

На правах рукописи

ЧИЧКАНОВ СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ



**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИНТЕНСИФИКАЦИИ МАССОПЕРЕНОСА ЖИДКОСТЕЙ
С ПРИСАДКАМИ ИЗ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА**

02.00.11 – коллоидная химия и физико-химическая механика

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань 2005

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Мягченков Виталий Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Коробков Александр Михайлович
кандидат химических наук,
ст. н. сотр. Бикчантаева Нина Васильевна

Ведущая организация: Саратовский государственный университет

Защита состоится «17» ноября 2005 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.05 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан « 4 » 10 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.В. Потапова

2006-4
18589

2193261

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Для многих отраслей промышленности весьма актуальными остаются проблемы снижения энергозатрат и оптимизации процессов скоростной транспортировки жидкостей по трубопроводам. В настоящее время используется ряд подходов к решению этих проблем, но, несомненно, один из наиболее перспективных и оригинальных из них связан с введением в систему небольших добавок высокомолекулярных соединений. Следствием введения полимерной добавки является снижение гидравлического сопротивления турбулентного потока, что приводит к увеличению расхода жидкости при постоянном давлении. Это явление получило название эффекта Томса (ЭТ) по имени учёного, который первым взялся за его систематическое изучение. ЭТ проявляется как в водных, так и в органических средах. Он нашёл широкое применение в самых разных областях промышленности, в частности, при быстрой транспортировке по трубопроводам нефти, нефтепродуктов, водных эмульсий и суспензий, для увеличения скорости быстродвижущихся надводных и подводных объектов, в сельском хозяйстве и в медицине, при тушении сильных пожаров и др.

Несмотря на активное использование эффекта Томса в промышленности число работ, посвящённых систематическому изучению этого явления на количественном уровне явно недостаточно для глубокого понимания его механизма и отыскания дополнительных «рычагов» управления процессами турбулентного течения жидкостей. Подавляющее большинство теоретических и экспериментальных работ, посвящённых изучению ЭТ, проведено в водных средах, гораздо менее исследованы системы, в которых дисперсионной средой являлись эмульсии, суспензии, органические растворители. Между тем на практике (особенно в нефтепромысловом деле) всё чаще приходится иметь дело с более сложными многофазными и многокомпонентными системами, такими как прямые и обратные нефтяные эмульсии. Сложный характер дисперсной фазы и дисперсионной среды в этих системах вносит дополнительно осложняющие факторы, учёт которых необходим для успешного внедрения и эксплуатации технологий, связанных с оптимизацией процессов скоростной транспортировки жидкостей (в том числе и с целевыми продуктами в виде эмульсий и суспензий) в присутствии полимерных присадок.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы являлось изучение на количественном уровне основных закономерностей процесса массопереноса в турбулентных потоках жидкостей с целью отыскания действенных путей ускорения транспортировки их в присутствии различных водорастворимых полимерных присадок. Для успешного достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1) создать экспериментальную установку и разработать удобные методики проведения экспериментов по изучению на количественном уровне закономерностей эффекта Томса;

2) с использованием таких количественных характеристик турбулентных потоков, как величины ЭТ и приведённого ЭТ, оценить влияние химической природы, концентрации, молекулярной массы, состава, а также полидисперсности по молекулярной массе и по составу полимерных присадок, характеристик дисперсионной среды (ионной силы, природы электролита, содержание активных компонентов) и геометрических параметров ограничительного контура на результирующий макроскопический эффект Томса;

3) изучить эффективность бинарных композиций типа полимер-полимер, полимер-электролит и полимер-ПАВ в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление турбулентных водных потоков и выявить в таких системах условия возникновения эффектов синергизма и антагонизма;

4) изучить влияние химической природы, концентрации, молекулярных характеристик (со)полимеров и свойств органической фазы на величину ЭТ и оценить потенциальную возможность применения водорастворимых полимерных присадок при транспортировке прямых эмульсий нефти.

Научная новизна и значимость работы. На количественном уровне проведены систематические исследования по выявлению основных закономерностей ЭТ в водных средах и для прямых эмульсий нефти. Установлено, что величина эффекта зависит не только от молекулярной массы и химического состава, но и от полидисперсности по молекулярной массе и по составу, причём эти зависимости носят сложный, экстремальный характер. Проведена оценка влияния ионной силы и природы электролита на величину ЭТ для различных по химической природе (со)полимеров акриламида. Установлено, что характер этих зависимостей для анионных и катионных сополимеров акриламида (АА) существенно различен. Изучена эффективность бинарных композиций (со)полимер-(со)полимер, (со)полимер-ПАВ и (со)полимер-электролит в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление турбулентных водных и водно-солевых потоков. Выявлены основные причины возникновения в таких системах эффектов синергизма и антагонизма, что способствует реализации научно-обоснованного подбора полимерных компонентов для снижения гидравлического сопротивления турбулентных потоков в реальных дисперсных системах.

Для различных по составу прямых эмульсий нефти впервые на количественном уровне проведена оценка влияния химической природы, концентрации и молекулярных параметров полимерных присадок, ионной силы, а также вязкости и размеров частиц дисперсной фазы (нефти) на величину эффекта Томса.

Практическая значимость работы. Проведены систематические исследования по оценке влияния различных факторов на величину ЭТ в водных средах и

для прямых нефтяных эмульсий. При выборе полимерной присадки для снижения гидравлического сопротивления турбулентных потоков реальных жидкостей необходимо руководствоваться не только значениями молекулярной массы и состава, но учитывать и полидисперсность образцов по молекулярной массе и по составу, так как влияние их на величину эффекта в ряде случаев довольно существенно. Анализ эффективности бинарных композиций типа (со)полимер-(со)полимер, (со)полимер-ПАВ и (со)полимер-электролит позволил установить условия возникновения эффектов синергизма и антагонизма действия отдельных компонентов смеси. Изученные закономерности ЭТ в прямых эмульсиях нефти в присутствии (со)полимеров акриламида позволяют рекомендовать их в качестве потенциально перспективных присадок для снижения гидравлического сопротивления турбулентных потоков нефтяных эмульсий.

