимо наших исследований, экспериментально было установлено [120–122], что при адсорбции полимера количество необратимо сорбированного полимера растет с увеличением молекулярного веса последнего.

Таблица 4.6 – Объёмы макромолекулярных клубков в полимерном растворе с различным содержанием сорбента

$m_{т.у.}/m_p$	0	5	10
$V_k \cdot 10^{-21}, \text{м}^3$	0,634	0,593	0,571

Экспериментально установлено, что при увеличении содержания технического углерода величина адсорбции полигексена возрастает (рисунок 4.16). Следовательно, избыточное количество сажи в композиции ухудшает её противотурбулентные свойства.

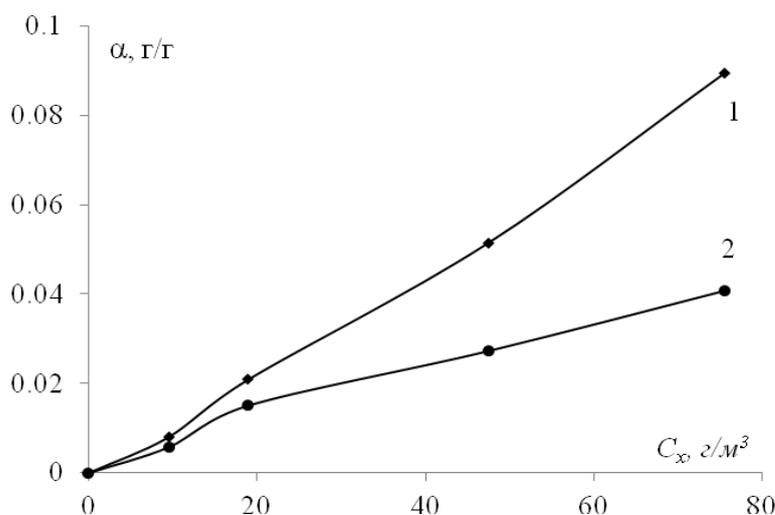


Рисунок 4.16 – Зависимость величины адсорбции ($\alpha, \text{г/г}$) от концентрации полигексена в растворе ($C_x, \text{г/м}^3$) при содержании сорбента:

$$1 - m_{т.у.}/m_p = 10; \quad 2 - m_{т.у.}/m_p = 5$$

Поэтому на следующем этапе нашего исследования провели гидродинамическое тестирование растворов полигексена в гептане, полученных путем разбавления концентрата присадки, который кроме полимера содержит также и небольшое количество сорбента (соотношение $m_{т.у.}/m_p$ варьировали от 0 до 1). Необходимость проведения данного эксперимента обусловлено двумя причинами. Во-первых, в реальных условиях промышленную противотурбулентную присадку с высоким содержанием полимера дозируют в магистральный трубопровод, где в процессе растворения одновременно происходит уменьшение концентрации и полигексена и содержание сажи. Во-вторых, при последующем разбавлении раствора постепенно уменьшаются стерические препятствия между клубками и механическое переплетение полимерных цепей, поэтому макромолекулы в предельно разбавленных растворах становятся кинетически независимыми частицами, т.е. они отделены друг от друга молекулами

растворителя. В таких растворах, вследствие изменения конформаций макромолекул при наличии сорбента возможна дополнительная адсорбция.

Экспериментально установлено (таблица 4.7), что при относительно небольших содержаниях технического углерода ($m_{т.у.}/m_p < 1$) значения эффекта СГДС отклоняются от эталонного ($m_{т.у.}/m_p = 0$) не более чем на 1–2 %.

Таблица 4.7 – Численные значения величины эффекта ($DR, \%$) при разных концентрациях полигексена ($C, \text{г/м}^3$) и различного относительного содержания технического углерода ($M_{т.у.}/M_p$) при постоянном напряжении сдвига $\tau_w = 4 \text{ Па}$

		$DR, \%$			
C_p		40 г/м^3	20 г/м^3	10 г/м^3	5 г/м^3
$m_{т.у.}/m_p$					
0		44	31	20	10
0,01		44	31	20	10
0,1		43	30	19	9
1		42	29	18	9

Согласно общепринятой теории адсорбции Силберберга, адсорбция линейной гибкой цепи приводит к переходу от изотропного статистического клубка к молекуле, представляющей собой кооперативную структуру из последовательностей сорбированных сегментов (двумерное статическое блуждание), чередующихся со свободно простирающихся в раствор петлями (ограниченное барьером трехмерное блуждание). В результате этого, молекулы сорбированные поверхностью, образуют связанную с ней фазу. В концентрированных растворах вследствие стерических препятствий и взаимного переплетения макромолекул такой переход представляется невозможным, вследствие чего макромолекула способна сорбироваться лишь некоторыми отдельными сегментами, примыкающих к поверхности сорбента. Физическая адсорбция, вызванная ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия между отдельными сегментами макромолекулы и сорбента невелика (10 кДж/моль), а теоретический расчет показывает, что энергия, сообщаемая потоку жидкости в цилиндрическом канале, соизмерима по величине с ван-дер-ваальсовыми силами. Поэтому даже при относительно малых напряжениях сдвига макромолекулы способны к десорбции с поверхности частичек технического углерода и вовлечению в турбулентный поток. Следствием этого обстоятельства, является незначительное падение ($\sim 1\%$) величин эффекта ($DR, \%$) по сравнению с результатами, полученными для эталонного образца полигексена (таблица 4.7). Кроме того,

экспериментальные данные, приведенные в таблице (4.7), косвенно свидетельствуют о малой величине энергии адсорбции отдельных сегментов макромолекул.

Сравнительный эксперимент с полимерными растворами с сажей и без неё, проведенный при трех разных напряжениях сдвига (рисунки 4.17–4.19), показал, что зависимость величины эффекта ($DR, \%$) от концентрации полимера для растворов, содержащих частицы сажи в незначительном количестве и без них, одинакова. Как следует из рисунков, при одновременном и пропорциональном уменьшении концентрации полигексена и технического углерода, кривые зависимости эффекта идентичны и накладываются друг на друга, а параметр, характеризующий эффективность полигексена (C_{opt}), также остается неизменным для двух систем.

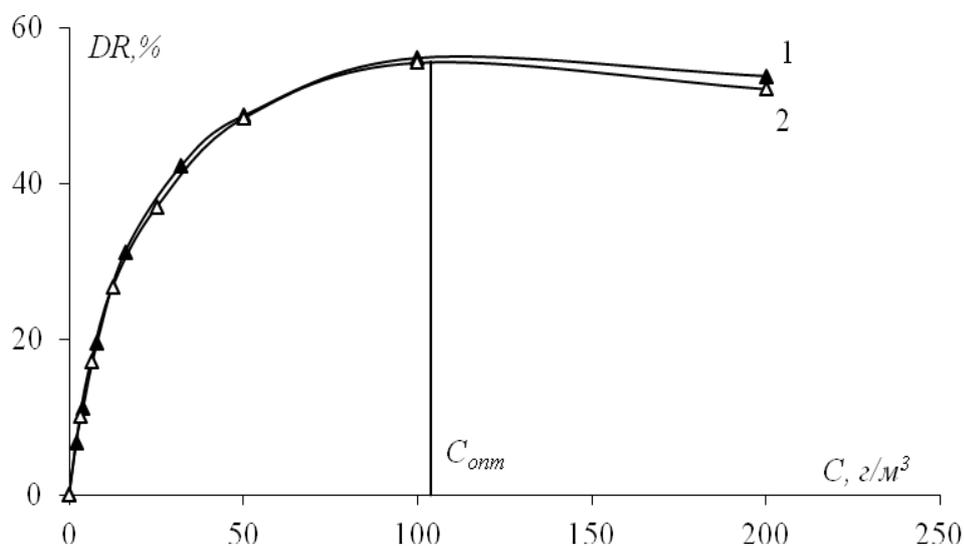


Рисунок 4.17 – Зависимость величины эффекта Томса ($DR, \%$) от концентрации полигексена при $\tau_w = 4$ Па для двух систем:

1 – полигексен-гептан; 2 – полигексен-гептан-сорбент (технический углерод)

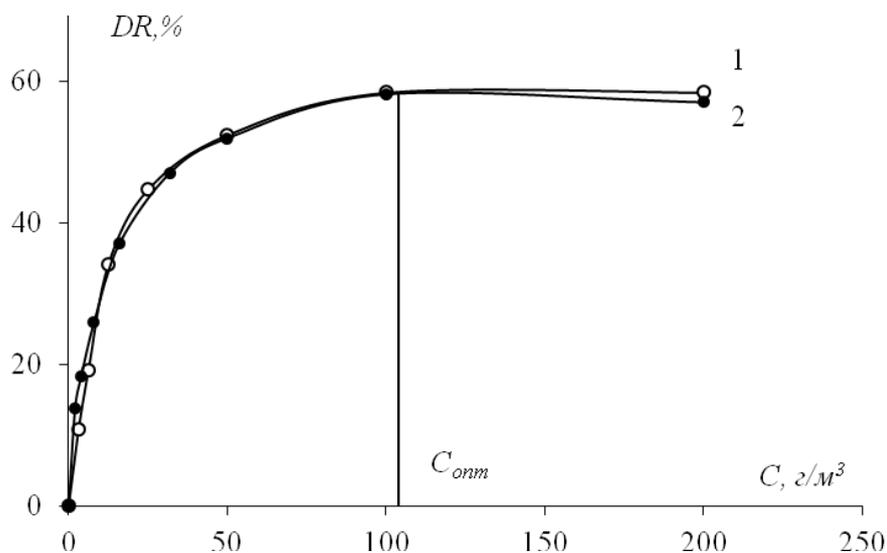


Рисунок 4.18 – Зависимость величины эффекта Томса ($DR, \%$) от концентрации полигексена при $\tau_w = 8$ Па для двух систем:

1 – полигексен-гептан; 2 – полигексен-гептан-сорбент (технический углерод)

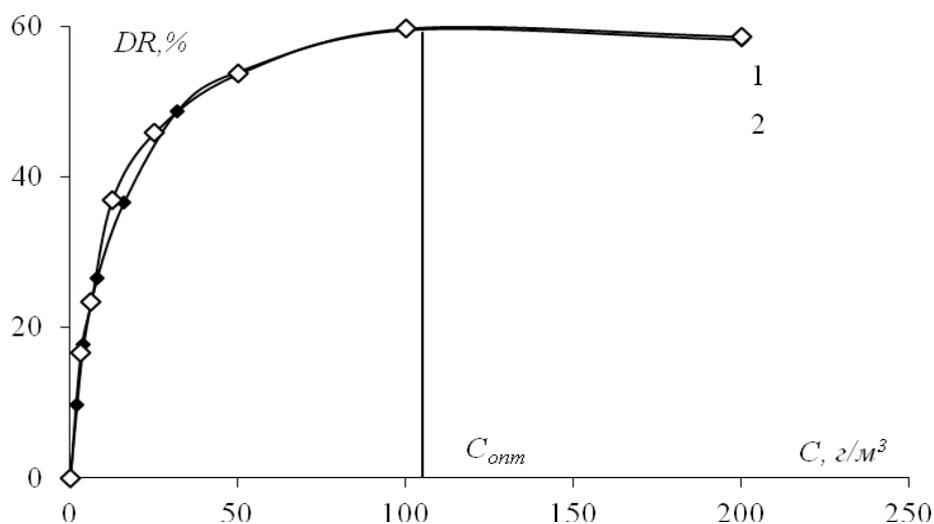


Рисунок 4.19 – Зависимость величины эффекта Томса ($DR, \%$) от концентрации полигексена при $\tau_w = 11$ Па для двух систем:

1 – полигексен-гептан; 2 – полигексен-гептан-сорбент (технический углерод)

По результатам проведенных экспериментов после несложных преобразований и расчетов по формулам (3.2) и (2.11–2.16), подробно описанным в предыдущих главах, построили графики зависимости $C/\Delta Q$ от C при различных напряжениях сдвига для определения средних величин объема макромолекулярных клубков (рисунки 4.20 и 4.21).

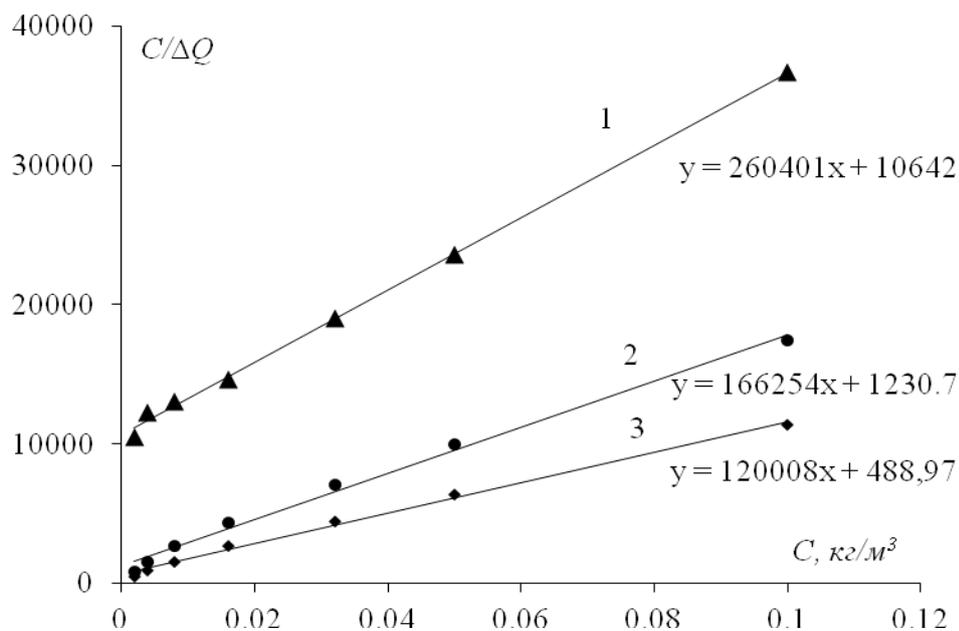


Рисунок 4.20 – График зависимости величины отношения $C/\Delta Q$ для системы полигексен-гептан при различных напряжениях сдвига:

1 – 4 Па; 2 – 8 Па; 3 – 11 Па

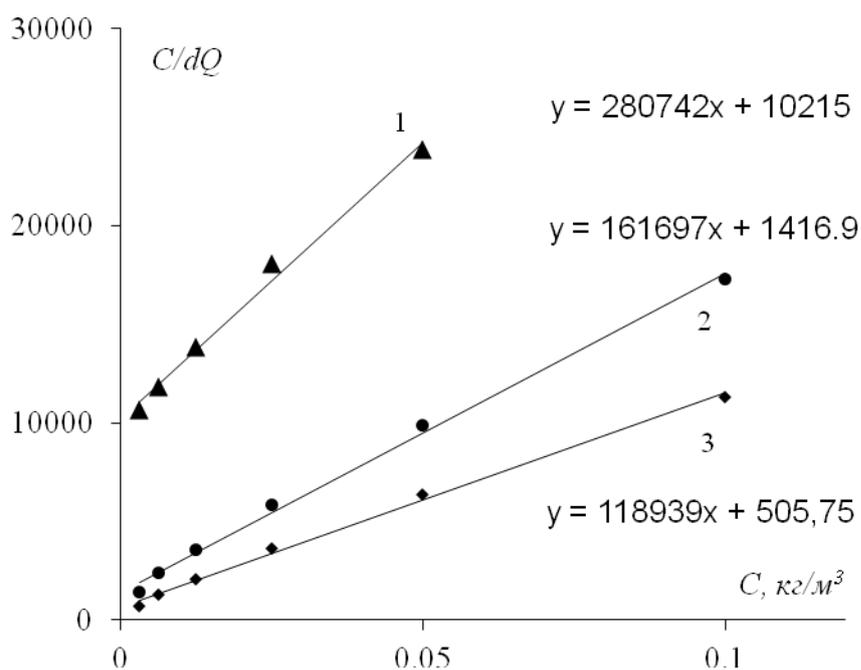


Рисунок 4.21 – График зависимости величины отношения $C/\Delta Q$ для системы полигексен-гептан-сорбент (технический углерод) при различных напряжениях сдвига:

1 – 4 Па; 2 – 8 Па; 3 – 11 Па

Проведя анализ рассчитанных из рисунков 4.20 и 4.21 средних значений V_k (таблица 4.8), сделали следующее заключение. В предельно разбавленных растворах адсорбция сверхвысокомолекулярных фракций полигексена также имеет место. Например, из таблицы 4.8

следует, что $V_{k1} = 30,8 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3 > V_{k2} = 26,3 \cdot 10^{-21} \text{ м}^3$ при напряжении сдвига $\tau_w = 4 \text{ Па}$, что подтверждают и работы других авторов [120–122]. По мере увеличения напряжения сдвига (τ_w) в соответствии с формулой (3.5) все большее количество макромолекул с меньшим значением V_k становятся способными снижать гидродинамическое сопротивление жидкости, следовательно, и рассчитанные средние величины V_k , приведенные в таблице 4.8, будут уменьшаться.

Таблица 4.8 – Величины объёма макромолекулярных клубков в двух системах:

1 – полигексен-гептан; 2 – полигексен-гептан-сорбент (технический углерод)

$\tau_w, \text{ Па}$	4	8	11
1) $V_{k1} \cdot 10^{21}, \text{ м}^3$	30,8	23,2	20,7
2) $V_{k2} \cdot 10^{21}, \text{ м}^3$	26,3	21,8	19,3

Подведение промежуточного итога:

- Адсорбция макромолекул полигексена возможна только на поверхности частиц технического углерода. Вследствие большого различия (на порядок) размеров макромолекулярных клубка и среднего диаметра пор частиц сажи проникновение во внутреннюю полость сорбента полимерных молекул маловероятно. Адсорбция полигексена на техническом углероде возрастает пропорционально увеличению содержания сажи.

- Экспериментально доказано, что малое содержание технического углерода (до 1% масс.) в суспензионной присадке не влияет на противотурбулентную эффективность растворенного полимера.

4.7. Формирование дисперсионной среды в системе «полимер-растворитель-сажа»

Технический углерод относится к связнодисперсным материалам. Он состоит из разветвлённых агрегатов протяженностью до 500 нм. При введении сажи в небольшом количестве ($m_{т.у.}/m_p = 0,02$) в процессе перевода раствора полимера в коллоидную систему необходимо чтобы он равномерно распределился по всему объёму раствора. Известно, что эта задача реализуема до определенного предела. Под предельным диспергированием понимают распределение технического углерода в смеси в виде индивидуальных частиц или первичных агрегатов при полном разрушении более крупных вторичных агрегатов. В процессе смешения технического углерода с раствором эластомера (полигексена) основное время расходуется на его диспергирование в смеси. Различают период введения его в смесь и период диспергирования несмоченных агломератов технического углерода в смеси.

Как было отмечено в предыдущих разделах, вязкость 10% раствора полигексена с $M = 6000$ кг/моль слишком высока ($\eta = 12,5$ Па·с), раствор превращается в нетекучий студень и требуются значительные энергетические затраты для полого диспергирования технического углерода. Следовательно, при формировании трехкомпонентной системы: полигексен-гептан-технический углерод, необходимо на первом этапе приготовить разбавленный раствор полимера ($C = 1\%$) и внести необходимое количество технического углерода и после предельного диспергирования сажи и распределения её по всему объёму увеличить концентрацию полигексена.

Введение в процессе растворения полимера частиц технического углерода способствует созданию структурно-механического барьера между макромолекулами (рисунок 4.22), препятствующих их сближению и взаимному переплетению из-за больших величин их диаметров. В таком случае могут возникать два принципиально различных состояния между макромолекулами (рисунок 4.22). Вероятность проявления взаимодействия 1 (рисунок 4.22) в полном объёме сосуда – есть отношение $P_1 = \frac{I_1}{B}$, где B – общее число всех элементарных взаимодействий между частицами; I_1 – количество элементарных взаимодействий 1. Тогда вероятность проявления взаимодействия 2 (рисунок 4.22) равняется $P_2 = \frac{I_2}{B}$, где I_2 – количество элементарных взаимодействий 2.

В свою очередь, величины I_1 и I_2 , зависят от содержания таких частиц ($C_{сажи}$) и их размеров ($D_{сажи}$), т.е. $I_1 = f(C_{сажи}, D_{частиц})$, $I_2 = f(C_{сажи}, D_{частиц})$

Очевидно, что с увеличением количества добавляемой сажи в растворе, вероятность (P_2) события 2 (рисунок 4.22) возрастает, т.е. $I_1 = \frac{D}{C}$ и $I_2 = C \cdot D$

После несложных преобразований получим $P_2 = C^2 \cdot P_1$ и $P_1 = \frac{P_2}{C^2}$

Таким образом, увеличение концентрации сажи, способствует уменьшению числа возможных контактов 1 (рисунок 4.22), а это означает, что разбавленный полимерный раствор с добавлением сажи, будет иметь характеристическую вязкость ниже, чем полимерный раствор без сажи $[\eta]_{\text{чистый полимерный раствор}} > [\eta]_{\text{полимерный раствор с сажей}}$. Другими словами, текучесть раствора после добавления сажи будет выше.

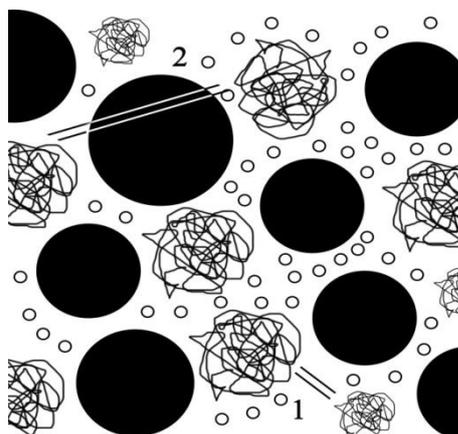


Рисунок 4.22 – Условное схематическое изображение расположения макромолекул в разбавленном растворе в присутствии технического углерода:

- 1 – есть взаимодействия между макромолекулами;
- 2 – нет взаимодействия между макромолекулами

Экспериментально установлено, что при приготовлении разбавленного раствора полигексена с добавлением технического углерода на начальном этапе растворения характеристическая вязкость раствора составляет $[\eta] = 0.389 \text{ м}^3/\text{кг}$, что меньше значения $[\eta] = 0.427 \text{ м}^3/\text{кг}$ для «чистого» раствора без сажи. Уменьшение вязкости раствора способствует более быстрой диспергации частиц сажи и равномерному распределению её по всему объёму раствора.

Подводя итог данному подразделу можно сделать следующие выводы:

- Большое значение вязкости концентрированного раствора требует больших энергетических затрат на диспергирование вводимого технического углерода и равномерного распределения его частиц по всему объёму.
- Создание структурно-механического барьера способствует лучшему растворению полигексена при приготовлении разбавленных растворов.

4.8. Оптимальные условия осаждения полимера. Выбор жидкости-осадителя

Следующим этапом работы являлось определение наиболее подходящей жидкости, осаждающей полимер. Благодаря наличию полярной гидроксильной группы и длинного углеводородного заместителя спирты зарекомендовали себя в качестве удобной дисперсионной среды для формирования суспензионных ПТП [127]. Спирты способны проявлять свойства ПАВ и тем самым стабилизировать коллоидные системы с дисперсной фазой на основе полимеров. Кроме того, такие дисперсионные среды способны сохранять текучесть даже при очень низких температурах. Экспериментально доказано, что сочетание полярной и неполярной

части (гидрофильно-липофильный баланс - ГЛБ) обуславливает также такое свойство спиртов, как способность быть одновременно растворителем и осадителем по отношению к полигексену. В таблице (4.9) приведены физико-химические характеристики некоторых органических жидкостей и воды.

Таблица 4.9 – Физико-химические свойства жидкостей

Жидкости	Динамическая вязкость $\eta \cdot 10^3 \text{Па} \cdot \text{с}$, при $T = 20^\circ\text{C}$	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{см}^3$ при $T = 20^\circ\text{C}$	Дипольный момент μ , D	Температура плавления $T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	Температура кипения $T_{\text{кип}}$, $^\circ\text{C}$
гептан	0,38	679	0	-90	98
октанол	7,28	824	1,55	-16	195
гептанол	6,85	823	1,60	-34	176
гексанол	4,57	819	1,63	-52	157
бутанол	3,78	810	1,65	-90	117
этанол	1,07	790	1,68	-114	78
вода	1,01	1000	1,84	0	100

Основываясь на данных таблицы 4.9, приведем некоторые физико-химические характеристики, которые являются значимыми при выборе жидкости-осадителя.

- Чем выше температура кипения жидкости, тем она менее летучая. Следовательно, при осаждении и дальнейшем хранении суспензии полигексена в такой жидкости в случае нарушения герметичности сосуда потеря дисперсионной среды вследствие испарения будет минимальна.

- Чем ниже температура плавления жидкости, тем шире диапазон температур применения полученной суспензии противотурбулентных присадок в суровых арктических условиях.

- Дипольный момент молекулы оказывает сильное влияние на расслоение и процесс осаждения в трехкомпонентной системе полигексен – гептан – технический углерод. Например, дипольный момент гептана (μ) равен нулю и система полигексен – гептан является истинным гомогенным раствором. Чем выше этот параметр (μ), тем при меньших объемах нерастворителя достигается значение $\chi_{\text{кр}}$ и начинается высаживание полимера. При слишком высоком значении μ жидкости-осадителя стадия V (рисунок 4.7) протекает очень быстро, т.е. происходит диспергирование раствора и высаживание полимера.

- Параметры плотности и динамической вязкости влияют на седиментационную устойчивость получаемой суспензии, потому что полученная противотурбулентная присадка не должна расслаиваться. Скорость седиментации (U) в соответствии с известной формулой

$$U \approx k \cdot \frac{(\rho_{\text{пол.}} - \rho_{\text{жид.}}) \cdot g \cdot r^2}{\eta}$$

зависит от разницы плотностей частиц полимера ($\rho_{\text{пол.}}$) и дисперсионной среды ($\rho_{\text{жид.}}$), а также от её вязкости (η) и размеров (r) частиц дисперсии $\rho_{\text{пол.}}$ [114].

Как было отмечено ранее, технический углерод относится к связнодисперсным материалам, который состоит из агрегатов до 500 нм и при попадании в полярную жидкость при постоянном перемешивании эти агломераты распадаются на более мелкие частицы. В зависимости от физических параметров жидкости, в которой они находятся, частицы сажи имеют разные средние размеры.

Путем фотографирования под микроскопом АКСИОСТАР плюс (AXIOSTAR plus) (таблица 4.10), что с уменьшением дипольного момента молекул, а также при увеличении вязкости и плотности жидкости средние размеры частиц технического углерода, до которых распадаются их агломераты в процессе перемешивания, уменьшаются.

Таблица 4.10 – Размеры частиц сажи в разных жидкостях-осадителя.

Спирты	Бутанол	Гексанол	Октанол
$d_{\text{ср}}$, мкм	9,4	4,2	3,3

После проведения сравнительного анализа данных таблиц 4.9 и 4.10 был сделан вывод, что наиболее подходящим спиртом для использования его в качестве дисперсионной среды является гексанол. Он обладает комплексом оптимальных свойств, т.е. достаточно высокой плотностью и вязкостью по сравнению с низшими спиртами, имеет достаточно низкую температуру кипения ($T_{\text{кип}} = 157 \text{ }^\circ\text{C}$) и приемлемую для северных широт температуру плавления ($T_{\text{пл}} = -52 \text{ }^\circ\text{C}$).

Для проведения сравнительной оценки размеров образующихся частиц, наряду с гексанолом в качестве дисперсионной среды был выбран бутанол, хотя он в этом качестве подходит в меньшей степени из-за высокого значения дипольного момента и низкой температуры кипения.

Образование полимерной суспензии из гомогенного раствора полигексена, также как и растворение полимера, является процессом инерционным. Осаждение полигексена из раствора двумя разными жидкостями-осадителями (на начальной стадии бутанолом и на заключительной стадии гексанолом) проводили в одинаковых условиях (скорость перемешивания составляла

600 об/мин, а скорость добавления осадителя 1 мл/мин). Было установлено, что вследствие уменьшения полярности молекул спирта при увеличении углеводородного радикала уменьшается средний размер частиц, образующийся суспензии (рисунок 4.23).

Гексанол, обладающий меньшим дипольным моментом по сравнению с бутанолом (таблица 4.9), в процессе его добавления в меньшей степени «возмущает» осаждаемый раствор полимера. Его локальная концентрация в момент прилива очередной партии осадителя недостаточна, чтобы параметр взаимодействия χ превысил $\chi_{кр}$. По мере перемешивания, спирт равномерно распределяется по всему объёму. При соотношении объёмов жидкостей гептан – гексанол 1:3, происходит уменьшение вязкости и потеря гомогенным полимерным раствором свойства «прядомости», что теоретически предсказывалось в главе 4.4, и происходит переход раствора в стадию V (рисунок 4.7).

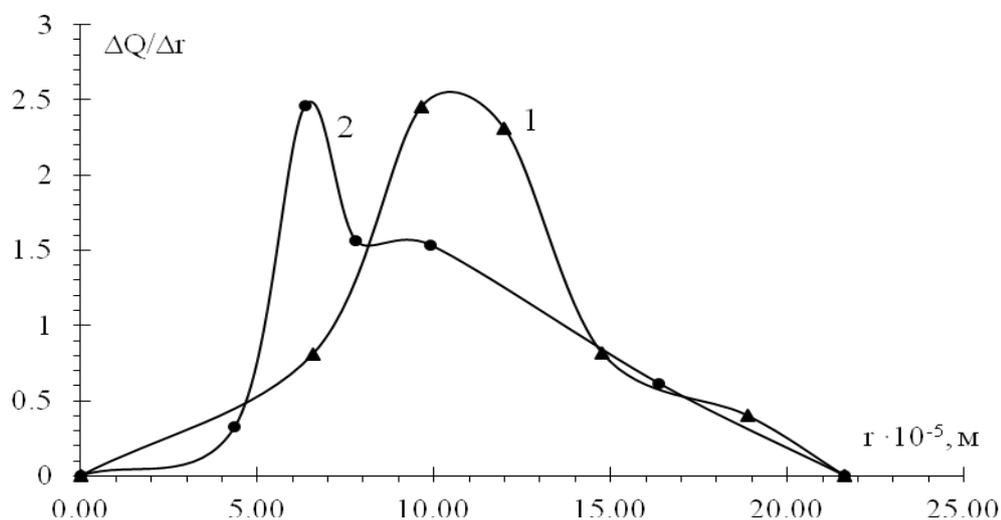


Рисунок 4.23 – Дифференциальное распределение ($\Delta Q/\Delta r$) размеров полимерных частиц ($r \cdot 10^{-5}$) в дисперсиях, полученных в разных спиртах:

1 – Дисперсия полимера, полученная в бутаноле ($r_{ср} \sim 110$ мкм)

2 – Дисперсия полимера, полученная в гексаноле ($r_{ср} \sim 65$ мкм)

При дальнейшем добавлении небольшого количества осадителя наблюдается формирование мелких частиц суспензии полигексена, средний радиус которых находится в окрестности 55–85 мкм (рисунок 4.23, кривая 2). Аналогичная картина наблюдается и для бутанола, однако общий объём бутанола для потери «прядомости» меньше (гептан-бутанол 1:2,4), а стадия V (рисунок 4.7.) слабо выражена. Кроме того, при добавлении следующей порции осадителя образуются частицы, средний радиус которых больше и находится в окрестности 110 мкм (рисунок 4.23, кривая 1).

Для подтверждения полученных результатов, были проведены исследования суспензии полученной в гексаноле с помощью электрофотоседиментографа СФ-2. На рисунке 4.24 наблюдается аналогичный пик в диапазоне 55–85 мкм, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

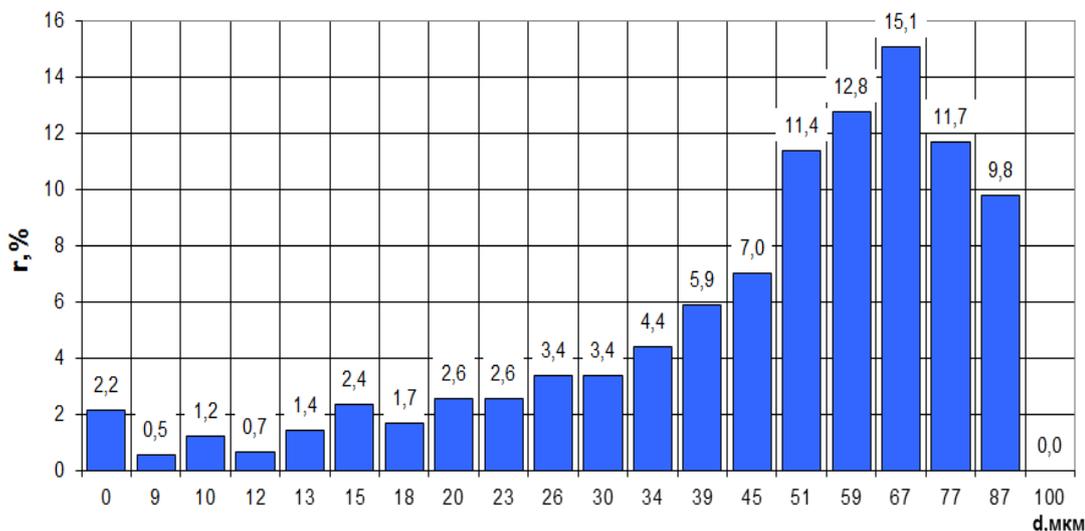


Рисунок 4.24 – Зависимость относительного содержания частиц дисперсии (r) в гексаноле от их размеров (d, мкм), полученной методом седиментографии

Следует отметить, что конструктивные особенности и разрешение прибора электрофотоседиментографа СФ-2 не позволило произвести измерения распределения частиц по размерам в интервале выше 100 мкм.

Для полноты картины, дополнительно произвели микрофотографирование отдельных, наиболее крупных частиц суспензии. Из рисунка видно, что суспензия полигексена, полученная в гексаноле (рисунок 4.25, А), состоит из более мелких частиц в отличие от суспензии, полученной в бутаноле (рисунок 4.25, Б).

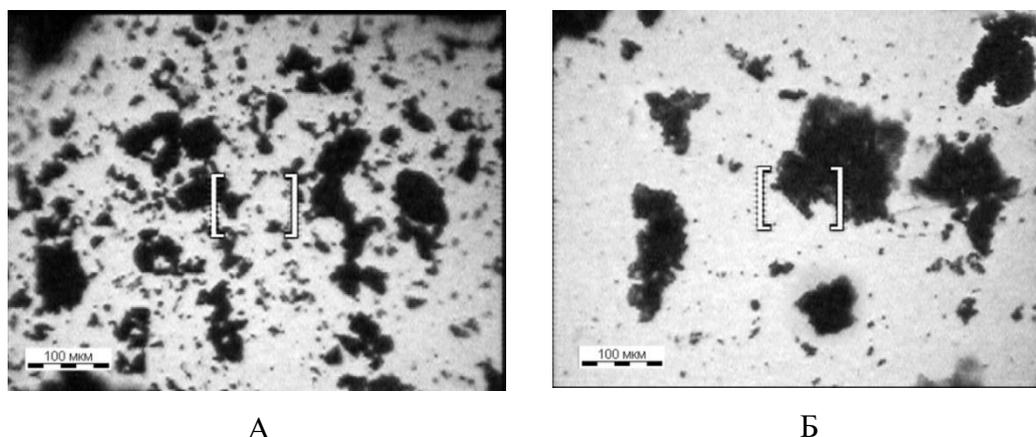


Рисунок 4.25 – Микрофотографии суспензии, полученных в различных осадителях:

А – гексанол; Б – бутанол

Наряду с подавляющим большинством частиц, средний радиус которых находится в окрестности 110 мкм (рисунок 4.23, кривая 1), также образуются и более крупные частицы размером до 400 мкм (рисунок 4.26). Наличие таких крупных частиц, вероятнее всего, было вызвано превышением локальной концентрации высокополярного бутанола в начальный момент попадания любой очередной порции осадителя в полимерный раствор.

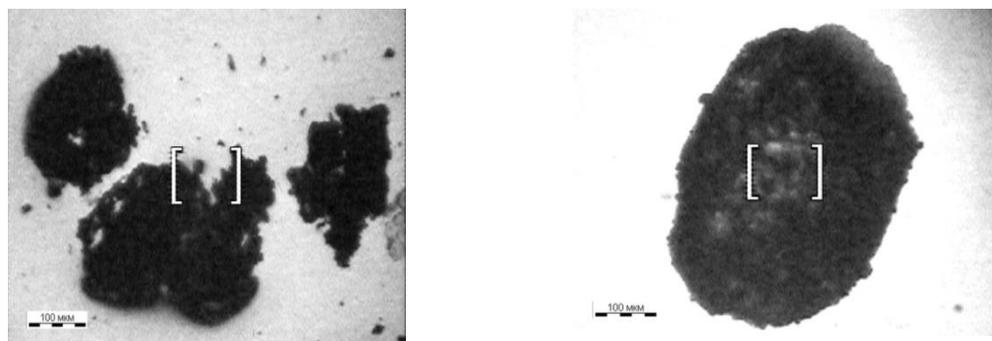


Рисунок 4.26 – Суспензия полигексена, полученная в полярном осадителе (бутанол)

Следующим этапом исследования сформированных суспензий являлось установление зависимости скорости растворения суспензии от размеров их частиц. Экспериментально подтверждено (рисунок 4.27), что с увеличением размера частиц полимера в суспензии время растворения дисперсии возрастает. Данная особенность объясняется наличием у полимеров стадии набухания, длительность которой определяется скоростью диффузии молекул растворителя во внутренний объем частиц полимера и, соответственно, чем меньше размер частиц, тем быстрее протекает растворение.

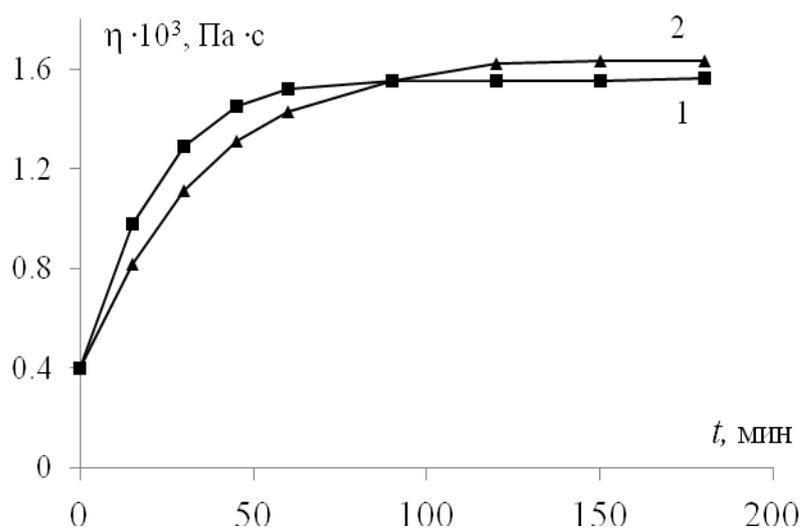


Рисунок 4.27 – Зависимость динамической вязкости гептана ($\eta = 0,39 \cdot 10^{-3}$ Па·с) от времени растворения суспензии полигексена до гомогенного раствора ($C = 1$ кг/м³):

1 – $r_{cp} = 65$ мкм; 2 – $r_{cp} = 110$ мкм

Таким образом, в заключение данного подраздела можно сделать следующие выводы:

- Наиболее подходящим спиртом для суспендирования полимера из гомогенного раствора является гексанол, при этом образуются однородные частицы, средний диаметр которых находится в окрестностях 55–85 мкм.