Личное участие автора. Диссертант принимал активное участие в создании экспериментальных установок, разработке методик, постановке и выполнению экспериментов по изучению эффекта Томса (а также всех сопутствующих экспериментов), обработке экспериментальных данных и обсуждении полученных результатов, а также в подготовке материалов и текстов печатных публикаций.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: Всерос. симп. ХИФПИ-02, г. Хабаровск, 2002 г.; -междун. конф. «Азиатско-Тихоокеанский регион в глобальной политике, экономике и культуре XXI в.», г. Хабаровск, 2002 г.; -междун. конф. по ВМС, КГТУ, г. Казань – 2003, 2005 гг.; Всерос. конф. «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», г. Саратов, 2003 г.; -междун. конф. «Oil Recovery 2003», г. Москва, 2003 г.; -Европ. Симп. «Повышение нефтеотдачи пластов», г. Казань, 2003 г. Результаты работы докладывались и обсуждались на отчётных научно-технических конференциях КГТУ в 2004-2005 гг.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 научных статей, издано 6 тезисов докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 163 страницах машинописного текста и состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, данные экспериментов и их обсуждение, экспериментальная часть), выводов, списка литературы из 156 наименований. Работа содержит 8 таблиц и 60 рисунков. Работа выполнена в рамках Государственной программы развития науки и техники Республики Татарстан «Химия и химическая технология», постановление № 212 от 14.04.94.

Объекты и методы исследования. В работе в качестве базисных использовались образцы водорастворимых (со)полимеров акриламида, полиоксидилен (ПОЭ) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (НКМЦ) как промышленного производства, так и синтезированные лабораторным путём, а также (со)полимеры акриламида, полученные методами щелочного гидролиза и ультра-

звуковой и химической деструкции. В качестве модифицирующих добавок и для стабилизации прямых эмульсий нефти применялись различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Критическая концентрация мицеллообразования растворов ПАВ определялась методом сталагмометрии. Изучение ЭТ проводили в лабораторных условиях как в водных средах (на дистиллированной воде), так и в более сложных модельных системах – прямых эмульсиях нефти. Величину ЭТ оценивали по разнице массовых расходов жидкости, прошедшей через капилляр с добавками полимера и без него на созданных нами экспериментальных установках. Определение оптической плотности растворов бинарных смесей полимер-полимер и полимер-ПАВ осуществляли фотоколориметрическим методом. Разделение нефтяных эмульсий для определения величины адсорбции полимера на частицах дисперсной фазы проводили методом центрифугирования с последующей экстракцией остаточной нефти органическим растворителем. Размеры частиц дисперсной фазы в эмульсиях оценивали по данным оптической микроскопии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Эффект Томса в водных средах. ЭТ изучался на модифицированном турбулентном реометре, схема которого приведена на рис. 1.

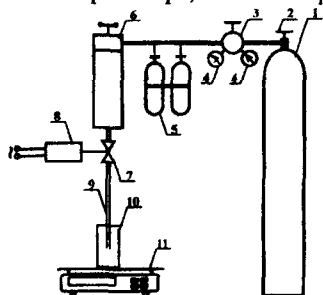


Рис. 1 – Схема модифицированного турбулентного реометра.

1 – баллон с азотом; 2 – вентиль, 3 – редуктор; 4 – манометры, 5 – ресиверы, 6 – стальной резервуар с исследуемой жидкостью, 7 – автоматический клапан, 8 – электропривод клапана, 9 – капилляр, 10 – стакан-приёмник, 11 – электронные весы

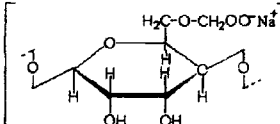
Эксперимент состоял в следующем. В стальной толстостенный резервуар 6 ёмкостью 350 см³ заливали 320 см³ исследуемой жидкости. Посредством газового баллона 1 с помощью редуктора 3 в ресиверах 5 создавали избыточное давление, контролируемое манометром 4. В заданный момент времени включался электропривод клапана 8, который в свою очередь открывал клапан 7. Жидкость через капилляр 9 под давлением перетекала из резервуара 6 в приёмник 10. Через определённое время клапан автоматически закрывался. Количество вытекшей за это время из резервуара 6 жидкости фиксировали с помощью одноплечных автоматических электронных весов (фирма A&D, Япония). В качестве количественных характеристик величины эффекта Томса служили

безразмерный параметр Т:

$$T = \frac{m - m_0}{m_0},$$

а также приведённый эффект Томса: $\gamma = T/C$. Здесь m_0 и m -- массы прошедших через капилляр за определённое время экспозиции, соответственно, воды (прямой эмульсии нефти) и раствора полимера с концентрацией C . В экспериментах использовали различные по природе водорастворимые (со)полимеры акриламида, ПОЭ и НКМЦ, основные характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 Основные характеристики использованных (со)полимеров

№	Название	Химическая формула	Обозначение	$M \cdot 10^{-6}$	α , % мол
1	Полиакриламид	$\begin{array}{c} \text{--}(\text{CH}_2\text{--}\text{CH})_n\text{--} \\ \\ \text{O}=\text{C}\text{--}\text{NH}_2 \end{array}$	H ₁	7,4	1,5
2			H ₂	4,5	0
3	Статистические анионные сополимеры акриламида с акрилатом натрия	$\begin{array}{c} \text{--}(\text{CH}_2\text{--}\text{CH})_{n_1}\text{--}(\text{CH}_2\text{--}\text{CH})_{n_2}\text{--} \\ \qquad \qquad \\ \text{CONH}_2 \quad \text{O}=\text{C}\text{--}\text{O}^- \text{Na}^+ \end{array}$	A ₁	5,4	17,4
4			A ₂	10,8	21,5
5			A ₃	8,0	7,0
6	Катионный сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{--}(\text{CH}_2\text{--}\text{CH})_{n_1}\text{--}(\text{CH}_2\text{--}\text{C})_{n_2}\text{--} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CONH}_2 \quad \text{O}=\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}_2\text{H}_4\text{--}\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}^- \end{array}$	K	2,3	16,3
7	Полиоксизтилен	$\text{--}(\text{CH}_2\text{--}\text{CH}_2\text{--}\text{O})_n\text{--}$	ПОЭ	2,2	0
8	Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы		НКМЦ	0,14	100

* Здесь α -- содержание ионогенных звеньев в сополимерах

Обсуждение результатов начнём с анализа концентрационных зависимостей величины ЭТ для различных по природе (со)полимерных присадок (рис. 2). По этим данным отчётливо прослеживается зависимость величины ЭТ от природы (со)полимеров. Наиболее высокие значения параметра T характерны для (со)полимеров акриламида (1-3), относящихся к категории гибкоцепных полимеров. Несколько более низкие показатели по величине ЭТ у полужёсткоцепного ПОЭ (4), а у НКМЦ (5) (относящейся к разряду жёсткоцепных полимеров) они существенно меньше по величине и слабо зависят от C . Снижению эффективности НКМЦ в качестве гасителя «турбулентности» потока дополнительно способствовали и более низкие показатели по величине молекулярной массы.

Влияние молекулярной массы M и полидисперсности по M полимерных присадок изучали на примере неионогенных и катионных (со)полимеров акриламида. Образцы (со)полимеров с различными значениями M в случае катионных (K) сополимеров получали методом химической деструкции, а в случае неионогенного ПАА -- методом ультразвуковой деструкции (УЗД). Для иллюстрации динамики процесса УЗД на рис. 3 приведены концентрационные зависимости чисел вязкости для образцов сополимера H₂ с различными значениями M ,

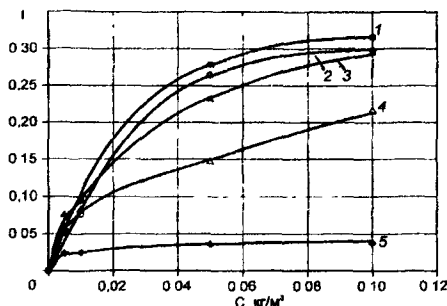


Рис. 2 — Зависимость величины эффекта Томса от концентрации водорастворимых (со)полимеров H_1 (1), K (2), A_1 (3), $ПОЭ$ (4), $НКМЦ$ (5)

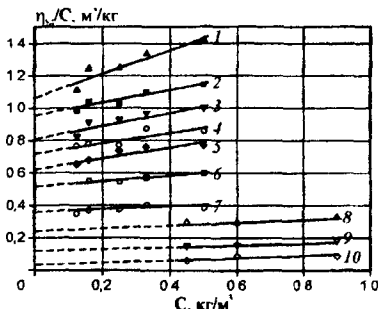


Рис. 3 — Концентрационная зависимость чисел вязкости (ρ -ль — 0,5 Н NaCl) для образцов неионогенного ПАА, полученных методом УЗД $M \cdot 10^{-6}$: 4,54 (1), 3,87 (2), 3,2 (3), 2,77 (4), 1,77 (5), 1,08 (6), 0,8 (7), 0,33 (8), 0,088 (9).

полученных на разных стадиях процесса деструкции (при варьировании времени экспозиции).

Наблюдаемый в эксперименте характер зависимости $T=f(M)$ (на примере образцов неионогенного полиакриламида), а именно, рост величины ЭТ с увеличением M (рис. 4), находит достаточно простое объяснение. С ростом M происходит увеличение эффективных размеров макромолекулярных клубков (что подтверждено данными вискозиметрического анализа), а значит, возрастает эффективность их в актах гашения волн турбулентности. Для изучения влияния на величину ЭТ полидисперсности по молекулярной массе из образцов неионогенного полиакриламида с различными M готовили композиции с фиксированными значениями M и с заведомо различной полидисперсностью по M . В качестве количественного критерия оценки полидисперсности по M использовали параметр, аналогичный параметру Шульца F :

$$F = \sum_{i=1}^k \omega_i M_i \cdot \sum_{i=1}^k \frac{\omega_i}{M_i} - 1, \text{ где } \omega_i - \text{массовая}$$

доля i -го компонента смеси с $M=M_i$, а k — общее число использованных в композиции реперных образцов сополимеров. Условие нормировки для всех композиций $\sum_{i=1}^k \omega_i = 1$. Как видно из

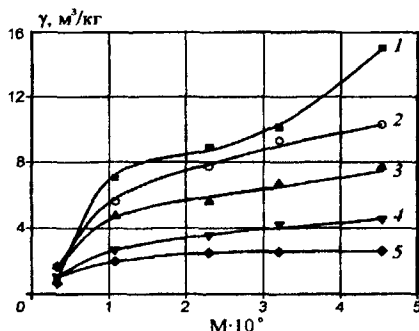


Рис. 4 — Зависимость величины приведенного эффекта Томса γ от молекулярной массы M образца H_2 C , $кг/м^3$ 0,01 (1); 0,02 (2), 0,04 (3), 0,06 (4), 0,1 (5).