- Помимо подбора подходящего осадителя, необходимо подобрать оптимальные условия осаждения мелкодисперсных частиц полимера. Для исключения локального превышения концентрации жидкости-осадителя в местах её попадания в гомогенный раствор и выпадения полимера в виде крупных агломератов необходимо при непрерывном перемешивании добавлять её минимальными объёмными порциями.

- При добавлении жидкости-осадителя к раствору полимера в «хорошем» растворителе в формируемой дисперсной системе отчетливо проявляется стадия потери раствором свойства «прядомости», т.е. у раствора наблюдается потеря вязкоупругости.

- Применение ультразвуковой обработки, для дробления наиболее крупных частиц полученной суспензии не представляется возможным, т.к. под действием ультразвука происходит механодеструкция макромолекул при которой уменьшается относительная молекулярная масса (M_r)

- Чем меньше размер частиц полученной суспензии, тем быстрее она растворяется.

4.9. Стабилизация суспензии полигексена в среде гексанола в присутствии технического углерода

В предыдущем разделе мы рассмотрели условия образования суспензии полигексена. Следующей важной задачей является дополнительная стабилизация образующейся суспензии, так как высокая устойчивость суспензии полимера является одним из основных требований к качеству ПТП коллоидной формы.

Различают агрегативную и седиментационную устойчивость суспензий [128]. Агрегативная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их коагуляции с последующим укрупнением и тем самым удерживать определенную степень дисперсности системы в целом. Седиментационная устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы не оседать под действием силы тяжести и находиться максимально долго во взвешенном состоянии, что благотворно сказывается на равномерном дозировании полимера в нефтепровод и поддержание в турбулентном потоке постоянной концентрации полимера.

Суспензия полигексена в среде гексанола в присутствии технического углерода является лиофобной дисперсной системой. Дисперсные системы термодинамически неустойчивы,

поэтому для сохранения их агрегативной устойчивости прибегают к дополнительным методам. Одним из таких способов является снижение поверхностной энергии за счет адсорбции на поверхности частиц полимера молекул ПАВ, например, стеарата калия.

Также одной из причин низкой устойчивости лиофобных дисперсных систем является заметное различие физико-химических свойств дисперсионной среды и частиц дисперсной фазы. Частицы полигексена являются неполярными и не растворяются в гексаноле, имеющим в составе своих молекул полярные гидроксильные группы. Экспериментально наблюдаемый факт свидетельствует, что даже в присутствии антиагломератора (ПАВ) частицы полимера постепенно агломерируются и слипаются, образуя сплошную фазу полимера. При этом избыток жидкой фазы выделяется из полимерной матрицы, т.е. наблюдается явление синерезиса.

Суспензия полигексена в среде гексанола и технического углерода является лиофобной дисперсной системой, поэтому для уменьшения поверхностной энергии частиц полимера в гексанол в количестве 1 % был добавлен стеарат калия, который одновременно способствовал увеличению вязкости дисперсионной среды.

Состав сформированной противотурбулентной присадки коллоидной формы приведен в таблице 4.11

Таблица 4.11 – Состав противотурбулентной присадки коллоидной формы.

Вещество	масс. %
Поли- α -олефин (полигексен)	25
Технический углерод	1
Дисперсионная среда (гексанол и ПАВ)	74

4.10. Физико-химические и гидродинамические исследования полученной суспензионной присадки

Для оценки качества полученной полимерной присадки коллоидной формы провели сравнительное исследование её противотурбулентных и реологических свойств с аналогичными параметрами присадки растворной формы, полученной из того же образца исходного полимера.

На турбулентном реометре при напряжении сдвига 11 Па было проведено сравнительное гидродинамическое исследование противотурбулентных свойств сформированной присадки суспензионной формы и раствора полимера, полученного из того же образца полигексена,

который является основой дисперсной фазы суспензионной присадки. Растворы для тестирования в интервале концентраций ($0,005 \text{ кг/м}^3 - 0,05 \text{ кг/м}^3$) готовили с учетом того, что в суспензионной форме присадки массовая доля полигексена составляет 25%.

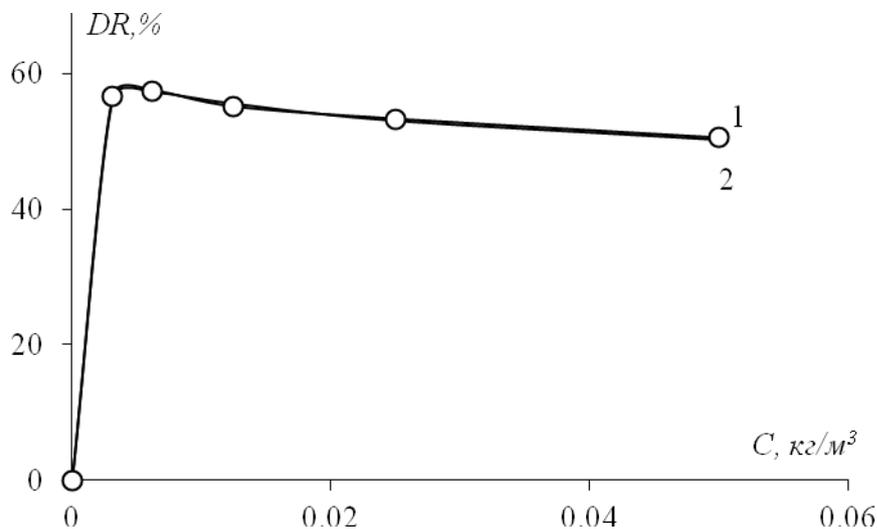


Рисунок 4.28 – Зависимость величины эффекта ($DR, \%$) от концентрации при $\tau = 11 \text{ Па}$

1 – Раствор полигексена в гептане, приготовленный из исходного полимера;

2 – Раствор полигексена в гептане, приготовленный из сформированной суспензии

Наложение кривых 1 и 2 на рисунке 4.22 свидетельствуют о том, что:

- во-первых, содержание гидродинамически активного компонента (полимера) в присадке действительно составляет 25%;

- во-вторых, разработанный способ перевода полимерного раствора в коллоидную систему протекает без деструкции макромолекул с уменьшением молекулярного веса и не влияет на его противотурбулентные свойства.

Реологические свойства полученной суспензии были изучены на ротационном вискозиметре. Как следует из рисунка 4.29, динамическая вязкость полученной суспензии сравнима с вязкостью импортных суспензий (Baker и Necadd) при малых скоростях сдвига ($\gamma = 1-25, \text{ с}^{-1}$), при которых происходит дозирование ПТП в трубопровод.

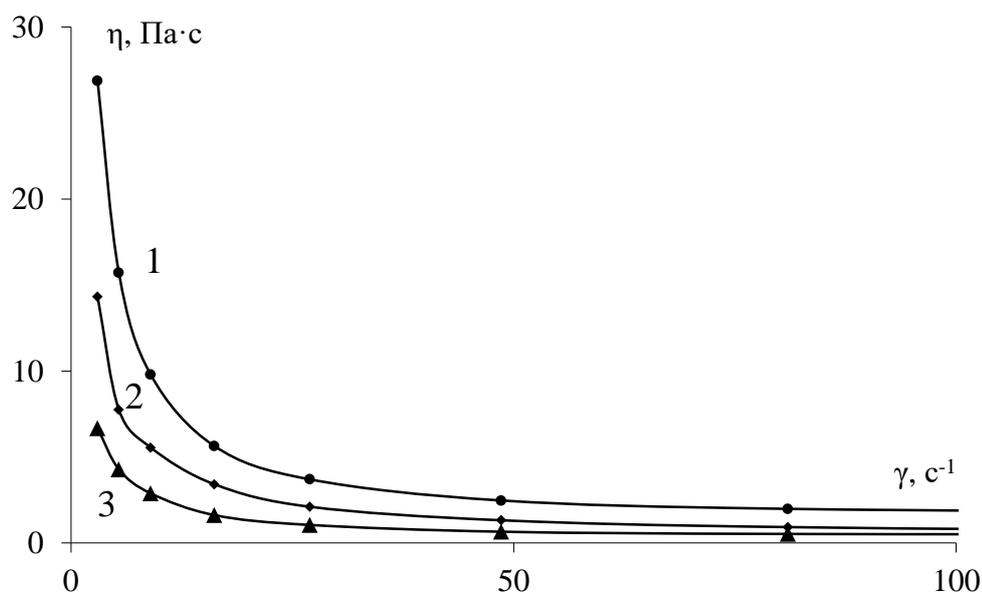


Рисунок 4.29 – Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига при $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$:

1 – Necadd; 2 – ABA-1; 3 – Baker

Полное растворение приготовленной нами противотурбулентной присадки происходит за 60 минут, что в 2 раза быстрее, чем у импортного аналога (рисунок 4.30)

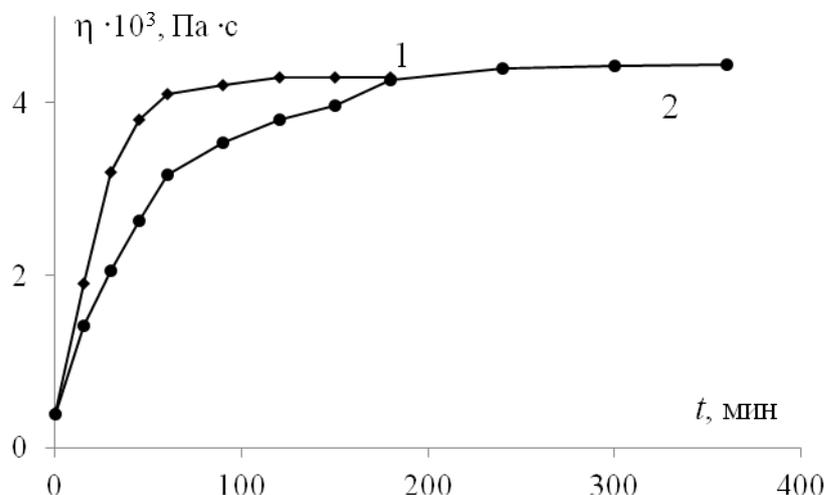


Рисунок 4.30 – Зависимость динамической вязкости гептана ($\eta = 0,39 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$) от времени растворения в нём суспензии полигексена до гомогенного раствора ($C = 3 \text{ кг/м}^3$):

1 – ABA-1; 2 – Baker

Также проведен сравнительный анализ седиментационной устойчивости полученной суспензионной присадки. Из рисунка 4.31 видно, что полученная присадка уступает таким импортным образцам, как Baker и Necadd. Она начинает расслаиваться в центрифуге при её

вращении с угловой скоростью 1500 об/мин., однако её устойчивость выше, чем у присадок Expand и Liquid power и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к ПТП.

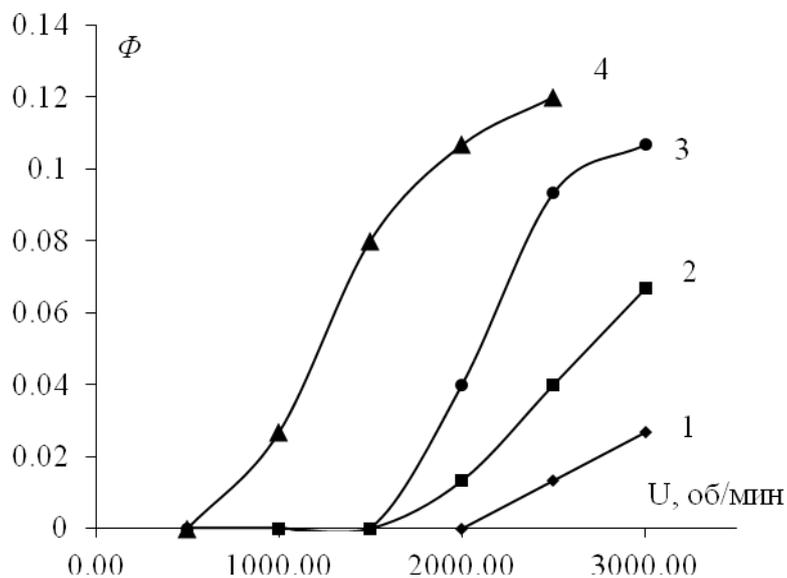


Рисунок 4.31 – Зависимость фактора коллоидной устойчивости ПТП (Φ , %) от числа оборотов для суспензионных присадок:

1 – Baker 2 – Necadd 3 – ABA-1 4 – Expand

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что научно-исследовательская разработка и формирование противотурбулентных присадок суспензионной формы, способных на современном рынке составить конкуренцию импортным аналогам, требует особого комплексного подхода, включающего обширный литературный поиск актуальных направлений, тенденций и «свободных мест» в научно-исследовательском пространстве, а также грамотную постановку цели и четкую формулировку задач исследования. Технология получения противотурбулентной присадки нового поколения – достаточно сложный процесс, требующий анализа протекающих процессов и четкого контроля всех этапов получения суспензии.

Диссертационная работа отличается от ранее выполненных работ по данному направлению тем, что удалось научно обосновать и разработать способ получения суспензионной противотурбулентной присадки методом осаждения полимера из раствора. Известно, что промышленное получение эффективных ПТП в РФ с использованием метода осаждения на данный момент отсутствует, однако мировая конъюнктура располагает к появлению новых технологических процессов.

В работе подробно рассмотрены следующие вопросы:

- теоретический подход к описанию эффекта Томса при различных изменениях физико-химических параметров, таких как температура, термодинамическое качество растворителя, а также концентрации и химической природы полимерной присадки;
- условия, влияющие на размер образующихся частиц дисперсионной фазы, формирующихся в процессе осаждения;
- условия, способствующие стабилизации получаемой суспензии и приданию ей товарной формы.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие **выводы**.

1. Теоретически показано и экспериментально обосновано, что при понижении температуры противотурбулентная эффективность полимеров повышается вследствие уменьшения оптимальной концентрации полимерного раствора ($C_{опт.}$), при которой достигается максимальная величина эффекта снижения гидродинамического сопротивления (DR_{MAX}). Понижение температуры перекачиваемой жидкости с растворенным полимером для увеличения эффективности действия присадки ограничивается температурой стеклования полимера и температурой плавления растворителя.

2. Термодинамическое качество растворителя оказывает существенное влияние на величину эффекта Томса вследствие разной степени развернутости макромолекулярного клубка

в растворе. Чем больше объём клубка с иммобилизованным растворителем, тем выше величина эффекта при заданных гидродинамических параметрах турбулентного течения.

3. Экспериментально установлено, что при многократном прохождении раствора полимера через цилиндрический канал при малом напряжении сдвига, происходит не только деструкция полимерных цепей, но распад надмолекулярных ассоциатов, состоящих из большого числа взаимно переплетенных макромолекул. Процесс распутывания цепей, приводящий к разрушению ассоциатов, сопровождается снижением величины эффекта СГДС (DR), что является следствием уменьшения объёмов надмолекулярных образований ($V_{Acc.}$) до размеров индивидуальных макромолекулярных клубков (V_k).

4. Установлено, что технический углерод является оптимальным компонентом, способствующим стабилизации суспензии полимера за счет создания структурно-механического барьера. Абсорбция во внутреннюю полость сверхвысокомолекулярных клубков полимеров отсутствует. Экспериментально доказано, что малое содержание технического углерода (до 1% масс.) в суспензионной присадке не влияет на противотурбулентную эффективность полимера.

5. Экспериментально установлено, что увеличение среднего размера частиц образующейся суспензии полигексена в процессе осаждения происходит вследствие увеличения полярности дисперсионной среды.

6. Комплексное изучение реологических и физико-химических свойств полученной ПТП суспензионного типа показало, что данная присадка по своим характеристикам не уступает самым лучшим импортным аналогам.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Перспективы дальнейшей разработки темы заключаются в продолжение поиска путей усовершенствования предложенного физико-химического метода (например, повышение агрегативной устойчивости, придание товарной формы присадки). Полученные результаты исследования образующихся частиц суспензии при осаждении рекомендуется подтвердить другими методами (например, лазерная дифракция). Комплексные физико-химические исследования полученной ПТП коллоидной формы показали, что она не уступает лучшим импортным аналогам и её можно рекомендовать к дальнейшим натурным испытаниям с целью создания технологии для её промышленного производства.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

$[\eta]$ – характеристическая вязкость

η – коэффициент динамической вязкости жидкости

η_s – вязкость растворителя

η_p – вязкость раствора полимера

ρ – плотность жидкости

C – концентрация полимера в растворе

C_{opt} – оптимальная концентрация полимера в растворе

M_r – относительная молекулярная масса полимера

M – молярная масса

G – упругость макромолекулярного клубка

V_k – объём макромолекулярного клубка с иммобилизованным растворителем

Ψ – объёмная доля дисперсной фазы (макромолекулярных клубков)

ΔP – перепад давления (потери давления на трение)

$Re_{кр}$ – критическое значение числа Рейнольдса

$Re_{пор}$ – пороговое значение числа Рейнольдса

τ_w – величина напряжения сдвига на стенке канала

$\tau_{пор}$ – пороговое напряжение сдвига

λ – коэффициент гидродинамического сопротивления

$\lambda_{лам.}$ и $\lambda_{турб.}$ – коэффициент гидродинамического сопротивления при ламинарном и турбулентном режиме течения соответственно

λ_s и λ_p – коэффициент гидродинамического сопротивления при течении чистого растворителя и полимерного раствора соответственно

DR – величина эффекта снижения сопротивления

$Q_{лам}$ и $Q_{турб}$ – объёмный расход жидкости при ламинарном и турбулентном течении

Q_s и Q_p – объёмный расход растворителя и полимерного раствора соответственно

$\Delta Q = Q_p - Q_s$ – приращение объёмного расхода полимерного раствора по сравнению с объёмным расходом чистого растворителя

T – абсолютная температура

k – постоянная Больцмана

N_A – число Авогадро

ПТП – противотурбулентная присадка

СГДС (эффект) – снижение гидродинамического сопротивления

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toms B. A. Some Observations on the Flow of Linear Polymer Solutions Through Straight Tubes at Large Reynolds Numbers / Proceeding International Congress on Rheology. – Amsterdam: North Holland Publishing Co, 1949. – Vol. 2. – P. 135–141.
2. Хойт Д. У. Влияние добавок на сопротивление трения в жидкости // Теоретические основы инженерных расчетов. – 1972. – №2. – С. 1–31.
3. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. – М.: Наука, 1978.– 736 с.
4. Бибик Е. Е. Реология дисперсных систем. – Л.: 1981. – 171 с.
5. Повх И. Л. Техническая гидромеханика. – Л.: Машиностроение, 1976.– 502 с.
6. Прандтль Л. Гидроаэромеханика.– М: Иностранная литература, 1951. – 575 с.
7. Рабинович Е. З. Гидравлика. – М.: Недра, 1980. – 278 с.
8. Штеренлихт Д. В. Гидравлика. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 439 с.
9. Шлихтинг Г.В. Возникновение турбулентности. – М.: Иностранная литература, 1962. – 203с.
- 10.Фукс Г. И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. – М.: Недра, 2003. – 328 с.
- 11.Гареев М. М. Противотурбулентные присадки для снижения гидравлического сопротивления трубопроводов / М. М. Гареев Ю. В. Лисин В. Н. Манжай А. М. Шаммазов // СПб.: Недра, 2013. – 228 с.
- 12.Белоусов Ю. П. Противотурбулентные присадки для углеводородных жидкостей.– Наука, 1986.– 144 с.
- 13.Manfield P. D. Drag reduction with additives in multiphase flow: a literature survey / P. D. Manfield C. J. Lawrence G. F. Hewitt // Multiphase Science and Technology. – 1999. – Vol. 11, №3. – P. 197–221.
- 14.Манжай В.Н. Количественное описание эффекта Томса и его применение в трубопроводном транспорте нефти // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2009.– № 2. – С. 99–105.
- 15.Трофимова Т. И. Физика. Учебник для студентов учреждений высшего профессионального образования. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Академия, 2013. – 350 с.
- 16.Коновалов К. Б. Сравнение способов производства антитурбулентных присадок к нефти на основе лабораторных данных / К. Б. Коновалов Г. В. Несын В. Н. Манжай Н. М. Полякова // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318, № 3. – С. 131–135.
- 17.Мазо А. Б. Гидродинамика. Учебное пособие / А. Б. Мазо К. А. Поташев. – Казань: КГУ, 2008.– 126 с.