рис. 5 величины приведенного ЭТ γ зависят от F для всех изученных концен-

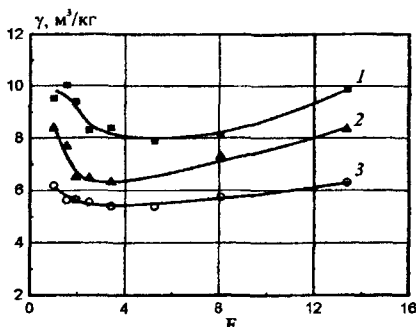


Рис. 5 - Зависимость величины эффекта Томса T от значений параметра Шульца F для композиций неионогенных образцов полиакриламида (H) с $M = 2,3 \cdot 10^6$ для концентраций полимера C , $кг/м^3$. 0,01 (1); 0,02 (2); 0,04 (3).

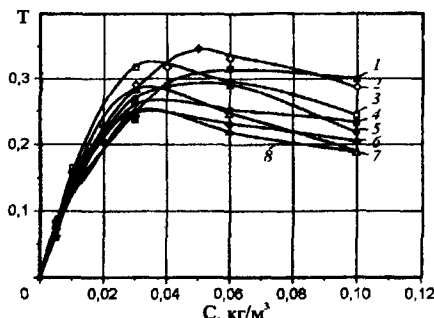


Рис. 6 - Зависимость величины параметра T от концентрации анионных сополимеров акриламида с α , % мол.: 1,50 (1), 10,33 (4), 22,20 (8), 36,20 (7), 41,02 (6), 47,93 (3), 63,70 (5) и реперного образца A_2 (с $\alpha = 21,5$ % мол и $M = 10,8 \cdot 10^6$) (2)

траций полимеров, при этом максимальные значения γ характерны для наиболее высоких и наиболее низких значений параметра F . Наличие экстремума (минимума) на зависимости $T=f(F)$ однозначно свидетельствует о нарушении принципа аддитивности вклада отдельных фракций полимеров с различными значениями M в результирующий эффект Томса. Аналогичный (с минимумом) вид зависимости $T=f(F)$ был зафиксирован и для образцов катионного сополимера АА.

При анализе влияния характеристик полимерных присадок на величину ЭТ помимо молекулярной массы и полидисперсности по молекулярной массе следует учитывать и влияние состава α и полидисперсности по α у сополимерных присадок. По данным рис. 6 отметим сложный, неоднозначный вид зависимости $T=f(\alpha)$ для изученных анионных сополимеров АА при фиксированных значениях C , что однозначно свидетельствует о необходимости учёта неоднородности по составу у присадок из сополимеров на результирующий ЭТ. Особо следует отметить, что условия получения анионных сополимеров АА (гидролиз полиакриламида в мягких условиях) в экспериментах по оценке влияния на параметры T и γ состава и полидисперсности по составу сополимеров позволили избежать осложнений, связанных с непостоянством у анализируемых образцов показателей по M и полидисперсности по M .

В качестве потенциально возможного пути повышения эффективности полимерных присадок в качестве «гасителей» турбулентности водных потоков нами были изучены различные полимерные композиции. Для проведения экспериментов из базисных образцов (со)полимеров готовили бинарные композиции с различным соотношением компонентов. Для каждой смеси (со)полимеров в предположении аддитивности вклада компонентов в результирующий эффект для фиксированных концентраций полимерной присадки находили расчётные значения величины ЭТ ($T_{расч}$). Эксперименты проводились с большим количеством

бинарных композиций из различных сочетаний (со)полимеров A_1 , К, H_1 , ПОЭ, НКМЦ при варьировании соотношения компонентов в смеси. В ходе экспериментов выяснилось, что для бинарной композиции ПОЭ+ H_1 с соотношением компонентов 1:3 экспериментальные значения $T_{\text{эксп}} > T_{\text{расч}}$, что говорит о синергическом эффекте данной смеси, т.е. её компоненты усиливают действие друг друга. В случае композиции A_1 +К нами был отмечен сильно выраженный эффект антагонизма действия компонентов смеси, поскольку $T_{\text{эксп}} \ll T_{\text{расч}}$, и сильное различие между значениями $T_{\text{эксп}}$ и $T_{\text{расч}}$ логично связать с образованием интерполимерного комплекса между макроанионом А и макрокатионом К. Образование интерполимерного комплекса между макроионами А и К подтверждено данными оптической микроскопии и вискозиметрического анализа. Образование полимерных комплексов сопровождалось уменьшением размеров макромолекул и, как следствие этого, происходило резкое уменьшение значений $T_{\text{эксп}}$.

К числу наиболее важных активных параметров дисперсионной среды, оказывающих существенное влияние на ЭТ, следует отнести величину ионной силы раствора J . Для более наглядной иллюстрации влияния ионной силы на величину ЭТ использовали параметр θ :

$$\theta = \frac{\gamma(J)}{\gamma(J=0)} - 1$$

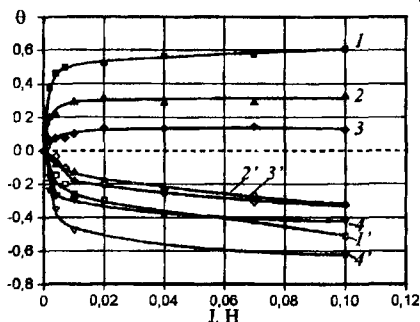


Рис 7 – Зависимость параметра θ от величины ионной силы J для сополимеров

1, 1' – А ($\alpha=36,2\%$), 2, 2' – А ($\alpha=63,7\%$),

3, 3' – А ($\alpha=47,9\%$), 4, 4' – К.