18. Френкель Н.З. Гидравлика, Госэнергиздат, М. – Л.: 1956. – 456 с.
19. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа / Л. Г. Лойцянский. - 7-е изд., испр. – М.: Дрофа, 2003. – 840 с.
20. Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. В 10 томах. Том 10. Физическая кинетика / Е. М. Лифшиц Л. П. Питаевский – М.: Физматлит, 2007. – 536 с.
21. Рогачев Н. М. Курс физики. – М.: Лань, 2008. – 448 с.
22. Гареев М. М. Повышение эффективности магистральных нефтепроводов на основе использования агентов снижения гидродинамического сопротивления и совершенствования системы учета нефти : автореф. дис. ... докт. техн. наук : 25.00.19 / Гареев Мурсалим Мухутдинович. – Уфа, 2006. – 46 с.
23. Manfield P. D. Drag reduction with additives in multiphase flow: a literature survey / P. D. Manfield C. J. Lawrence G. F. Hewitt // *Multiphase Science and Technology*. – 1999. – Vol. 11, № 3. – P. 197–221.
24. Virk P. S. Drag Reduction fundamentals // *AIChE J.* – 1972. – Vol. 21, № 4. – P. 625–626.
25. Смолл С .Р. Добавки, снижающие сопротивление течения в трубопроводах // *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*. – 1983. – №6. – С. 58–60.
26. Мастобаев Б.Н. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти / Б.Н. Мастобаев А. М. Шаммазов Э.М. Мовсумзаде – М.: Химия, 2002. – 295 с.
27. Несын Г. В. Промышленный синтез и оценка гидродинамической эффективности потенциальных агентов снижения сопротивления в нефтепроводах / Г. В. Несын В. Н. Манжай А. В. Илюшников // *Инженерно-физический журнал*. – 2003. – Т. 76, № 5. – С. 515–517.
28. Манжай В.Н. Экспериментальное изучение влияния напряжения сдвига и числа Рейнольдса на величину эффекта Томса // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. 2010. – № 4. С. 85–89.
29. Virk P. S. Drag Reduction in Rough Pipes // *Journal of Fluid Mechanics*. – 1971. – Vol. 45. – P. 225–246.
30. Иванюта Б. Ф. Экспериментальное исследование турбулентного течения слабых растворов полимеров в трубах различного диаметра / Б. Ф. Иванюта Л. А. Чекалова // *Инженерно-физический журнал*. – 1971. – Т. 21, №1. – С. 5–12.
31. Taylor A. R. Turbulent dispersion in drag reduction fluids / A. R. Taylor S. Middleman // *AJGhE Journal*. – 1974. – Vol. 20, № 3. – P. 454–461.
32. Yi Wang. Review on Drag Reduction and Its Heat Transfer by Additives / Bo Yu Zakin Shi. Haifeng // *Advance in Mechanical Engineering*. – 2011. – Vol. 17. – P. 35–48.

33. Несын Г. В. Эксперимент по снижению гидродинамического сопротивления нефти на магистральном трубопроводе Тихорецк-Новороссийск / Г. В. Несын В. Н. Манжай Е. А. Попов и др. // Трубопроводный транспорт. – № 4. – 1993. – С. 28–30.

34. Абдусалямов А. В. Потенциальный агент снижения гидродинамического сопротивления для нефтепроводов / А. В. Абдусалямов В. Н. Манжай // Нефть и нефтехимия. Сборник материалов Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы. Казань. – 24–25 ноября 2011 г. – С. 9–13.

35. Манжай В. Н. Исследование противотурбулентной эффективности высших полиолефинов и тройных сополимеров олефинов / В. Н. Манжай Л. Г. Ечевская А. В. Илюшников и др. // Журнал прикладной химии. – 1971. – Т. 21, № 1. – С. 5–12.

36. Макогон Б. П. Влияние температуры на эффект снижения гидродинамического сопротивления / Б. П. Макогон М. М. Павелко И. Л. Повх и др. // Инженерно-физический журнал. – 1979. – Т. 37, № 6. – С. 1012–1014.

37. Макогон Б. П. Влияние температуры на гидродинамическую эффективность и стабильность полиэтиленоксида и полиакриламида // Б. П. Макогон М. М. Павелко И. Л. Повх и др. // Инженерно-физический журнал. – 1984. – Т. 47, № 4. – С. 558–565.

38. Манжай В. Н. Влияние температуры на скорость турбулентного течения разбавленных растворов полимеров // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2010. – № 1. – С. 82–87.

39. Мягченков В. А. Влияние ПАВ на эффективность применения ионогенных сополимеров акриламида для снижения гидравлического сопротивления турбулентных потоков / В. А. Мягченков С. В. Крупин С. В. Чичканов // Нефтяное хозяйство. – 2003. – № 11. – С. 82–84.

40. Охрименко Г. И. Влияние конформаций и размеров макромолекул на снижение сопротивления в турбулентном потоке // Химическая технология, применение и свойства пластмасс. – Ленинград. – 1976. – С. 72–81.

41. Манжай В. Н. Влияние температуры и концентрации полимерной добавки на пропускную способность трубы / В. Н. Манжай И. И. Сухова // Институт химии нефти СОАН СССР. – Томск. – 1987. – 15с. – Деп. в ВИНТИ 9.01.87. – №722–В87.

42. Хойт Д. У. Влияние добавок на сопротивление трения в жидкости // Теоретические основы инженерных расчетов. – 1972. – № 2. – С. 1–31.

43. Чернюк В. В. Влияние добавок полиакриламида на потери напора во внезапных сужениях и расширениях труб / В. В. Чернюк Б. С. Пицишин В. И. Орел В. М. Жук // Инженерно-физический журнал – 2002. – Т. 75, № 4. – С. 115–122.

44. Бретсткий Ю. В. Деструкция макромолекул полистирола в сильном продольном гидродинамическом поле / Ю. В. Бретсткий С. Я. Френкель Е. В. Чубарова Б. Г. Беленький и др. // *Высокомолек. соед.* – 1989. – Т. 31. Б, № 7. – С. 506–510.
45. Макогон Б. П. Влияние температуры на гидродинамическую эффективность и стабильность полиэтиленоксида и полиакриламида / Б. П. Макогон М. М. Павелко, И. Л. Повх и др. // *Инженерно-физический журнал.* – 1984. – Т. 47, №4. – С. 558–565.
46. W.Ge, Studies in the nanostructure, rheology and drag reduction characteristics of drag reducing cationic surfactant solution // Ph.D. thesis. – The Ohio State University. – 2008. 133p.
47. Кобец Г. Ф. О физическом обосновании механизма снижения сопротивления полимерным добавкам // В кн. Влияние полимерных добавок и упругости поверхности на пристанную турбулентность. – Новосибирск: Наука, 1978. – С. 24–44.
48. Little R. Displacement of Aqueous Drag-Reducing Polymer Solutions // *IEC Fundam.* – 1969. – Vol. 8. – P. 520–535.
49. Булина И. Г. Возможные пути снижения гидродинамического сопротивления при течении в турбулентном потоке / И. Г. Булина Л. С. Динабург А. Д. Магомедов В. И. Бакараджиева // *Нефтяное хозяйство.* – 1971. – № 6. – С. 27–30.
50. Merrill E. Reduction of Drag in Turbulence by Dilute Polymer Solution / E. Merrill K. Smith et al. // *Trans. Soc. Rheol.* – 1966. – Vol. 10. – P. 335–342.
51. Walsh M. Theory of drag reduction in dilute high polymer flows // *Trans. Soc. Rheol.* – 1978. – Vol. 27. – P. 134–137.
52. Gadd G. E. Turbulence damping and drag reduction produced by certain additives // *Nature.* – 1975. – Vol. 216, № 4993. – P. 463–468.
53. Буевич Ю. А. К модели снижения сопротивления турбулентного потока // *Известия АН СССР. Сер. Механика жидкости и газа.* – 1970. – № 2. – С. 114–119.
54. Virk P. An elastic sublayer model for drag reduction by dilute solution of linear macromolecules // *Fluid Mech.* – 1971. – Vol. 45, № 3. – P. 417–440.
55. Павловский В.А. К вопросу о теоретическом описании слабых водных растворов полимеров // *Доклады АН СССР.* – 1971. – Т. 200. – № 4. – С. 809–813.
56. Johnson B. Effect of drag reducing additives on boundary-layer turbulence / B. Johnson R. Barchi // *Journal of hydromantic.* – 1968. – Vol. 2. – P. 108–110.
57. Morgan, S.E. Macromolecular drag reduction. A review of predictive theories and the effects of polymer structure / S.E. Morgan, C.L. McCormick // *Prog. Polym. Sci.* – 1990. – Vol. 15, № 3. – P. 507–549.
58. Манжай В.Н. // Теоретические и прикладные основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем: Сб. науч. тр. Ч.3. – 2001. – С. 71–81.

59. Манжай В.Н. Определение размеров макромолекул методом гидродинамического тестирования в турбулентном потоке / В.Н. Манжай, О.А. Крылова, Г.В. Несын // Высокомолекул. соед. – 1999. – Т. А 41, № 3. – С. 560–562.
60. Манжай В.Н. Совместное использование вискозиметрического и турбореометрического методов для определения молекулярной массы полиакриламида / В. Н. Манжай Г. А. Сарычева Е. М. Березина // Высокомолекул. соед. Серия Б. – 2003. – Т. 45, № 2. – С. 363–368.
61. Петрова И.М. Гидродинамика в судостроении.– Л.: ЦНИИТЭИС, 1970. – 307с.
62. Фэбула А.Г. Использование снижения сопротивления при течении растворов полимеров в противопожарной технике // Теоретические основы инж. расчетов. – 1971. – № 3. – 109 с.
63. Несын Г. В. О новой технологии очистки резервуаров от донных отложений / Г. В. Несын В. Н. Манжай Н. М. Полякова и др. // Трубопроводный транспорт нефти. – 1997. – № 1. – С. 16–17.
64. Грязнов И. М. Исследование износа стали струей разбавленных водных растворов высокополимеров / И. М. Грязнов А. М. Кудин // Инженерно-физический журнал. – 1973.– Т. 25, № 6. – С. 1059–1063.
65. Кудин А. М. О разрушении металлического препятствия струей разбавленного полимерного раствора / А. М. Кудин Г. И. Баренблатт В. И. Калашников и др. // Инженерно-физический журнал. 1973. – Т. 25, № 6.– С. 1090–1094.
66. Ганнушкина И. В. О «выгодных» гемодинамических реакциях в соответствии с эффектом Томса в опытах *in vivo* и *in vitro* // Материалы 22-го Симпозиума по реологии. ИНХС РАН г. Валдай. – 2004. – 31 с.
67. Конорова И. Л. Взаимодействие клеток крови в потоке в условиях эффекта Томса / И. Л. Конорова И. В. Ганнушкина // Материалы 22-го Симпозиума по реологии. ИНХС РАН г. Валдай.– 2004. – 70 с.
68. Силаш А.П. Добыча и транспорт нефти.– М.: Недра, 1980. – 375 с.
69. Nadolink R. H. Bibliography on skin friction reduction with polymers and other boundary-layer additives / R. H. Nadolink W.W. Haigh // Applied Mechanics Reviews. – 1995. – Vol. 48, № 7. – P. 351–460.
70. Мастобаев Б. Н. История создания и производства химических реагентов для транспорта нефти и нефтепродуктов / Б. Н. Мастобаев Т. В. Дмитриева Э. М. Мовсумзаде // Нефтяное хозяйство. – 2000. – № 11. – С. 107–108.

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

72.Манжай В. Н. Лабораторные исследования и промышленные испытания полимерной добавки для снижения энергетических затрат на магистральном нефтепроводе / В. Н. Манжай А. В. Илюшников М. М. Гареев Г. В. Несын // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 65, № 5. – С. 515–517.

73.Несын Г. В. Промышленные испытания полимерной добавки «Виол» / Г. В. Несын Н. М. Полякова В. Н. Манжай и др. // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 5/6. – С. 81–82.

74.Мягченков В. А. Влияние концентрации и молекулярных параметров сополимеров акриламида на величину эффект Томса в прямых эмульсиях нефти / В. А. Мягченков С.В. Чичканов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 11. – С. 1901–1905.

75.Абдусалямов А. В. Турбулентное течение водонефтяных эмульсий в присутствии полимерных добавок / А. В. Абдусалямов Кловис Ле Гран Монкам Л. В. Чеканцева В. Н. Манжай // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 1. – С. 81–84.

76.Абдусалямов А. В. Технологические особенности перекачки нефти с полимерными присадками нового поколения / А. В. Абдусалямов В. Н. Манжай // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. Доклады Международной конференции «Композит - 2013». – Саратов. – 25–27 июня 2013. – С. 91–93.

77.Абдусалямов, А. В. Сравнительное исследование промышленных антитурбулентных присадок для трубопроводного транспорта нефти / А. В. Абдусалямов В. Н. Манжай // 27 Симпозиум по реологии. Материалы. Тверь. – 8–13 сентября 2014 г. – С. 137–137.

78.Несын Г. В. Полимеры высших α -олефинов как добавки, увеличивающие пропускную способность трубопроводов / Г. В. Несын Ю. В. Сулейманова Н. М. Полякова // Материалы 23-го Симпозиума по реологии. ИНХС РАН г. Валдай. – 21–26 июня 2006. – 89 с.

79.Products for pipelines, 2008. – 26 с. // www.propipe.es.

80.Pat. 4289679 USA, IPC3 C08J 3/09, C08J 3/02, C09K 3/18, C08J 3/08, C08K 5/01. Method for producing solutions of drag reducing substances / Mack M.P // applicant and owner Conoco, Inc. (USA). – № 06/103317; Fil. 14.12.79; Publ. 15.09.81. – 6p.: ill.

81.Pat. 4415714 USA, IPC3 C08F 10/00, C08F 4/64. Catalyst and method for preparation of drag reducing substances / Mack M.P. // applicant and owner Conoco, Inc. (USA). – № 06/278264; Fil. 29.06.81; Publ. 15.11.83. – 12p.:ill.

82.Pat. 4433123 USA, IPC3 C08F 10/00, C08F 4/64. Polymerization process for drag reducing substances / Mack M.P. // applicant and owner Conoco, Inc. (USA). – № 06/525525; Fil. 22.08.83; Publ.21.02.84. – 8p.: ill.

83.Pat. 4771799 USA, IPC3C08J 3/03; C08J 3/02; C09K 3/00; C10L. Method for improving the performance of highly viscous concentrates of high molecular weight drag reducing polymers / Steven L., Max H. // applicant and owner Conoco, Inc. (USA). – № 07/114313; Fil. 29.10.87; Publ. 20.09.88. – 8 p.: ill.

84.Pat. 5168440 USA, IPC3B29B 7/30; B29B 7/32; F17D 001/16 . Process and apparatus for blending viscous polymers in solvent / Johnston; Ray L. // applicant and owner Conoco, Inc. (USA). – № 07/816,012; Fil. 30.12.91; Publ. 24.11.92. – 8 p.: ill.

85.Pat. 4720397USA, IPC4 C02F 1/68; C08J 3/02; C08J 3/11; C09K 3/32; C10L 1/10; C09K 3/00; C10L 1/16; C10L 1/20; C08J 3/12; B05D 5/00. Rapid dissolving polymer compositions and uses therefore / O'Mara D.P., Hadermann A.F., Trippe J.C. // applicant andowner General Technology Applications, Inc. (USA). – № 06/807947; Fil. 12.12.85; Publ. 19.01.88. – 11p.: ill.

86.Pat. 4826728 USA, IPC4 C02F 1/68, C08J 3/02, C08J 3/11, C09K 3/32, C10L 1/10, C09K 3/00, C10L 1/16, C10L 1/20, C08J 3/12, B32B 9/10, B32B 025/16, B32B 27/00. Rapid dissolving polymer compositions and uses therefore / O'Mara D.P., Hadermann A.F., Trippe J.C. // applicant and owner General Technology Applications, Inc.(USA). – № 07/121296; Fil. 16.11.87; Publ. 02.05.89. – 11p.: ill.

87.Pat.4837249 USA, IPC4 C02F 1/68, C08J 3/02, C08J 3/11, C10L 1/10, C09K 3/32, C09K 3/00, C10L 1/16, C10L 1/20, C08J 3/12, B05D 5/08. Rapid dissolving polymer compositions and uses therefore / O'Mara D.P., Hadermann A.F., Trippe J.C. // applicant andowner General Technology Applications, Inc.(USA). – № 07/121295; Fil. 16.11.87; Publ. 06.06.89. – 11p.: ill.

88.Pat. 6172151 USA, IPC7 F17D 1/00, F17D 1/16, C09K 3/00, C08J 5/05; C08J 5/06. Nonaqueous drag reducing suspensions / Johnston R.L., Lee Y.N. // applicant and owner Conoco, Inc. (USA). – №08/927911; Fil. 11.09.97; Publ. 12.01.01. – 6p.: ill.

89.Pat. 6894088 USA, IPC7 C08J 3/11, C08J 3/05. Process for homogenizing polyolefin drag reducing agents / Baker Hughes Inc. // Motier John F., Chou Lo-Chien, Tong Chee Ling. № 10/395416; Fil. 24.03.2003; Publ. 17.05.2005.

90.Pat. 6841593 USA, IPC8 B01J 13/04. Microencapsulated and macroencapsulated drag reducing agents / Baker Hughes Inc. // Kommareddi Nagesh S. Dinius Ryan, Vasishtha Niraj, Barlow Darren Eugene. № 09/900342; Fil. 5.07.01; Publ. 11.01.05. – 15 p.

91.Патент 2443720 RU. Способ получения антитурбулентной присадки суспензионного типа / Г. Несын, В. Станкевич, Ю. Сулейманова, С. Шелудченко, С. Еремкин, Ю. Казаков; Заявлено 11.11.10., Опубл. 27.02.2012

92. Pat. 5733953 USA, IPC6 C10L. Low viscosity high concentration drag reducing agent and method thereof / Baker Hughes Inc. // Fairchild Keith, Tipton Robert, Motier John F., Kommareddi Nagesh S. № 08/496489; Fil. 29.06.95; Publ. 31.03.98. – 9 p.

93. Патент 2481357 RU Пат. 2481357, C10L1/10, C08F4/642, C08F 4/64, C08F2/02, C10G 50/00, C08F10/14.

94. Рабек. Я. Н. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – Ч.2. – 480 с.

95. Рабек. Я. Н. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – Ч.1. – 384 с.

96. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

97. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов – Л.: Химия, 1987. – 324 с.

98. Р. Шрайнер. Идентификация органических соединений: Пер. с англ. / Р. Фьюзон Д. Кёртин, Т. Моррилл. – М.: Мир, 1983. – 704 с.

99. Руденко Б. А. Высокоэффективные хроматографические процессы. – Том 1. Газовая хроматография / Б. А. Руденко Г. И. Руденко. – М.: Наука, 2003. – 425 с.

100. Манжай В. Н. Лабораторные исследования и промышленные испытания полимерной добавки для снижения энергетических затрат на магистральном нефтепроводе / В. Н. Манжай А. В. Илюшников М. М. Гареев Г. В. Несын // Инженерно-физический журнал. – 1993. – Т. 65, № 5. – С. 515–517.

101. Манжай В. Н. Турбореометрическое исследование разбавленных растворов полимеров // Тезисы докл. 15-го Симпозиума по реологии. Одесса. – 1990. – С. 140–141.

102. Манжай В. Н. Определение размеров макромолекул методом гидродинамического тестирования в турбулентном потоке / В. Н. Манжай Г. В. Несын О. А. Крылова // Высокомолек. соединения. – 1999. – Т. Б 41, № 3. – С. 560–562.

103. Манжай В. Н. Совместное использование вискозиметрического и турбореометрического методов для определения молекулярной массы полиакриламида / В. Н. Манжай Г. А. Сарычева Е. М. Березина // Высокомолек. соединения. – 2003. – Т. Б 45, № 2. – С. 363–368.

104. Манжай В. Н. Использование эффекта Томса для определения молекулярных характеристик полиолефинов / В. Н. Манжай Л. Г. Ечевская А. В. Илюшников и др. // Инженерно-физический журнал. – 2006. – Т. 79, № 1. – С. 162–166.

105. Манжай В. Н. Получение агентов снижения гидродинамического сопротивления в магистральных нефтепроводах // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2010. – № 4. – С. 84–87.

106. Романков П. Г. Гидромеханические процессы химической технологии, 3 изд. / П. Г. Романков М. И. Курочкина: Л, 1982. – С. 32–65.
107. Кутепов А. М. и др. Химическая гидродинамика: Справочное пособие. – М.: Квантум, 1996. – 336 с.
108. Френкель Н. З. Гидравлика. Госэнергиздат. М. – Л, 1956.– 456 с.
109. Манжай В. Н. Влияние высокомолекулярных эластомеров на турбулентное течение углеводородных жидкостей / В. Н. Манжай А. В. Абдусалямов // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326, № 3. – С. 19–24.
110. Абдусалямов А. В. Потенциальный агент снижения гидродинамического сопротивления для нефтепроводов / А. В. Абдусалямов В. Н. Манжай // Нефть и нефтехимия. Сборник материалов Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы. Казань. – 24–25 ноября 2011 г. – С. 9–13.
111. Манжай В. Н. Дegradация полимерных растворов при турбулентном течении в цилиндрическом канале / В. Н. Манжай Ю. Р. Носикова А. В. Абдусалямов // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 87, № 1. – С. 124–130.
112. Абдусалямов А. В. Трубопроводный транспорт углеводородных жидкостей с антитурбулентными присадками в арктических условиях / А. В. Абдусалямов В. Н. Манжай // Россия в Арктике. XXI век: среда обитания, общество, освоение. Материалы I Всероссийской молодежной конференции. Томск. – 14-15 июня 2012 г. – С. 130–132.
113. Абдусалямов А. В. Сравнительное изучение действий противотурбулентных присадок для углеводородных жидкостей / В. Н. Манжай К. Б. Коновалов М. А. Казарян В. И. Сачков // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2015. – № 12. – С. 36–42.
114. Абдусалямов А. В. Антитурбулентные присадки суспензионной формы для трубопроводного транспорта нефти / А. В. Абдусалямов В. Н. Манжай // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2013. – № 4. – С. 102–106.
115. Virk P. S. Drag Reduction in Rough Pipes // Journal of Fluid Mechanics. – 1971. – Vol. 45. – P. 225–246.
116. Васецкая Н. Г. О построении полуэмпирической теории турбулентности слабых растворов полимеров / Н. Г. Васецкая В. А. Иоселевич // Известия АН СССР, МЖГ. – 1970. – № 2. – С. 136–146.
117. Тугов И. И. Химия и физика полимеров: Учебник для вузов / И. И. Тугов Г. И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
118. Рафиков С. Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С. Р. Рафиков В. П. Будтов Ю. Б. Монаков. – М.: Наука, 1978. – 328 с.

119. Липатов Ю. С. Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов Л. М. Сергеева. Киев.: Наукова думка, 1972. – 195 с.
120. Раздьяконов Ю. В. Применение теории объёмного заполнения микропор для описания изотерм адсорбции эластомеров техническим углеродом / Ю. В. Раздьяконов Н. А. Жовнер Г. И. Раздьяконова // Высокомолек. соед. – 2004. – сер.Б, № 1. – С. 116–119.
121. Медведевских Ю. Г. Изотерма адсорбции и конформация полимерных цепей на границе жидкой и твёрдой фаз / Ю. Г. Медведевских Л. И. Базыляк О. Б. Шибанова // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 8. – С. 1461–1468.
122. Howard G. J, McConnel. P. Adsorption of polymers at the solutio-solid interface. I. Polyether's on silica / G. J. Howard P. McConnel // J. Phys. Chem. – 1967. – №71. – P. 2974–2981.
123. Позднышев Г. Н. Стабилизация и разрушение эмульсий. М: Недра, 1982. – 222 с.
124. Бабак В. Г. Эмульсии – гели, или двухжидкостные пены. Получение, свойства, применение // Общесмоковский семинар «Новейшие достижения в области науки о полимерах». ИНЭОС РАН, Москва. – 2002. – 38 с.
125. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами // М.: Мир, 1986. – 487 с.
126. Wilking J. N. Dense Cluster Formation during Aggregation and Gelation of Attractive Slippery Nanoemulsion Droplets / J. N. Wilking S. M. Graves C. B. Chang K. Meleson M. Y. Lin T. G. Mason // Physical Review Letters. – 2006. – PRL 96. – 015501.
127. Pat. 7012046 USA, IPC7 F17D 1/17. Drag reducing agent slurries having alfa alcohols and processes for forming drag reducing agent slurries having alfa alcohols / Gerald B. Eaton, Alan K. Ebert // applicant and owner Baker Hughes (USA). – № 9/877391. – Fil. 8.06.01. – Publ. 14.03.06. – 8p.
128. Зонтаг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Перевод с немецкого О.Г. Усырярова / Г. Зонтаг К. Штрэнге. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.
129. Шаховская Л. И. Влияние структуру водных растворов полимеров на эффект Томса / Л. И. Шаховская Т. А. Лемешева Ю. Г. Кряжев // Инженерно-физический журнал. – 1978. – Т. 34, № 1. – С. 79–83.
130. Пилипенко В.Н. Влияние добавок на пристенные турбулентные течения // Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР. Серия механики жидкости и газа. – 1980. Т. 15. – С. 156–257.
131. Чичканов В. А. Эффект Томса – перспективные области применения / В. А. Чичканов В. А. Мягченков // Вестник Казанского технологического университета. – 2003. – № 2. – С. 315–329.

132. Вшивков С. А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991. – 100 с.

133. Лысенко Е. А. Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров. Ч. 1 / Е. А. Лысенко А. А. Ефимова И. В. Чернов Е. А. Литманович – М, 2011. – С. 25–27.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Рабочий журнал. Лабораторное тестирование импортных образцов противотурбулентных присадок

Экспериментальные результаты, полученные на турбореометре №1

$R_w = 0,00119$ м; $L = 0,8$ м; $V(\text{объем ячейки}) = 107 \cdot 10^{-6}$, м³

Нефрас (растворитель)

$\rho = 700$ кг/м³; $\nu = 0,56 \times 10^{-6}$, м²/с; $T = 293$ К

Таблица А.1

С, кг/м ³	0,0				
ΔP , Па	6000	11000	16000	21000	26000
t, с	20,02	14,66	11,92	10,04	8,85
τ_w , Па	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	5520	7550	9290	10980	12500
$Q_s \cdot 10^6$, м ³ /с	5,34	7,30	8,98	10,66	12,09

Растворы присадки Вакер в нефрасе

Таблица А.2

С, кг/м ³	0,001				
ΔP , Па	6000	11000	16000	21000	26000
t, с	15,08	12,14	10,12	8,92	7,98
τ_w , Па	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7330	9110	10930	12420	13870
$Q \cdot 10^6$, м ³ /с	7,09	8,81	10,57	12,01	13,41
$\Delta Q \cdot 10^6$, м ³ /с	1,75	1,51	1,59	1,34	1,32
$\Delta Q/Q_s$	0,33	0,21	0,18	0,13	0,11
DR, %	43	31	28	21	19

Таблица А.3

$C, \text{ кг/м}^3$	0,002				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,51	10,37	9,08	7,98	7,32
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8190	10670	12180	13870	15120
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,92	10,32	11,78	13,41	14,62
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,58	3,02	2,80	2,75	2,52
$\Delta Q/Q_s$	0,48	0,41	0,31	0,24	0,21
$DR, \%$	54	50	42	37	32

Таблица А.4

$C, \text{ кг/м}^3$	0,004				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,05	9,16	7,59	7,02	6,54
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8480	12080	14580	15760	16920
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,20	11,68	14,10	15,24	16,36
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,86	4,38	5,12	4,58	4,27
$\Delta Q/Q_s$	0,54	0,60	0,57	0,43	0,35
$DR, \%$	58	61	60	51	45

Таблица А.5

$C, \text{ кг/м}^3$	0,008				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,56	9,29	7,39	6,37	5,52
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8160	11920	14970	17370	20040
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,89	11,53	14,48	16,80	19,38
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,55	4,23	5,50	6,14	7,29
$\Delta Q/Q_s$	0,48	0,58	0,61	0,58	0,60
$DR, \%$	54	60	61	60	61

Таблица А.6

$C, \text{ кг/м}^3$	0,016				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,15	9,71	7,69	6,41	5,58
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7820	11390	14380	17260	19830
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,56	11,02	13,91	16,69	19,18
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,22	3,72	4,93	6,03	7,09
$\Delta Q/Q_s$	0,42	0,51	0,55	0,57	0,59
$DR, \%$	50	56	58	59	60

Таблица А.7

$C, \text{ кг/м}^3$	0,032				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,16	10,16	7,85	6,52	5,70
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7820	10890	14090	16970	19410
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,56	10,53	13,63	16,41	18,77
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,22	3,23	4,65	5,75	6,68
$\Delta Q/Q_s$	0,42	0,44	0,52	0,54	0,55
$DR, \%$	50	52	56	58	59

Растворы присадки Necadd - 1 в нефрасе

Таблица А.8

$C, \text{ кг/м}^3$	0,001				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	16,51	12,45	10,31	8,97	8,13
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6700	8880	10730	12340	13610
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	6,48	8,59	10,38	11,93	13,16
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,14	1,29	1,40	1,27	1,07
$\Delta Q/Q_s$	0,21	0,18	0,16	0,12	0,09
DR, %	32	28	25	20	16

Таблица А.9

$C, \text{ кг/м}^3$	0,002				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,36	10,94	9,32	8,26	7,52
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7700	10110	11870	13390	14710
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,45	9,78	11,48	12,95	14,23
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,11	2,48	2,50	2,29	2,14
$\Delta Q/Q_s$	0,40	0,34	0,28	0,22	0,18
DR, %	49	44	39	32	28

Таблица А.10

$C, \text{ кг/м}^3$	0,004				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,20	9,37	8,08	7,36	6,79
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8390	11810	13690	15030	16300
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,11	11,42	13,24	14,54	15,76
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,77	4,12	4,26	3,88	3,67
$\Delta Q/Q_s$	0,52	0,56	0,47	0,36	0,30
$DR, \%$	57	59	54	46	41

Таблица А.11

$C, \text{ кг/м}^3$	0,008				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,86	9,54	7,60	6,35	5,60
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8000	11600	14560	17420	19760
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,72	11,22	14,08	16,85	19,11
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,38	3,92	5,10	6,19	7,02
$\Delta Q/Q_s$	0,45	0,54	0,57	0,58	0,58
$DR, \%$	52	58	59	60	60

Таблица А.12

$C, \text{ кг/м}^3$	0,016				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,31	9,27	7,41	6,33	5,79
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8310	11930	14930	17470	19110
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,04	11,54	14,44	16,90	18,48
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,70	4,24	5,46	6,24	6,39
$\Delta Q/Q_s$	0,51	0,58	0,61	0,59	0,53
DR, %	56	60	61	60	57

Таблица А.13

$C, \text{ кг/м}^3$	0,032				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,64	9,76	7,68	6,44	5,64
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7560	11330	14400	17170	19610
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,31	10,96	13,93	16,61	18,97
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,97	3,66	4,95	5,95	6,88
$\Delta Q/Q_s$	0,37	0,50	0,55	0,56	0,57
DR, %	47	56	58	59	59

Растворы присадки X-Pand в нефресе

Таблица А.14

$C, \text{ кг/м}^3$	0,001				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	16,88	12,75	10,56	9,22	8,27
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6560	8680	10470	12000	13380
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	6,34	8,39	10,13	11,61	12,94
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,00	1,09	1,15	0,95	0,85
$\Delta Q/Q_s$	0,19	0,15	0,13	0,09	0,07
DR, %	29	24	22	16	13

Таблица А.15

$C, \text{ кг/м}^3$	0,002				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,40	11,37	9,65	8,41	7,66
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7680	9730	11470	13150	14440
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,43	9,41	11,09	12,72	13,97
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,09	2,11	2,11	2,06	1,88
$\Delta Q/Q_s$	0,19	0,15	0,13	0,09	0,07
DR, %	48	40	34	30	25

Таблица А.16

$C, \text{ кг/м}^3$	0,004				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,63	9,91	7,90	7,08	6,59
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8120	11170	14000	15620	16790
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,85	10,80	13,54	15,11	16,24
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,51	3,50	4,56	5,45	4,15
$\Delta Q/Q_s$	0,47	0,48	0,51	0,42	0,34
$DR, \%$	54	54	56	50	45

Таблица А.17

$C, \text{ кг/м}^3$	0,008				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,14	9,52	7,51	6,51	5,94
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8420	11620	14730	17000	18620
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,14	11,24	14,25	16,44	18,01
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,80	3,94	5,27	5,78	5,92
$\Delta Q/Q_s$	0,52	0,54	0,58	0,54	0,49
$DR, \%$	57	58	60	58	55

Таблица А.18

$C, \text{ кг/м}^3$	0,016				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,61	9,67	7,61	6,35	5,52
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8130	11450	14540	17420	20040
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,86	11,07	14,06	16,85	19,38
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,52	3,76	5,08	6,19	7,29
$\Delta Q/Q_s$	0,47	0,52	0,57	0,58	0,60
$DR, \%$	54	56	59	60	61

Таблица А.19

$C, \text{ кг/м}^3$	0,032				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,11	10,11	7,74	6,40	5,51
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7840	10940	14290	17290	20080
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,58	10,58	13,82	16,72	19,42
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,24	3,28	4,84	6,06	7,33
$\Delta Q/Q_s$	0,42	0,45	0,54	0,57	0,61
$DR, \%$	50	52	58	59	61

Растворы присадки Liquid Power в нефрассе

Таблица А.20

$C, \text{ кг/м}^3$	0,001				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	16,73	12,47	10,37	9,02	8,11
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6620	8870	10670	12260	13640
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	6,40	8,58	10,32	11,86	13,19
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,06	1,28	1,34	1,20	1,10
$\Delta Q/Q_s$	0,20	0,18	0,15	0,11	0,09
DR, %	30	28	24	19	16

Таблица А.21

$C, \text{ кг/м}^3$	0,002				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	15,24	11,65	9,83	8,85	7,75
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7260	9490	11260	12940	14280
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,02	9,18	10,89	12,51	13,81
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,68	1,88	1,91	1,85	1,72
$\Delta Q/Q_s$	0,31	0,26	0,21	0,17	0,14
DR, %	42	37	32	27	23

Таблица А.22

$C, \text{ кг/м}^3$	0,004				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,45	9,69	8,54	7,61	6,97
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8230	11420	12960	14540	15870
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,96	11,04	12,53	14,06	15,35
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,62	3,74	3,55	3,40	3,26
$\Delta Q/Q_s$	0,49	0,51	0,40	0,32	0,27
DR, %	55	56	49	43	38

Таблица А.23

$C, \text{ кг/м}^3$	0,008				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,17	9,22	7,41	6,53	6,07
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8400	12000	14930	16950	18230
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,12	11,60	14,44	16,39	17,63
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,78	4,3	5,46	5,73	5,54
$\Delta Q/Q_s$	0,52	0,59	0,61	0,54	0,46
DR, %	57	60	61	58	53

Таблица А.24

$C, \text{ кг/м}^3$	0,016				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,37	9,40	7,45	6,32	5,48
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8280	11770	14850	17500	20190
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,01	11,38	14,36	16,93	19,53
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,66	4,08	5,38	6,27	7,44
$\Delta Q/Q_s$	0,50	0,56	0,60	0,59	0,61
$DR, \%$	55	59	61	60	62

Таблица А.25

$C, \text{ кг/м}^3$	0,032				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,04	9,69	7,64	6,48	5,56
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7880	11420	14490	17070	19900
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,62	11,04	14,01	16,51	19,24
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,28	3,74	5,03	5,85	7,15
$\Delta Q/Q_s$	0,43	0,51	0,56	0,55	0,59
$DR, \%$	50	56	59	58	60

Растворы присадки Necadd-2 (ППДС 8Н) в нефрассе

Таблица А.26

$C, \text{ кг/м}^3$	0,001				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	16,87	12,69	10,35	8,86	7,93
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6560	8720	10690	12500	13950
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	6,34	8,43	10,34	12,08	13,49
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,00	1,13	1,36	1,42	1,40
$\Delta Q/Q_s$	0,19	0,16	0,15	0,13	0,12
DR, %	29	25	25	22	20

Таблица А.27

$C, \text{ кг/м}^3$	0,002				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	15,24	11,65	9,83	8,85	7,75
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7260	9490	11260	12940	14280
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,02	9,18	10,89	12,51	13,81
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,68	1,88	1,91	1,85	1,72
$\Delta Q/Q_s$	0,31	0,26	0,21	0,17	0,14
DR, %	42	37	32	27	23

Таблица А.28

$C, \text{ кг/м}^3$	0,004				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,3	9,51	7,95	7,04	6,45
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11	14,5	17,9
Re	8310	11600	13900	15700	17150
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,05	11,25	13,46	15,20	16,59
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,71	3,95	4,48	4,54	4,50
$\Delta Q/Q_s$	0,51	0,54	0,50	0,43	0,37
$DR, \%$	56	58	55	51	47