С, кг/м³ 0,1 (1, 2, 3, 4) и 0,03 (1', 2', 3', 4')

композиции сополимер- $NaCl$ при изменении концентрации сополимера А, а именно о проявлении эффекта синергизма ($\theta > 0$) для $C=0,01\%$ и эффекта антагонизма ($\theta < 0$) для $C=0,003\%$.

В этом случае увеличение параметра θ по мере роста J при условии $\theta > 0$ является надёжным доказательством синергизма действия активных компонентов – полимера и электролита, а уменьшение величины параметра θ с повышением J растворов при условии $\theta < 0$ свидетельствует об антагонизме действия активных компонентов в ЭТ.

Сильное различие в характере кривых на рис. 7 у анионных сополимеров АА для $C=0,01\%$ (кривые 1, 2, 3) и $C=0,003\%$ (кривые 1', 2', 3') наглядно свидетельствует об изменении функциональности компонентов бинарной

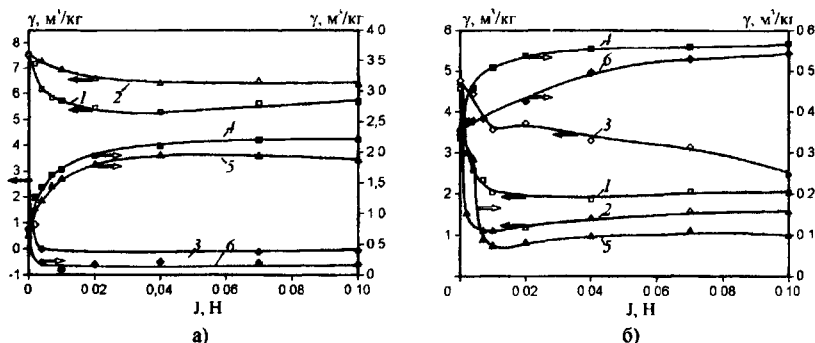


Рис 8 - Зависимость приведённого эффекта Томса γ от величины ионной силы раствора J для анионного (а) и катионного (б) сополимеров акриламида C , кг/м³ а) - 0,03 (1,2,3), 0,15 (4,5,6); б) - 0,03 (1,2,3), 0,5 (4,5,6) Электролиты NaCl (1,4), K₄[Fe(CN)₆] (2,5), FeCl₃ (3,6)

Иной характер зависимостей $\theta=f(J)$ у сополимера К (кривые 4, 4') – для $C=0,003\%$ и $C=0,01\%$ $\theta < 0$, а значит с увеличением J происходит снижение параметра θ , т. е. компоненты бинарной композиции сополимер К-NaCl «работают» лишь в одном режиме – в режиме антагонизма. Изменения функциональности (переход от антагонизма к синергизму) компонентов бинарной композиции сополимер А-NaCl при сравнительно небольших изменениях концентрации C от 0,003 % до 0,01 % свидетельствуют, прежде всего, о сложных, селективных процессах, происходящих с макроанионами в наиболее активной (в отношении ЭТ) пристеночной зоне турбулентного потока. Для удовлетворительного объяснения полученных экспериментальных данных необходимо, в частности, использовать концепцию о наличии оптимальной концентрации (C_{opt}) полимерной присадки в локальной пристеночной зоне потока.

Помимо ионной силы нами (на примере сополимеров А и К) было изучено влияние природы электролита на величину ЭТ в водно-солевых средах. С функцией поливалентных электролитов использовали калий железосинеродистый (K₄[Fe(CN)₆]) и хлорное железо (FeCl₃). По данным рис. 8 отметим резкое падение γ для образца К с увеличением концентрации электролита K₄[Fe(CN)₆] (рис. 8, б), а при увеличении концентрации FeCl₃ скачкообразное падение параметра γ у сополимера А (рис. 8, а). Характерное отличие для композиций А-FeCl₃ (по сравнению с системой А-NaCl на рис. 7) проявляется и в том, что резкое падение величины приведённого ЭТ имеет место для двух концентраций полимерной присадки – 0,003% и 0,01%. Первопричина наблюдаемых в эксперименте сильных антагонистических эффектов для указанных бинарных композиций ионногенный сополимер – поливалентный электролит вероятнее всего связана с протеканием локальных электростатических взаимодействий между заряженными участками макроанионов А (макрокатиона К) и поливалентными катионами Fe⁺³ (анионами [Fe(CN)₆]⁻⁴), которые приводят к резкому уменьшению среднеквадра

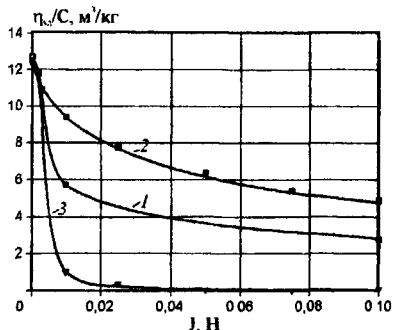


Рис 9 – Зависимость чисел вязкости η_{sp}/C анионного сополимера акриламида А₁ от величины ионной силы J Электролиты: NaCl (1), $K_4[Fe(CN)_6]$ (2), $FeCl_3$ (3). $C=0,03 \text{ кг/м}^3$

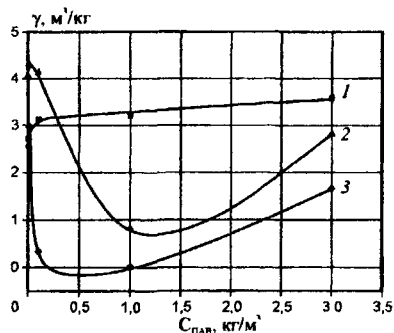


Рис 10 – Зависимость величины приведенного ЭТ от концентрации ПАВ для бинарных смесей. Н+Сурфаген (1), А+Катамин (2) и К+Сурфаген (3) Концентрация (со)полимеров $C=0,01\%$.