Таблица А.29

$C, \text{ кг/м}^3$	0,008				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,31	9,61	7,6	6,33	5,6
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11	14,5	17,9
Re	8310	11500	14560	17500	19750
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,04	11,13	14,08	16,90	19,11
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,70	3,83	5,10	6,24	7,02
$\Delta Q/Q_s$	0,51	0,53	0,57	0,59	0,58
$DR, \%$	56	57	59	60	60

Таблица А.30

$C, \text{ кг/м}^3$	0,016				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,65	9,85	7,75	6,39	5,56
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11	14,5	17,9
Re	8100	11200	14280	17300	19900
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,84	10,86	13,81	16,74	19,24
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,50	3,56	4,83	6,08	7,15
$\Delta Q/Q_s$	0,47	0,49	0,54	0,57	0,59
$DR, \%$	53	55	58	60	60

Таблица А.31

$C, \text{ кг/м}^3$	0,032				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,97	9,95	7,83	6,53	5,69
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11	14,5	17,9
Re	7920	11120	14130	16950	19440
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,66	10,75	13,67	16,39	18,80
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,32	3,45	4,69	5,73	6,71
$\Delta Q/Q_s$	0,43	0,47	0,52	0,54	0,56
$DR, \%$	51	54	57	58	59

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Рабочий журнал. Лабораторное тестирование российских образцов противотурбулентных присадок

Экспериментальные результаты, полученные на турбореометре №1

$R_w = 0,00119$ м; $L = 0,8$ м; $V(\text{объём ячейки}) = 107 \cdot 10^{-6}$, м³

Нефрас (растворитель)

$\rho = 700$ кг/м³; $\nu = 0,56 \cdot 10^{-6}$, м²/с; $T = 293$ К

Таблица Б.1

C , кг/м ³	0,0				
ΔP , Па	6000	11000	16000	21000	26000
t , с	20,02	14,66	11,92	10,04	8,85
τ_w , Па	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	5520	7550	9290	10980	12500
$Q_s \cdot 10^6$, м ³ /с	5,34	7,30	8,98	10,66	12,09

Противотурбулентная присадка ТПУ-1

Таблица Б.2

C , кг/м ³	0,001				
ΔP , Па	6000	11000	16000	21000	26000
t , с	18,08	13,20	10,58	9,09	8,15
τ_w , Па	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6120	8380	10460	12170	13580
$Q \cdot 10^6$, м ³ /с	5,92	8,11	10,1	11,8	13,1
$\Delta Q \cdot 10^6$, м ³ /с	0,57	0,81	1,14	1,11	1,04
$\Delta Q/Q_s$	0,11	0,11	0,13	0,10	0,09
DR, %	18	19	21	18	15

Таблица Б.3

$C, \text{ кг/м}^3$	0,002				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	15,92	12,30	10,02	8,48	7,74
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6950	9000	11040	13050	14290
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	6,72	8,70	10,7	12,6	13,8
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,38	1,40	1,70	1,96	1,73
$\Delta Q/Q_s$	0,26	0,19	0,19	0,18	0,14
DR, %	37	30	29	28	24

Таблица Б.4

$C, \text{ кг/м}^3$	0,004				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,56	10,52	8,61	7,49	6,84
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8160	10520	12850	14770	16180
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,89	10,2	12,4	14,3	15,6
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,55	2,87	3,45	3,63	3,55
$\Delta Q/Q_s$	0,48	0,39	0,38	0,34	0,29
DR, %	54	49	48	44	40

Таблица Б.5

$C, \text{ кг/м}^3$	0,008				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,37	9,66	7,66	6,49	5,63
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8280	11450	14440	17050	19650
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,00	11,1	14,0	16,5	19,0
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,66	3,78	4,99	5,83	6,91
$\Delta Q/Q_s$	0,50	0,52	0,56	0,55	0,57
DR, %	55	57	58	58	59

Таблица Б.6

$C, \text{ кг/м}^3$	0,016				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,62	9,90	7,79	6,44	5,61
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8120	11180	14200	17180	19720
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,86	10,8	13,7	16,6	19,1
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,51	3,51	4,76	5,96	6,98
$\Delta Q/Q_s$	0,47	0,48	0,53	0,56	0,58
DR, %	54	54	57	59	60

Таблица Б.7

$C, \text{ кг/м}^3$	0,032				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,04	10,25	7,95	6,52	5,68
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7880	10790	13920	16970	19480
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,62	10,4	13,5	16,4	18,8
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,28	3,14	4,48	5,75	6,75
$\Delta Q/Q_s$	0,43	0,43	0,50	0,54	0,56
DR, %	51	51	56	58	59

Противотурбулентная присадка M-FLOWTREAT

Таблица Б.8

$C, \text{ кг/м}^3$	0,001				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	18,08	13,20	10,58	9,09	8,15
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6120	8380	10460	12170	13580
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	5,92	8,11	10,1	11,8	13,1
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	0,57	0,81	1,14	1,11	1,04
$\Delta Q/Q_s$	0,11	0,11	0,13	0,10	0,09
$DR, \%$	18	19	21	18	15

Таблица Б.9

$C, \text{ кг/м}^3$	0,002				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	15,92	12,30	10,02	8,48	7,74
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6950	9000	11040	13050	14290
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	6,72	8,70	10,7	12,6	13,8
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,38	1,40	1,70	1,96	1,73
$\Delta Q/Q_s$	0,26	0,19	0,19	0,18	0,14
$DR, \%$	37	30	29	28	24

Таблица Б.10

$C, \text{ кг/м}^3$	0,004				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,56	10,52	8,61	7,49	6,84
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8160	10520	12850	14770	16180
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,89	10,2	12,4	14,3	15,6
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,55	2,87	3,45	3,63	3,55
$\Delta Q/Q_s$	0,48	0,39	0,38	0,34	0,29
DR, %	54	49	48	44	40

Таблица Б.11

$C, \text{ кг/м}^3$	0,008				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,37	9,66	7,66	6,49	5,63
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8280	11450	14440	17050	19650
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,00	11,1	14,0	16,5	19,0
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,66	3,78	4,99	5,83	6,91
$\Delta Q/Q_s$	0,50	0,52	0,56	0,55	0,57
DR, %	55	57	59	58	60

Таблица Б.12

$C, \text{ кг/м}^3$	0,016				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,62	9,90	7,79	6,44	5,61
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8120	11180	14200	17180	19720
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,86	10,8	13,7	16,6	19,1
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,51	3,51	4,76	5,96	6,98
$\Delta Q/Q_s$	0,47	0,48	0,53	0,56	0,58
DR, %	54	54	57	59	60

Таблица Б.13

$C, \text{ кг/м}^3$	0,032				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,04	10,25	7,95	6,52	5,68
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7880	10790	13920	16970	19480
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,62	10,4	13,5	16,4	18,8
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,28	3,14	4,48	5,75	6,75
$\Delta Q/Q_s$	0,43	0,43	0,50	0,54	0,56
DR, %	51	51	55	58	59

Таблица Б.14

$C, \text{ кг/м}^3$	0,0005				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	18,57	14,29	11,56	9,89	8,66
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	5960	7740	9570	11190	12780
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	5,76	7,49	9,26	10,8	12,4
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	0,46	0,51	0,43	0,4	0,52
$\Delta Q/Q_s$	0,09	0,07	0,05	0,04	0,04
DR, %	15	13	9	7	8

Противотурбулентная присадка ТурбулентМастер 8010

Таблица Б.15

$C, \text{ кг/м}^3$	0,0005				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	18,67	14,17	11,29	9,65	8,83
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	5930	7810	9800	11470	12530
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	5,73	7,55	9,48	11,1	12,1
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	0,378	0,442	0,568	0,484	0,308
$\Delta Q/Q_s$	0,07	0,06	0,06	0,05	0,03
DR, %	13	12	12	9	5

Таблица Б.16

$C, \text{ кг/м}^3$	0,001				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	17,98	13,73	11,03	9,44	8,48
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6150	8060	10030	11720	13050
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	5,95	7,79	9,70	11,3	12,6
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	0,65	0,81	0,87	0,92	0,78
$\Delta Q/Q_s$	0,12	0,12	0,10	0,09	0,07
DR, %	21	20	17	15	12

Таблица Б.17

$C, \text{ кг/м}^3$	0,002				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,71	11,98	9,76	8,43	7,63
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7520	9240	11340	13120	14500
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,27	8,93	11,0	12,7	14,0
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,97	1,95	2,13	2,27	2,19
$\Delta Q/Q_s$	0,37	0,28	0,24	0,22	0,18
DR, %	47	39	35	33	29

Таблица Б.18

$C, \text{ кг/м}^3$	0,004				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,34	9,87	7,99	7,27	6,72
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8290	11210	13850	15220	16460
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,02	10,8	13,4	14,7	15,9
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,72	3,86	4,56	4,30	4,09
$\Delta Q/Q_s$	0,51	0,55	0,52	0,41	0,35
DR, %	56	59	57	50	45

Таблица Б.19

$C, \text{ кг/м}^3$	0,008				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,77	9,98	7,67	6,42	5,60
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8040	11090	14430	17230	19760
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,77	10,7	14,0	16,7	19,1
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,47	3,74	5,12	6,25	7,27
$\Delta Q/Q_s$	0,47	0,54	0,58	0,60	0,61
DR, %	53	58	60	61	62

Таблица Б.20

$C, \text{ кг/м}^3$	0,016				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,26	10,33	8,01	6,56	5,69
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7760	10710	13810	16870	19440
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,50	10,4	13,4	16,3	18,8
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,20	3,38	4,53	5,89	6,97
$\Delta Q/Q_s$	0,42	0,48	0,51	0,57	0,59
DR, %	50	55	56	59	60

Таблица Б.21

$C, \text{ кг/м}^3$	0,032				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,85	10,64	8,20	6,76	5,74
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7450	10400	13490	16370	19280
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,21	10,1	13,0	15,8	18,6
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,90	3,08	4,22	5,41	6,80
$\Delta Q/Q_s$	0,36	0,44	0,48	0,52	0,57
DR, %	46	52	54	57	60

Противотурбулентная присадка ForeFTA

Таблица Б.22

$C, \text{ кг/м}^3$	0,0005				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	19,54	14,98	11,95	10,21	8,94
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	5660	7390	9260	10840	12380
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	5,48	7,14	8,95	10,5	12,0
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	0,160	0,0802	0,183	0,132	0,262
$\Delta Q/Q_s$	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02
DR, %	5	2	4	3	4

Таблица Б.23

$C, \text{ кг/м}^3$	0,001				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	17,29	13,14	10,52	9,54	8,66
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6400	8420	10520	11600	12780
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	6,19	8,14	10,2	11,2	12,4
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	0,836	1,03	1,26	0,611	0,546
$\Delta Q/Q_s$	0,16	0,15	0,14	0,06	0,05
DR, %	25	24	23	11	9

Таблица Б.24

$C, \text{ кг/м}^3$	0,002				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,39	11,48	9,41	8,69	7,92
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7690	9640	11760	12730	13970
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,44	9,32	11,4	12,3	13,5
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,08	2,21	2,46	1,71	1,70
$\Delta Q/Q_s$	0,39	0,31	0,28	0,16	0,14
$DR, \%$	48	42	39	26	24

Таблица Б.25

$C, \text{ кг/м}^3$	0,004				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,24	9,76	8,17	7,21	6,65
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8360	11340	13540	15350	16640
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,08	11,0	13,1	14,8	16,1
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,73	3,85	4,19	4,24	4,28
$\Delta Q/Q_s$	0,51	0,54	0,47	0,40	0,36
$DR, \%$	56	58	54	48	46

Таблица Б.26

$C, \text{ кг/м}^3$	0,008				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,41	9,87	7,78	6,40	5,73
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8250	11210	14220	17290	19310
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,98	10,8	13,8	16,7	18,7
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,63	3,73	4,84	6,11	6,86
$\Delta Q/Q_s$	0,49	0,52	0,54	0,58	0,58
DR, %	55	57	58	60	60

Таблица Б.27

$C, \text{ кг/м}^3$	0,016				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,86	10,15	7,84	6,52	5,65
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7980	10900	14110	16970	19580
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,72	10,5	13,6	16,4	18,9
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,37	3,43	4,74	5,81	7,13
$\Delta Q/Q_s$	0,44	0,48	0,53	0,55	0,60
DR, %	52	55	57	58	61

Таблица Б.28

$C, \text{ кг/м}^3$	0,032				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,41	10,47	8,07	6,60	5,80
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7680	10570	13710	16760	19080
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,43	10,2	13,3	16,2	18,4
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,07	3,11	4,35	5,61	6,64
$\Delta Q/Q_s$	0,39	0,44	0,49	0,53	0,56
DR, %	48	52	55	57	59

Противотурбулентная присадка Колтек ПТН 3170

Таблица Б.29

$C, \text{ кг/м}^3$	0,001				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	19,11	14,61	11,61	9,84	8,84
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	5790	7570	9530	11240	12520
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	5,60	7,32	9,22	10,9	12,1
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	0,284	0,261	0,446	0,526	0,397
$\Delta Q/Q_s$	0,05	0,04	0,05	0,05	0,03
DR, %	10	7	9	9	7

Таблица Б.30

$C, \text{ кг/м}^3$	0,002				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	17,53	13,41	10,74	9,24	8,21
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	6310	8250	10300	11970	13480
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	6,10	7,98	9,96	11,6	13,0
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	0,788	0,916	1,19	1,23	1,33
$\Delta Q/Q_s$	0,15	0,13	0,14	0,12	0,11
DR, %	24	22	22	20	19

Таблица Б.31

$C, \text{ кг/м}^3$	0,004				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	15,41	12,10	9,81	8,41	7,59
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7180	9140	11280	13160	14580
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	6,94	8,84	10,9	12,7	14,1
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	1,63	1,78	2,14	2,37	2,39
$\Delta Q/Q_s$	0,31	0,25	0,24	0,23	0,20
DR, %	41	36	35	34	31

Таблица Б.32

$C, \text{ кг/м}^3$	0,008				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,30	10,02	8,16	7,13	6,52
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8320	11040	13560	15520	16970
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	8,05	10,7	13,1	15,0	16,4
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,73	3,62	4,34	4,66	4,70
$\Delta Q/Q_s$	0,51	0,51	0,50	0,45	0,40
DR, %	56	56	55	52	49

Таблица Б.33

$C, \text{ кг/м}^3$	0,016				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	13,80	10,07	7,78	6,49	5,64
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	8020	10990	14220	17050	19620
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,75	10,6	13,8	16,5	19,0
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,44	3,56	4,98	6,14	7,26
$\Delta Q/Q_s$	0,46	0,50	0,57	0,59	0,62
DR, %	53	56	59	61	62

Таблица Б.34

$C, \text{ кг/м}^3$	0,032				
$\Delta P, \text{ Па}$	6000	11000	16000	21000	26000
$t, \text{ с}$	14,53	10,39	8,05	6,65	5,76
$\tau_w, \text{ Па}$	4,1	7,6	11,0	14,5	17,9
Re	7610	10650	13740	16640	19210
$Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	7,36	10,3	13,3	16,1	18,6
$\Delta Q \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$	2,05	3,24	4,52	5,74	6,87
$\Delta Q/Q_s$	0,39	0,46	0,52	0,55	0,59
DR, %	48	53	56	58	60

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Рабочий журнал. Результаты исследования образцов полимером различной химической природы с помощью гель-проникающей хроматографии

Определение молекулярных масс и молекулярно-массового распределения проводили с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200 (модификация Agilent GPC-Addon Rev B.01.01). Выбор метода исследования обусловлен тем, что определяющим фактором разделения, согласно моделям фракционирования методом ГПХ, является не молекулярная масса, а гидродинамический объем макромолекулы. Поэтому, сравнение результатов ГПХ и турбореометрии кажется нам вполне адекватным.

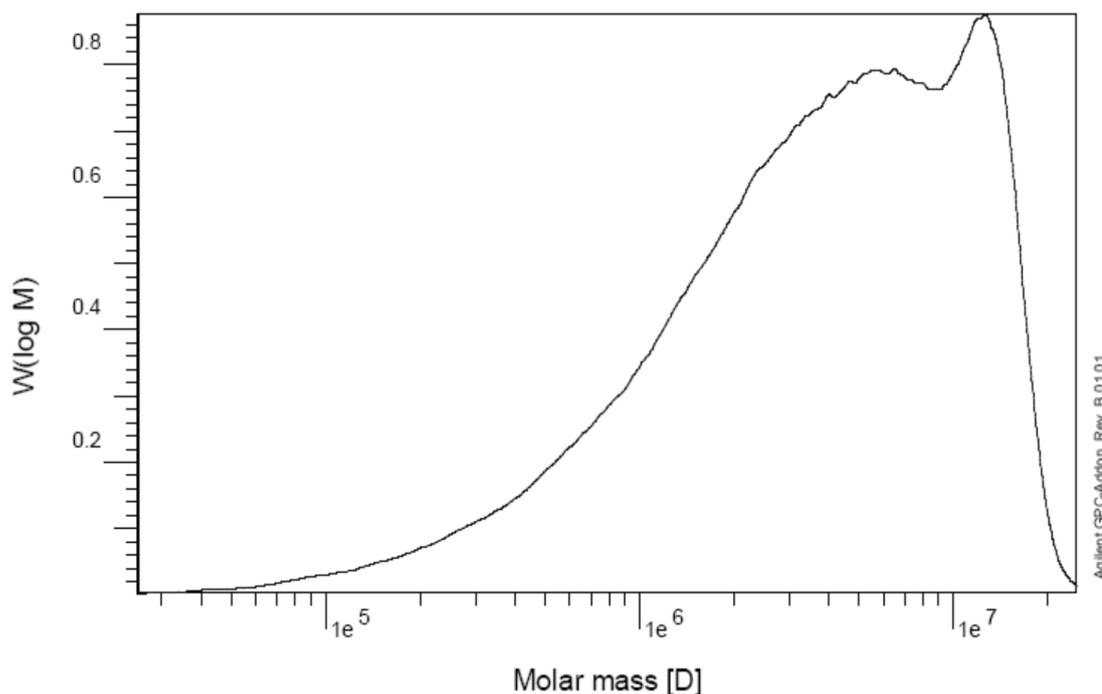


Рисунок В.1 – Кривая молекулярно-массового распределения полигексена ikv-8, полученного при $T = 298 \text{ K}$