тичных размеров макромолекулярных клубков с последующей их глобулизацией. Последнее утверждение подтверждают данные вискозиметрического анализа для анионного сополимера акриламида (рис. 9). Отметим резкое снижение значений чисел вязкости при введении в раствор $FeCl_3$ – электролита с трёхвалентным катионом (Fe^{3+}), противоположным по знаку заряду макроаниону.

При практическом использовании эффекта Томса в промышленных процессах в подавляющем большинстве случаев дисперсионные среды представляют собой многокомпонентные системы, в которых отдельные ингредиенты могут оказывать существенное влияние на результирующий ЭТ. В частности, поверхностно-активные вещества (ПАВ) оказывают существенное влияние на основные физико-химические показатели жидкостей и конформационное состояние макромолекул, и уже по одной этой причине следует ожидать заметного влияния их и на величину ЭТ. Поэтому изучение влияния ПАВ на величину ЭТ в водных средах представляет как научный, так и практический интерес. В связи с этим нами была исследована эффективность различных полимерных присадок в присутствии анионного (Сурфаген), катионного (Катамин АБ) и неионогенного (Неонол АФ₉-10) ПАВ. При переходе к анализу влияния ПАВ на эффект Томса необходимо отметить, что сами ПАВ не являются совершенно инертными компонентами при турбулентном режиме течения воды - скорости прохождения через капилляр растворов ПАВ на несколько процентов могут превышать аналогичный показатель для воды. Однако эффективность ПАВ в ЭТ по сравнению с полимерными добавками типа (со)полимеров АА, ПОЭ на порядок ниже.

В ходе предварительных экспериментов были проанализированы реологические аспекты большого числа бинарных композиций на основе (со)полимеров АА и ПАВ при варьировании химической природы компонентов и их

соотношения. Наиболее интересные результаты этой серии экспериментов показаны на рис. 10. Видно, что эффективность полимерных добавок в существенной мере зависит от химической природы компонентов и концентрации ПАВ – для системы Н+Сурфаген (кривая 1) характерен слабо выраженный синергизм действия компонентов, для бинарных смесей К+Сурфаген и А+Катамин (кривые 2 и 3) характерен отчётливо выраженный антагонизм действия компонентов. Столь заметные различия в характере зависимостей на рис. 10 логично связать с влиянием ПАВ на конформационное состояние макромолекул полимерной присадки. С помощью методов вискозиметрии и колориметрии нами было доказано наличие сильных селективных взаимодействий ионогенных сополимера и ПАВ в случае бинарных композиций К+Сурфаген и А+Катамин. Эти взаимодействия вызывают не только уменьшение размеров макромолекулярных клубков, но и образование плотных ассоциатов глобулярной структуры, состоящих из макромолекул с иммобилизованными молекулами или мицеллами ПАВ.

К важнейшим параметрам, от которых зависит конечный результат при использовании полимеров в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление турбулентных потоков, следует отнести геометрию трубопроводов. Специальной серией экспериментов нами было показано, что величина эффекта Томса во многом определяется длиной (L) и диаметром (d) используемых капилляров, а именно с увеличением d и уменьшением L капилляра ЭТ снижался. Причина этого связана с тем, что на начальных участках капилляра струя жидкости подвергается сжатию, которое может достигать 20 % от диаметра капилляра. В месте сжатия струи и на определённом удалении от неё (порядка $(20 \div 50) \cdot d$) турбулентный поток характеризуется нестабильностью характеристик пристеночной зоны. При увеличении d и уменьшении L доля нестабильного участка капилляра возрастает, что и вызывает снижение эффективности полимерных присадок и величины ЭТ.

Эффект Томса в прямых эмульсиях нефти

Для нефтедобывающей отрасли промышленности весьма актуальны проблемы снижения энергозатрат при транспортировке не только чисто органических или чисто водных сред, но и более сложных систем, таких как прямые и обратные эмульсии нефти. Следует отметить, что нефтяные эмульсии имеют существенно более высокую вязкость по сравнению с водой и обезвоженной нефтью. Это вызывает большие осложнения (в частности, резкое увеличение энергозатрат) при высокоскоростной транспортировке эмульсий до места их разделения, поскольку расстояния, на которые транспортируются эмульсии, могут достигать нескольких десятков километров. В связи с этим нами были проведены поисковые эксперименты по оценке потенциальной возможности применения водорастворимых полимерных присадок для снижения гидравлического сопротивления турбулентных потоков прямых эмуль-

сий нефти. В этой части исследований было важно оценить влияние химической природы, концентрации, молекулярной массы полимерной присадки, а также вязкости, размеров и содержания дисперсной фазы (ДФ) на величину ЭТ в прямых эмульсиях нефти.

Установлено, что при увеличении скорости турбулентного потока прямых эмульсий нефти величина ЭТ снижается. Наиболее вероятная причина этого заключается в изменениях характеристик самой эмульсии в процессе её течения по трубке (капилляру). Поэтому логическим продолжением этих исследований стало проведение серии специальных экспериментов по оценке влияния вязкости и размеров частиц ДФ на величину эффекта Томса. Необходимо учитывать, что в реальных условиях вязкость и размеры частиц ДФ могут варьироваться в самых широких пределах. В ходе экспериментов было установлено, что при увеличении вязкости ДФ величина ЭТ снижается (рис. 11). Первопричина этого, связана с увеличением адсорбции полимера при повышении динамической вязкости у частиц ДФ (нефти).

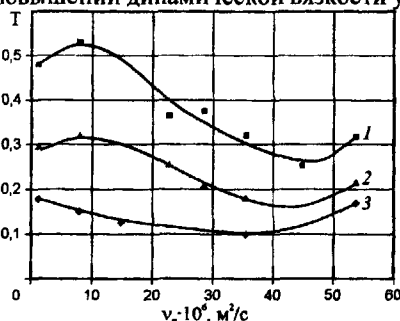


Рис 11 – Зависимость величины параметра Т от кинематической вязкости дисперсной фазы ν_k для 10% прямых эмульсий нефти. $C=0,02 \text{ кг/м}^3$. Давление в реометре Р, атм. 5 (1), 10 (2), 15 (3).

При транспортировке эмульсий нефти в турбулентном режиме следует учитывать влияние размеров частиц дисперсной фазы $\bar{R}$ на вязкостные характеристики эмульсий и на процесс адсорбции макромолекул на частицах нефти и, как следствие, на величины результирующих макроскопических эффектов Томса. И, действительно, с увеличением $\bar{R}$ частиц ДФ в эмульсии величина ЭТ несколько снижалась, что объяснено увеличением адсорбции макромолекул полимера на частицах ДФ. С уменьшением $\bar{R}$ возрастает общая поверхность раздела фаз, что приводит к росту количества адсорбированного полимера и к уменьшению величины ЭТ. Это было подтверждено нами в специальной серии экспериментов.

ВЫВОДЫ

1. На модифицированном турбулентном реометре изучены основные закономерности турбулентного течения разбавленных водных растворов следующих (со)полимеров: полиакриламида, анионных и катионных сополимеров акриламида, полиоксиэтилена, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. На количественном уровне проанализированы зависимости величины эффек-

та Томса от химической природы и термодинамической гибкости макромолекул, концентрации, молекулярной массы и состава (со)полимеров. Для ряда бинарных присадок из (со)полимеров отмечено проявление эффектов синергизма и антагонизма действия компонентов смесей.

2. Проведены систематические исследования по оценке влияния на скорость турбулентных водных растворов (со)полимеров ионной силы, pH, природы и концентрации электролитов и ПАВ. Для некоторых соотношений (со)полимер-ПАВ и (со)полимер-электролит отмечен неаддитивный вклад активных компонентов в результирующий макроскопический эффект Томса, что явилось первопричиной проявления в этих системах эффектов синергизма и антагонизма.

3. В обход принципиальных осложнений, связанных с наличием у сополимерных присадок, полученных стандартными методами синтеза, двух видов полидисперсности – по молекулярной массе и по составу, для анионных сополимеров акриламида применение методов ультразвуковой деструкции и щелочного гидролиза в мягких условиях позволило провести корректную количественную оценку раздельного влияния на величину эффекта Томса неоднородности по молекулярной массе и по составу. Отмечен сложный, экстремальный характер этих зависимостей и это обстоятельство необходимо учитывать при переходе к реальным процессам скоростной транспортировки по трубопроводам водных растворов, эмульсий и суспензий в присутствии водорастворимых сополимерных присадок.

4. Проанализирована зависимость величины эффекта Томса от геометрических параметров ограничительного контура и скорости турбулентных водных потоков (со)полимеров. Снижение эффективности (со)полимерных присадок при уменьшении длины капилляра и увеличении его диаметра связано с появлением нестабильной зоны потока на начальном участке капилляра ввиду сжатия струи жидкости.

5. При введении в турбулентные потоки прямых эмульсий нефти полиакриламидных присадок отмечено снижение гидравлического сопротивления на 30 % и более, что весьма важно с практической точки зрения. Установлено снижение величины эффекта Томса при увеличении содержания нефти в эмульсиях, вязкости нефти и эмульсий, уменьшении размеров частиц дисперсной фазы и увеличении ионной силы. Основные отличия в закономерностях течения турбулентных потоков прямых эмульсий нефти по сравнению с водными растворами связаны с процессами адсорбции (со)полимеров на частицах дисперсной фазы, а также с изменениями размеров и формы этих частиц в турбулентных потоках.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Мягченков, В. А. Зависимость эффекта Томса от молекулярных параметров катионного сополимера акриламида [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов, С. В. Крупин// В материалах Всерос. симп. «Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование». Хабаровск: Дальнаука, 2002. Т. 1. С. 78-80.
2. Мягченков, В. А. Применение водорастворимых полимеров в качестве эффективных агентов, повышающих энергосбережение и экологические показатели при очистке водных систем и их транспортировке [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов, В. Е. Проскурина, В. И. Лебухов// В материалах межд. конф. «Азиатско-Тихоокеанский регион в глобальной политике, экономике и культуре XXI века». Хабаровск: Хаб. краевая типография, 2002. Т. 4. С. 85-93.
3. Мягченков, В. А. Зависимость величины эффекта Томса от концентрации и молекулярных параметров катионного сополимера акриламида [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов, В. Е. Проскурина, А. В. Мягченков// Ж. прикл. хим. 2002. Т. 75. Вып. 9. С. 1517-1520.
4. Мягченков, В. А. Влияние природы и концентрации водорастворимых сополимеров и их смесей на величину эффекта Томса [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов, С. В. Крупин// Нефт. хоз-во. 2002. №12. С. 118-119.
5. Mjagchenkov, V. A. Synergism and Antagonism of Acrylamide Copolymers and Surfactants in Drag Reduction of Turbulent Aqueous Flows [Text] / V. A. Mjagchenkov, S. V. Chichkanov, V. E. Proskurina, S. V. Krupin// Georesources. 2002. N 6. P. 19-23 (русский вариант статьи опубликован в ж-ле Георесурсы. 2003. №1. С. 7-12.).
6. Мягченков, В. А. Влияние ионной силы и pH на эффективность катионных сополимеров акриламида в качестве агентов снижения турбулентности водных растворов [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов, С. В. Крупин, В. Е. Проскурина// Химия и технология воды. 2003. Т. 25. № 3. С. 281-288.
7. Чичканов, С. В. Зависимость эффекта Томса от концентрации ионогенных сополимеров акриламида, ионной силы и природы электролита [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов// Ж. прикл. хим. 2003. Т. 76. Вып. 5. С. 842-846.
8. Мягченков, В. А. Влияние концентрации и молекулярных параметров сополимеров акриламида с акрилатом натрия на величину эффекта Томса в прямых эмульсиях нефти [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов// Ж. прикл. хим. 2003. Т. 76. Вып. 11. С. 1901-1905.
9. Мягченков, В. А. Влияние состава и полидисперсности по составу на эффективность анионных сополимеров акриламида в снижении гидравлического сопротивления турбулентных водно-солевых (NaCl) потоков [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов, С. В. Крупин, В. Е. Проскурина// Вестник Каз. технол. ун-та. Казань: КГТУ. 2003. № 1-2. С. 121-130.
10. Чичканов, С. В. Некоторые аспекты проблемы снижения гидравлического сопротивления в турбулентных потоках прямых эмульсий нефти