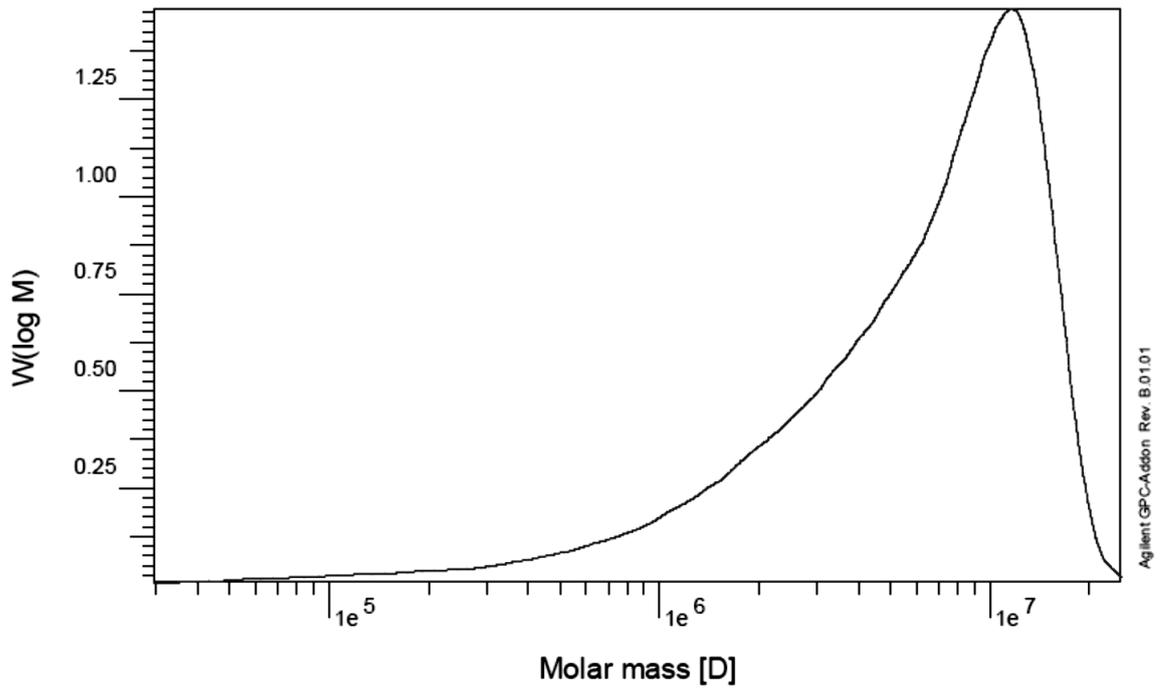
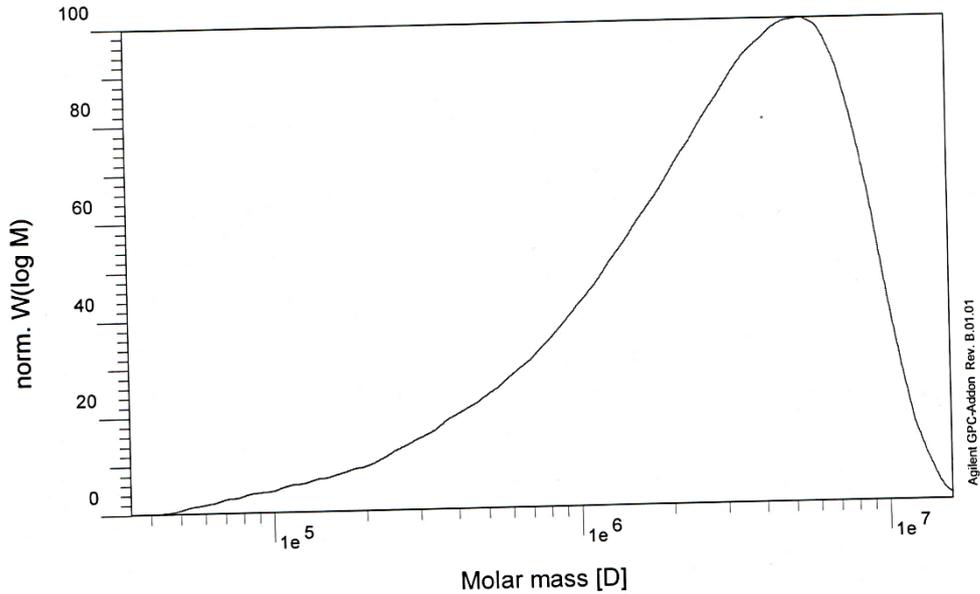


Рисунок В.2 – Кривая молекулярно-массового распределения полигексена ikv-10, полученного при $T = 278$ К

Sample : esm-23
Injection Date : 07-Feb-14, 15:54:34
Calibration File : C:\Chem32\GPC\calib\X20131226-ps-calib.CAL
Calibration Date : Thursday 12/26/13 15:51:06
Baseline from : 4.778 min
Integration from : 4.778 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : THF
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLgelMixedB
Detector 1 : ELS1A, Signal Voltage
Detector 2 : DAD A, Sig=254,4 Ref=360,100
Operator : kea
Baseline to : 7.021 min
Integration to : 7.021 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 30.000 ul
Temperature : 60.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.100 sec



ELS1A

Mn :	1.0521e6	g/mol
Mw :	3.6523e6	g/mol
Mz :	5.9602e6	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	3.4714e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	5.2600e0	ml
Mp :	4.6827e6	g/mol
A :	2.6727e2	ml*V
10% :	4.9187e5	g/mol
30% :	1.5748e6	g/mol
50% :	2.9657e6	g/mol
70% :	4.8320e6	g/mol
90% :	7.8433e6	g/mol

Data File : C:\CHEM32\1\DATA\FEB2014\X20140207-ESM22-27 2014-02-07 15-09-01\ESM22_27000004.D
Print Date : Monday 02/10/14 09:29:56 **Sign :**

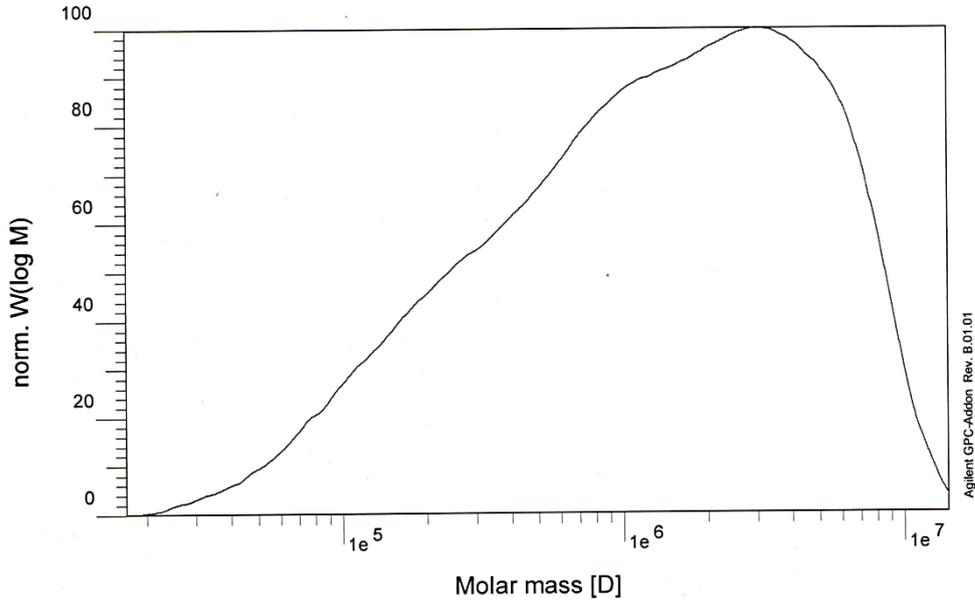
Page 1 of 1

Created with novaPDF Printer (www.novaPDF.com). Please register to remove this message.

Рисунок В.3 – Кривая молекулярно-массового распределения полигексена esm-23, полученного при T = 298 K

Sample : esm-25
Injection Date : 07-Feb-14, 16:54:59
Calibration File : C:\Chem32\GPC\calib\X20131226-ps-calib.CAL
Calibration Date : Thursday 12/26/13 15:51:06
Baseline from : 4.821 min
Integration from : 4.821 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : THF
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLgelMixedB
Detector 1 : ELS1A, Signal Voltage
Detector 2 : DAD A, Sig=254,4 Ref=360,100
Operator : kea

Baseline to : 7.288 min
Integration to : 7.288 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 30.000 ul
Temperature : 59.990 C
Delay volume : 0.000 ml
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.100 sec

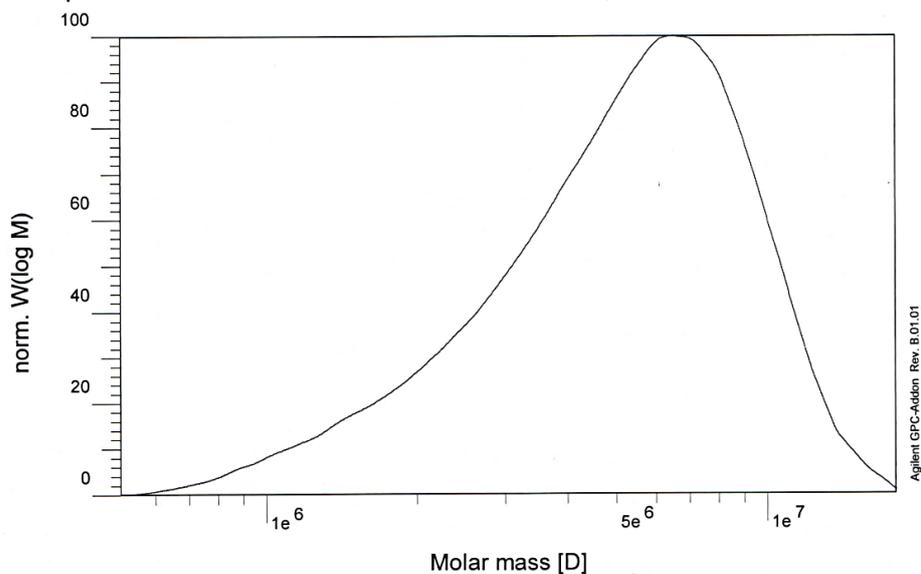
**ELS1A**

Mn :	4.1480e5	g/mol
Mw :	2.3384e6	g/mol
Mz :	5.0826e6	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	5.6374e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	5.4467e0	ml
Mp :	2.8200e6	g/mol
A :	3.5799e2	ml*V
10% :	1.6228e5	g/mol
30% :	5.7812e5	g/mol
50% :	1.3580e6	g/mol
70% :	2.8691e6	g/mol
90% :	6.0891e6	g/mol

Data File : C:\CHEM32\1\DATA\FEB2014\X20140207-ESM22-27 2014-02-07 15-09-01\ESM22_27000008.D
Print Date : Monday 02/10/14 09:31:31 **Sign :**

Рисунок В.4 – Кривая молекулярно-массового распределения полигексена esm-25, полученного при T = 298 K

Sample : sample-1
Injection Date : 16-Jan-14, 15:32:18
Calibration File : C:\Chem32\GPC\calib\X20131226-ps-calib.CAL
Calibration Date : Thursday 12/26/13 15:51:06
Baseline from : 4.728 min
Integration to : 6.045 min
Integration from : 4.728 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Eluent : THF
Flowrate : 1.000 ml/min
Concentration : 1.000 g/l
Inject volume : 60.000 μ l
Column 1 : PLgelMixedB
Temperature : 59.990 C
Detector 1 : ELS1A, Signal Voltage
Delay volume : 0.000 ml
Detector 2 : DAD A, Sig=254,4 Ref=360,100
Delay volume : 0.000 ml
Operator : kea
Acquisition interval : 0.100 sec

**ELS1A**

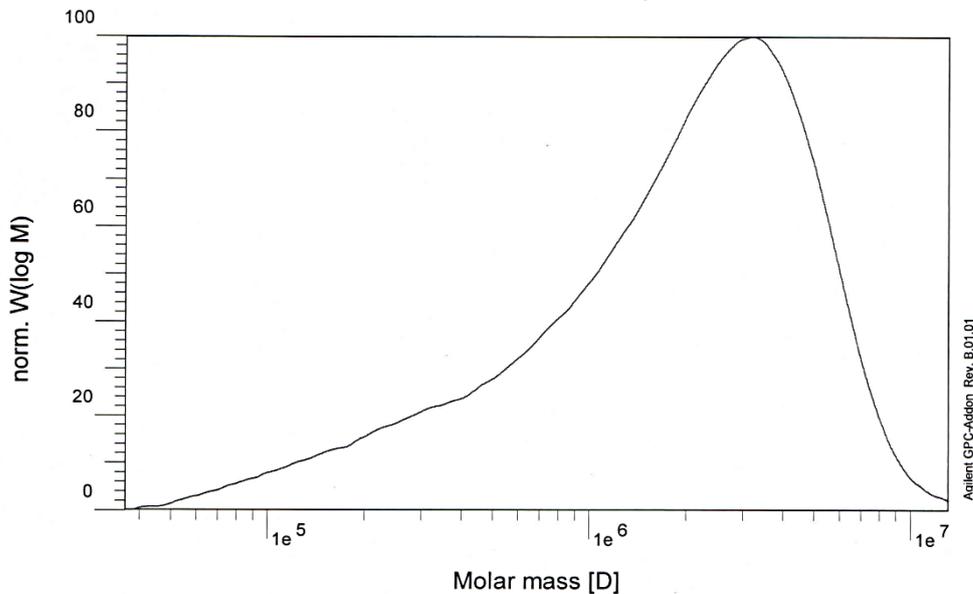
Mn :	3.7765e6	g/mol
Mw :	5.7082e6	g/mol
Mz :	7.4149e6	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.5115e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	5.1350e0	ml
Mp :	6.4630e6	g/mol
A :	2.9540e2	ml*V
10% :	1.9184e6	g/mol
30% :	3.7077e6	g/mol
50% :	5.3359e6	g/mol
70% :	7.1167e6	g/mol
90% :	9.9420e6	g/mol

Data File : C:\CHEM32\1\DATA\JAN2014\X20140116-ATP-SAMPLE-REV60MKL 2014-01-16 15-32-03\ATP-SAMLE000001.D
Print Date : Thursday 01/16/14 17:10:37 **Sign :**

Рисунок В.5 – Кривая молекулярно-массового распределения полигексена sample-1, полученного при $T = 298$ К

Sample : sample-2
Injection Date : 16-Jan-14, 16:35:22
Calibration File : C:\Chem32\GPC\calib\X20131226-ps-calib.CAL
Calibration Date : Thursday 12/26/13 15:51:06
Baseline from : 4.855 min
Integration from : 4.855 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Eluent : THF
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLgelMixedB
Detector 1 : ELS1A, Signal Voltage
Detector 2 : DAD A, Sig=254,4 Ref=360,100
Operator : kea

Baseline to : 7.002 min
Integration to : 7.002 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 60.000 ul
Temperature : 59.990 C
Delay volume : 0.000 ml
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.100 sec



ELS1A

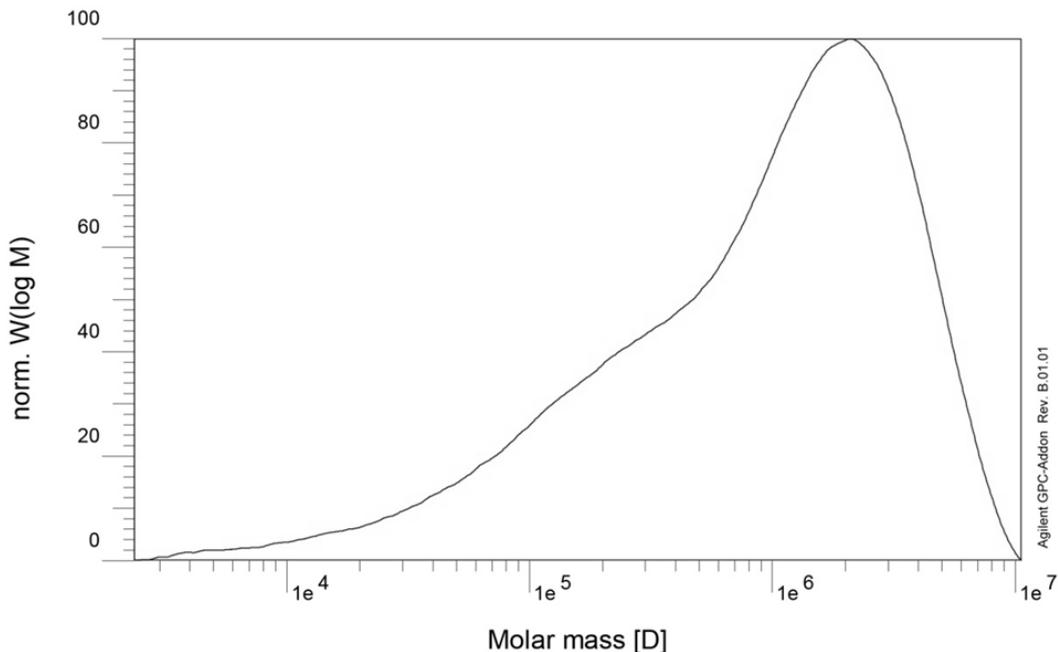
Mn :	7.4588e5	g/mol
Mw :	2.5186e6	g/mol
Mz :	4.2136e6	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	3.3766e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	5.4100e0	ml
Mp :	3.1214e6	g/mol
A :	3.1884e2	ml*V
10% :	3.1106e5	g/mol
30% :	1.1005e6	g/mol
50% :	2.0700e6	g/mol
70% :	3.2546e6	g/mol
90% :	5.3070e6	g/mol

Data File : C:\CHEM32\1\DATA\JAN2014\X20140116-ATP-SAMPLE-REV60MKL 2014-01-16 15-32-03\ATP-SAMLE000005.D
Print Date : Thursday 01/16/14 17:28:42 **Sign :**

Рисунок В.6 – Кривая молекулярно-массового распределения полигексена sample-2, полученного при $T = 298 \text{ K}$

Sample : HK-RSS-1
Injection Date : 07-Dec-12, 11:24:04
Calibration File : C:\Chem32\GPC\calib\2012\04122012\041212_PS_calib.CAL
Calibration Date : Monday 12/10/12 09:58:00
Baseline from : 11.084 min
Mass Distr. from : 11.171 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Det. Int. Standard : RID1 A, Refractive Index Signal
Int.stand.-cal.: 21.695 ml
Eluent : THF
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLmixedgel_B
Column 2 : PLmixedgel_B
Detector 2 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : dua

Baseline to : 17.675 min
Mass Distr. to : 17.812 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Int.stand.-sam.: 21.528 ml
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 30.000 ul
Temperature : 25.000 C
Temperature : 25.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.400 sec

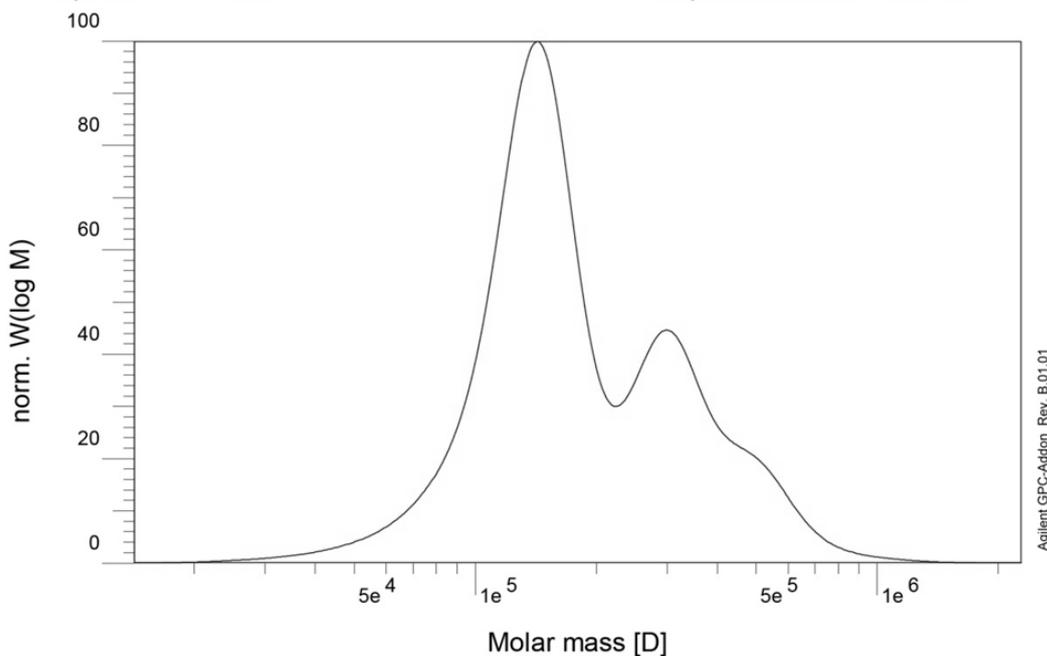
**rid1A**

Mn :	1.7860e5	g/mol
Mw :	1.6473e6	g/mol
Mz :	3.3441e6	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	9.2232e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	1.2487e1	ml
Mp :	2.0796e6	g/mol
A :	1.0369e3	ml*V
10% :	9.8068e4	g/mol
30% :	4.5251e5	g/mol
50% :	1.1276e6	g/mol
70% :	2.0942e6	g/mol
90% :	4.0021e6	g/mol

Data File : C:\CHEM32\1\DATA\DEC2012\X20121207-SKI 2012-12-07 10-29-40\003-0301.D
Print Date : Monday 12/10/12 10:01:18 **Sign :**

Рисунок В.7 – Кривая молекулярно-массового распределения полигексена RSS-1, полученного при $T = 298\text{ K}$

Sample : ns-116
Injection Date : 26-Jun-12, 17:53:41
Calibration File : C:\Chem32\GPC\calib\2012\270412\270412_BT-ST_calib.CAL
Calibration Date : Wednesday 06/27/12 13:21:58
Baseline from : 12.022 min
Integration from: 12.007 min
MHK - A (Cal.): 6.930000E-1
Det. Int. Standard : RID1 A, Refractive Index Signal
Int.stand.-cal.: 21.695 ml
Eluent : THF
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLmixedgel_B
Detector 2 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : kea
Baseline to : 16.020 min
Integration to : 16.000 min
MHK - K (Cal.): 4.100000E-4 ml/g
Int.stand.-sam.: 21.722 ml
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 30.000 μ l
Temperature : 25.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.400 sec

**rid1A**

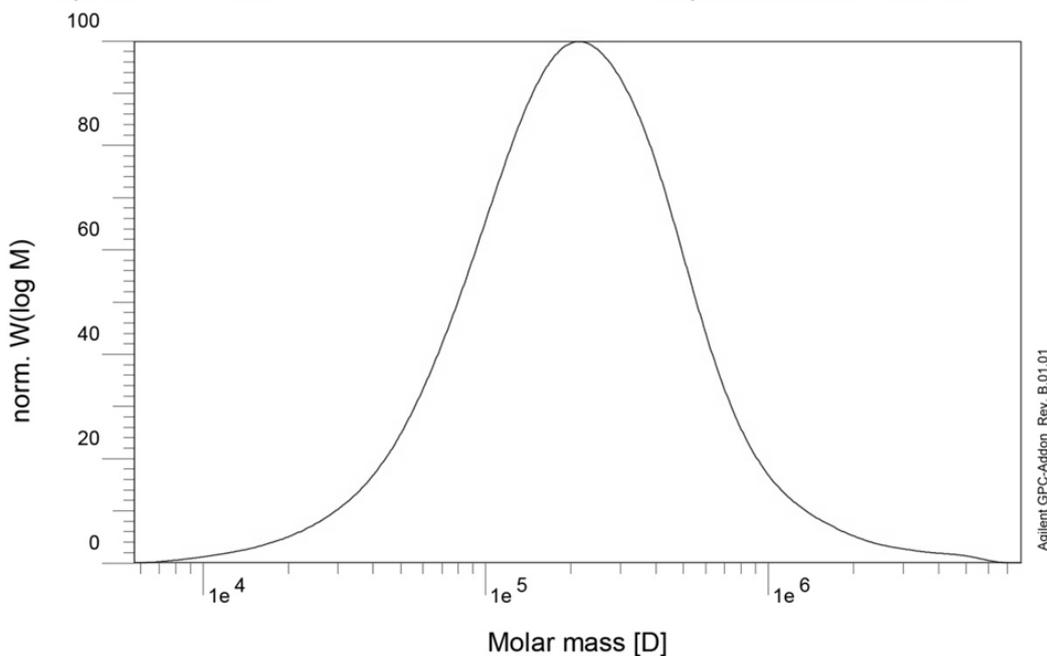
Mn :	1.5283e5	g/mol
Mw :	2.1875e5	g/mol
Mz :	3.2533e5	g/mol
Mv :	2.0618e5	g/mol
D :	1.4314e0	
[n] :	1.9749e0	ml/g
Vp :	1.4202e1	ml
Mp :	1.4306e5	g/mol
A :	9.1810e3	ml*V
10%	9.5258e4	g/mol
30%	1.3141e5	g/mol
50%	1.6116e5	g/mol
70%	2.4661e5	g/mol
90%	4.1797e5	g/mol

Data File : C:\CHEM32\1\DATA\JUNE2012\X20120626-DSSKM 2012-06-26 14-41-15\012-0701.D
Print Date : Wednesday 06/27/12 13:22:24 **Sign :**

Рисунок В.8 – Кривая молекулярно-массового распределения сополимер бутадиена и стирола NS-116, полученного при $T = 298$ К

Sample : sb-24
Injection Date : 26-Jun-12, 18:25:41
Calibration File : C:\Chem32\GPC\calib\2012\270412\270412_PBT_calib.CAL
Calibration Date : Wednesday 06/27/12 13:22:34
Baseline from : 10.938 min
Integration from: 10.935 min
MHK - A (Cal.): 6.930000E-1
Det. Int. Standard : RID1 A, Refractive Index Signal
Int.stand.-cal.: 21.695 ml
Eluent : THF
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLmixedgel_B
Detector 2 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : kea

Baseline to : 16.670 min
Integration to : 16.665 min
MHK - K (Cal.): 4.570000E-4 ml/g
Int.stand.-sam.: 21.701 ml
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 30.000 μ l
Temperature : 24.990 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.400 sec



rid1A

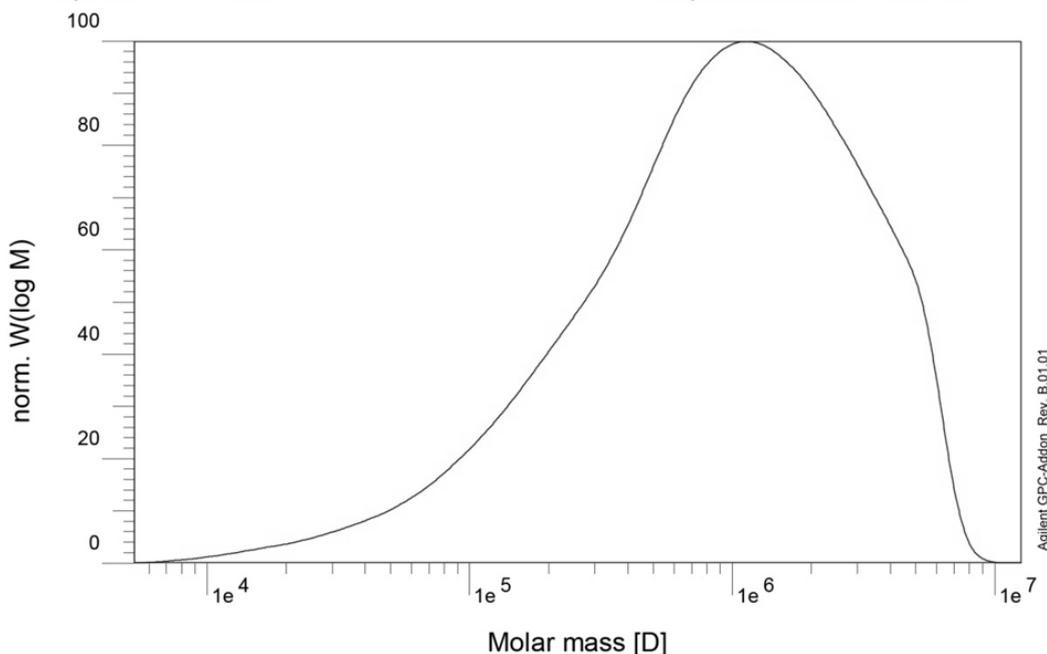
Mn :	1.3132e5	g/mol
Mw :	3.2841e5	g/mol
Mz :	9.4545e5	g/mol
Mv :	2.8325e5	g/mol
D :	2.5009e0	
[n] :	2.7433e0	ml/g
Vp :	1.3842e1	ml
Mp :	2.1306e5	g/mol
A :	8.7202e3	ml*V
10% :	6.4593e4	g/mol
30% :	1.3236e5	g/mol
50% :	2.0960e5	g/mol
70% :	3.2909e5	g/mol
90% :	6.3922e5	g/mol

Data File : C:\CHEM32\1\DATA\JUNE2012\X20120626-DSSKM 2012-06-26 14-41-15\013-0801.D
Print Date : Wednesday 06/27/12 13:23:01 **Sign :**

Рисунок В.9 – Кривая молекулярно-массового распределения полибутадиена sb-24, полученного при $T = 298$ К

Sample : ski-3s
Injection Date : 26-Jun-12, 18:57:43
Calibration File : C:\Chem32\GPC\calib\2012\270412\270412_PIS_calib.CAL
Calibration Date : Wednesday 06/27/12 13:23:12
Baseline from : 10.673 min
Integration from: 10.670 min
MHK - A (Cal.): 7.350000E-1
Det. Int. Standard : RID1 A, Refractive Index Signal
Int.stand.-cal.: 21.695 ml
Eluent : THF
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLmixedgel_B
Detector 2 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : kea

Baseline to : 17.009 min
Integration to : 17.004 min
MHK - K (Cal.): 1.770000E-4 ml/g
Int.stand.-sam.: 21.701 ml
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 30.000 ul
Temperature : 25.000 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.400 sec

**rid1A**

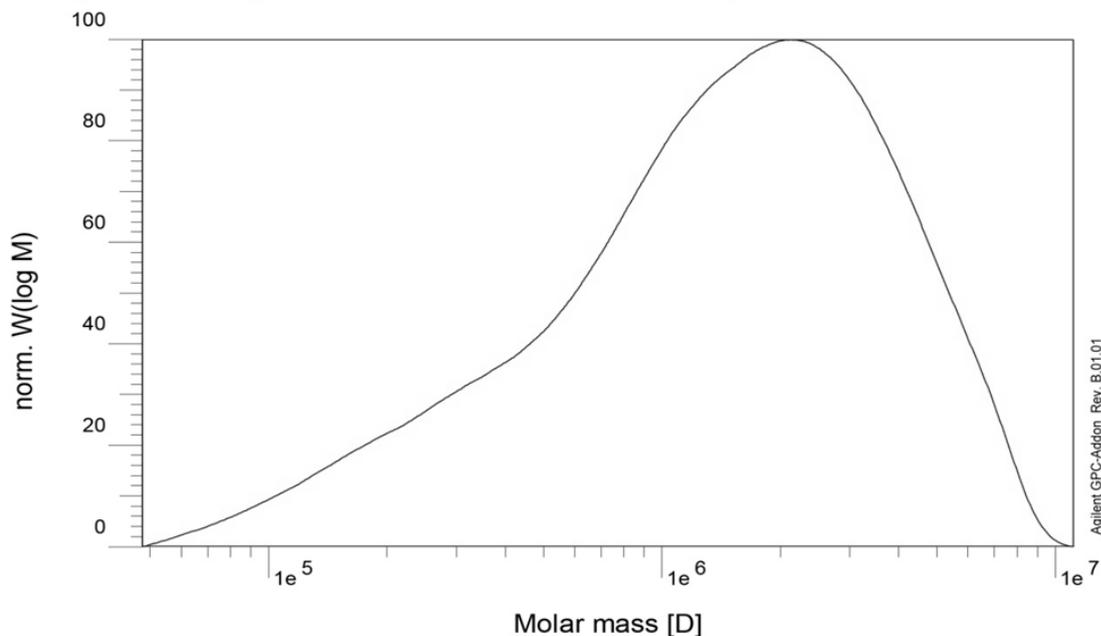
Mn :	3.1373e5	g/mol
Mw :	1.5122e6	g/mol
Mz :	3.0405e6	g/mol
Mv :	1.3330e6	g/mol
D :	4.8200e0	
[n] :	5.6199e0	ml/g
Vp :	1.2726e1	ml
Mp :	1.0887e6	g/mol
A :	6.0615e3	ml*V
10% :	1.5262e5	g/mol
30% :	4.9431e5	g/mol
50% :	9.7083e5	g/mol
70% :	1.7991e6	g/mol
90% :	3.7974e6	g/mol

Data File : C:\CHEM32\1\DATA\JUNE2012\X20120626-DSSKM 2012-06-26 14-41-15\014-0901.D
Print Date : Wednesday 06/27/12 13:23:54 **Sign :**

Рисунок В.10 – Кривая молекулярно-массового распределения синтетического каучука SKI-3S, полученного при $T = 298 \text{ K}$

Sample : SVR-3L-1
Injection Date : 04-Mar-13, 19:29:58
Calibration File : C:\Chem32\GPC\calib\2013\290113_PLB_PLB\290113_ps_calib_PL.CAL
Calibration Date : Tuesday 05.03.13 09:35:30
Baseline from : 10.448 min
Integration from : 10.447 min
MHK - A (Cal.): 0.000000E+0
Det. Int. Standard : RID1 A, Refractive Index Signal
Int.stand.-cal.: 21.138 ml
Eluent : THF
Concentration : 1.000 g/l
Column 1 : PLelMicedB
Column 2 : PLgelMixedC
Detector 2 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : gia

Baseline to : 14.816 min
Integration to : 14.815 min
MHK - K (Cal.): 1.000000E+0 ml/g
Int.stand.-sam.: 21.139 ml
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 30.000 ul
Temperature : 30.010 C
Temperature : 30.010 C
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.400 sec

**rid1A**

Mn :	7.2202e5	g/mol
Mw :	2.0379e6	g/mol
Mz :	3.5226e6	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	2.8224e0	
[n]:	0.000000	ml/g
Vp :	1.1613e1	ml
Mp :	2.3029e6	g/mol
A :	1.7995e3	ml ² V
10%	2.9616e5	g/mol
30%	8.6328e5	g/mol
50%	1.5413e6	g/mol
70%	2.5314e6	g/mol
90%	4.5364e6	g/mol

Data File : C:\CHEM32\1\DATA\MAR2013\X20130304-SSBR-SVR 2013-03-04 10-53-58\024-2001.D
Print Date : Tuesday 05.03.13 09:36:32 **Sign :**

Рисунок В.11 – Кривая молекулярно-массового распределения натурального каучука SVR-3L, полученного при $T = 298\text{ K}$

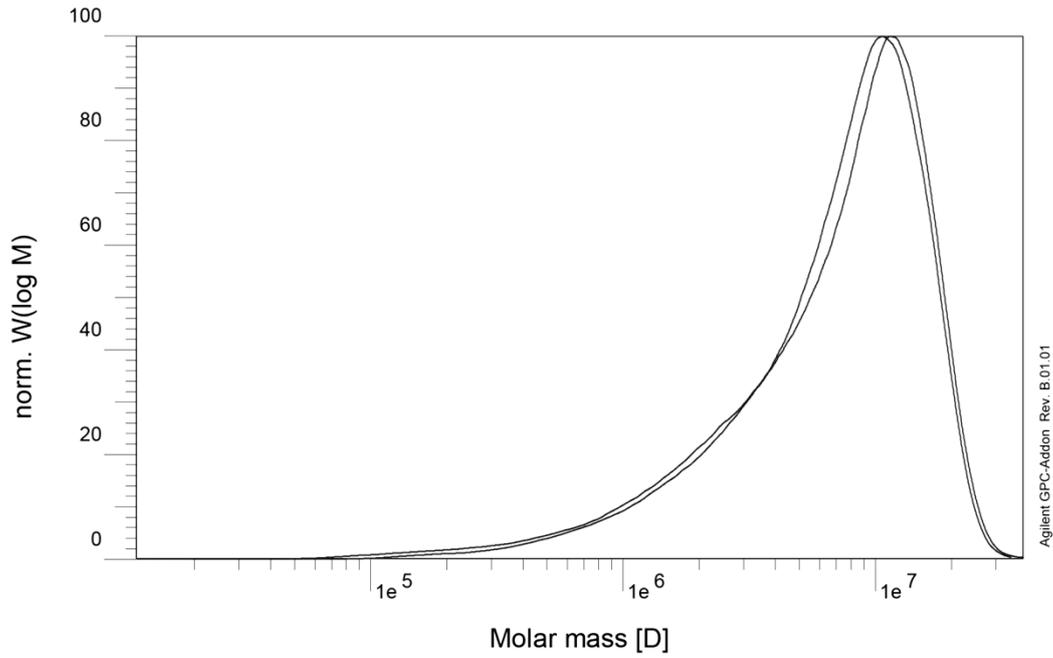


Рисунок В.12 – Кривые молекулярно-массового распределения образцов полигесана марки НИОСТ №1 (1) и НИОСТ №1, после воздействия напряжения сдвига $\tau_w = 10$ Па: (2).

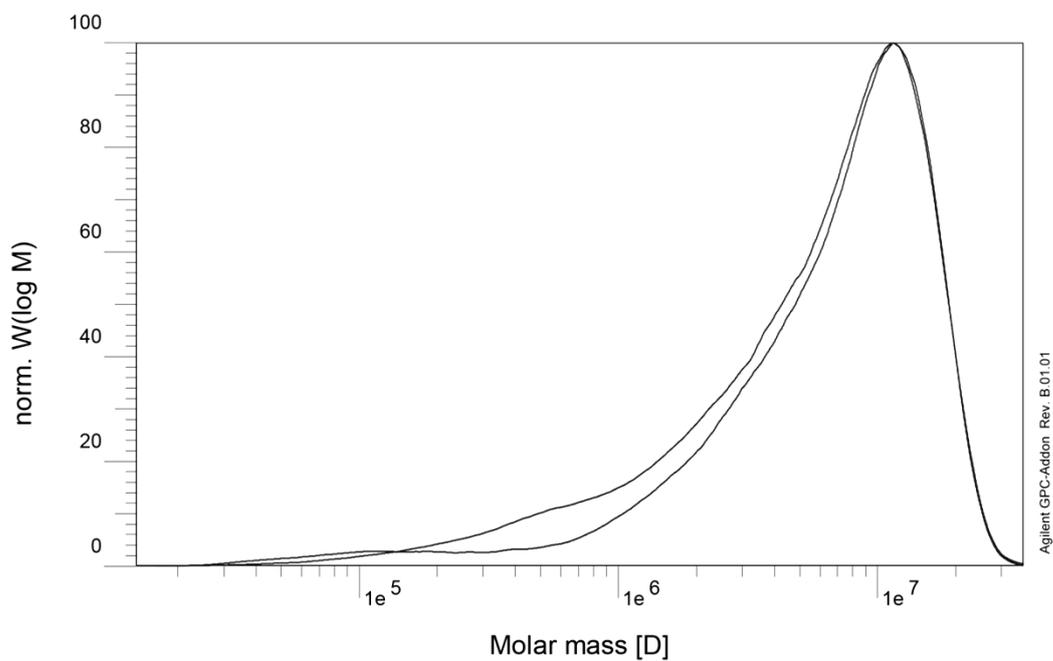


Рисунок В.13 – Кривые молекулярно-массового распределения образцов полигесана марки НИОСТ №3 (1) и НИОСТ №3, после воздействия напряжения сдвига $\tau_w = 10$ Па: (2).