[Текст] / С. В. Чичканов, В. А. Мягченков// Вестник Каз. технол. ун-та. Казань: КГТУ. 2003. № 1-2. С. 322-334.

11. Мягченков, В. А. Влияние ПАВ на эффективность ионогенных сополимеров акриламида в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление турбулентных водных потоков [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов, С. В. Крупин// Нефт. хоз-во. 2003. №11. С. 82-84.

12. Чичканов, С. В. Снижение гидравлического сопротивления турбулентных водных потоков с помощью бинарных полимерных композиций [Текст] / С. В. Чичканов, В. А. Мягченков// В материалах конф. «III Кирпичниковские чтения». Казань: КГТУ. 2003. С. 285-286.

13. Чичканов, С. В. Влияние ПАВ на эффективность (со)полимеров акриламида в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление турбулентных водных потоков [Текст] / С. В. Чичканов, С. В. Крупин, В. А. Мягченков// В материалах конф. «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов: Юл, 2003. С. 218.

14. Чичканов, С. В. Снижение гидравлического сопротивления турбулентных водных потоков при введении бинарных смесей сополимеров акриламида и ПАВ [Текст] / С. В. Чичканов, В. А. Мягченков, С. В. Крупин// В материалах межд. симп. «Повышение нефтеотдачи пластов. Освоение трудноизвлекаемых запасов нефти». Казань: «Идел-пресс», 2003. С. 244-249.

15. Чичканов, С. В. Снижение гидравлического сопротивления турбулентных потоков бинарными композициями водорастворимых (со)полимеров [Текст] / С. В. Чичканов, В. А. Мягченков// В материалах научной сессии КГТУ. Казань: Изд-во КГТУ. 2004. С. 17.

16. Мягченков, В. А. Влияние концентрации водорастворимых полимеров и ионной силы на величину эффекта Томса в прямых нефтяных эмульсиях [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов// Нефт. хоз-во. 2004. №1. С. 93-95.

17. Чичканов, С. В. Влияние молекулярных характеристик полиакриламида на эффект Томса при турбулентном течении прямых нефтяных эмульсий [Текст] / С. В. Чичканов, В. А. Мягченков// Нефтепромысловое дело. 2004. №11. С. 42-46.

18. Чичканов, С. В. Эффект Томса – перспективные области применения [Текст] / С. В. Чичканов, В. А. Мягченков// Вестник Каз. технол. ун-та. 2003. № 2. С. 314-329.

19. Mjagchenkov, V. A. The effect of ionic strength on the efficiency of drag reduction by ionogenic acrylamide copolymers in turbulent aqueous flows [Text] / V. A. Mjagchenkov, S. V. Chichkanov, A. V. Mjagchenkov// Georesources. 2004. N 1(8). P. 27-31.

20. Чичканов, С. В. Снижение гидравлического сопротивления турбулентных потоков прямых нефтяных эмульсий добавками полиоксизилона [Текст] / С. В. Чичканов, С. В. Крупин, В. А. Мягченков// Интервал. 2004. № 6. С. 29-32.

21. Чичканов, С. В. Влияние геометрических параметров стеклянных капилляров и природы полимерной присадки на величину эффекта Томса в вод-

ных средах [Текст] / С. В. Чичканов, Д. Ф. Яковенко, А. И. Шамсуллин, С. В. Крупин, В. А. Мягченков// Вестник Каз. технол. ун-та. 2004. № 1-2. С. 221-229.

22. Мягченков, В. А. Влияние скорости потока и концентрации анионных сополимеров акриламида на величину эффекта Томса в прямых эмульсиях нефти [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов, Д. Ф. Яковенко// Ж. прикл. хим. 2005. Т. 78. Вып. 3. С. 506-511.

23. Мягченков, В. А. Эффект Томса в модельных и реальных системах (обзор) [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов// Ж. прикл. хим. 2005. Т. 78. Вып. 4. С. 529-544.

24. Чичканов, С. В. Влияние длины и диаметра стеклянных капилляров на величину эффекта Томса [Текст] / С. В. Чичканов, В. А. Мягченков// Ж. прикл. хим. 2005. Т. 78. Вып. 4. С. 669-672.

25. Мягченков, В. А. Влияние молекулярных параметров полиакриламида на процесс капиллярного массопереноса турбулентных водных потоков [Текст] / В. А. Мягченков, С. В. Чичканов// Инж.-физ. ж. 2005. Т. 78. № 3. С. 96-103.

Соискатель



С. В. Чичканов

Заказ **312**

Тираж 80 экз

Офсетная лаборатория КГТУ, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

№ 20064

РНБ Русский фонд

2006-4

18589