

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Вихлянская М. А.

Тема бакалаврской работы: Разработка способа очистки трубопроводов от нефтешламовых отложений.

Научный руководитель: Шевченко Ю. Н.

Цель работы: является разработка методики получения гелевого состава для наиболее эффективного использования в процессе очищения трубопроводов от отложений нефтепродуктов, а также продуктов коррозионных процессов и других видов загрязнений.

Введение охватывает общее описание актуальности проблемы по теме исследования, поставленную цель и задачи по данной работе.

Первая часть работы содержит теоретический обзор темы исследования, в котором были выявлены причины разрушения трубопроводов, проведен анализ состава нефтяного сырья и изучен процесс его обессеривания. Так же проанализирован механизм парафинизации внутритрубной поверхности, состав образующегося нефтешлама на стенках трубопровода и действующие патенты по данной теме.

Вторая часть работы включает анализ химических методов очистки трубопроводов от нефтешлама, в том числе преимущество гелевых поршней по сравнению с другими методами очистки.

Третья экспериментальная часть представляет разработку методики получения гелевой композиции, а именно проведение серии экспериментов в лаборатории, а также сравнительный анализ упругости полученных поршней.

Заключение систематизирует все основные выводы в исследуемой работе.

Работа включает в себя введение, 3 главы, заключение, список использованных источников и оформлена на 63 страницах. В работе

приведено 14 таблиц и 19 рисунков. Список использованных источников включает в себя 50 источников.

Abstract

The purpose of the study was the development of a technique of obtaining gel composition for the most effective use in the course of cleaning pipelines from deposits of oil products and also products of corrosion processes and other types of pollution is.

In the introduction a general description of relevance of the problem of the research subject, the goal and tasks of this work.

The first part of the work contains the theoretical review of the subject of the research in which causes of destruction of pipelines were established, the analysis of composition of crude oil was carried out and process of its desulphuration was studied. The mechanism of a parafinization of an intra pipe surface, composition of the formed oil sludge on the walls of the pipeline and existing patents on this subject was also analysed.

The second part of the work includes the analysis of chemical methods of cleaning pipelines of oil sludge, including advantage of gel pistons in comparison with other methods of cleaning.

The third experimental part presents the development of a technique of receiving gel composition, namely carrying out a series of experiments in laboratories and also the comparative analysis of elasticity of the received pistons.

The conclusion systematizes all the main conclusions in the studied work.

The work includes an introduction, 3 chapters, a conclusion and a list of references and consists of 63 pages, 14 tables and 19 figures are provided in the work. The list of references includes 50 references.

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Теоретические сведения о теме исследования	9
1.1 Причины разрушения трубопроводных коммуникаций	9
1.2 Коррозионные поражения трубопроводов при транспортировке нефти и газа	9
1.3 Классификация коррозионных поражений	12
1.4 Основные факторы, влияющие на образование АСПО	13
1.5 Анализ состава нефти и её влияние на процесс образования АСПО	14
1.6 Изучение механизма парфинизации внутренней поверхности трубопровода	15
1.7 Изучение процесса обессеривания нефтяного сырья	16
1.8 Анализ состава АСПО в трубопроводных системах	18
1.9 Анализ патентов по теме исследования	20
Глава. 2 Методы борьбы с АСПО	31
2.1 Основные направления предотвращающие АСПО	31
2.2 Химические методы борьбы с АСПО	32
2.3 Предложение технологической схемы по очистке трубопроводов от нефтешлама	33
Глава 3. Экспериментальная часть	41
3.1 Разработка методики получения гелевого состава	41
3.2 Результаты эксперимента	47
3.3 Расчетный анализ гелевых поршней	49
3.4 Материальный баланс	50
Заключение	53
Список используемых источников	54

Введение

На мировом рынке Российская Федерация занимает лидирующие позиции по трубопроводному экспорту нефти, газа и других сырьевых отраслей. Трубопроводный транспорт в России стал интенсивно развиваться во второй половине 20 столетия и в настоящее время составляет серьезную конкуренцию водному и железнодорожному транспорту по удельному весу и объему грузопотоков.

Примером экспорта большого объема сырья в Самарской области является химическое предприятие ПАО «Тольяттиазот», которое входит в десятку российских компаний по реализации продукции в нефтехимической промышленности и является единственным в мире химическим предприятием способным ежегодно производить около 3 миллионов тонн аммиака. Компания ПАО «Тольяттиазот» транспортирует большой объем сырья, в среднем около 85 % от общего объема производимой продукции, следовательно, отложения примесей на внутренних стенках трубопроводов является актуальной проблемой, как для предприятия, так и для всей России.

В процессе эксплуатации сырья пропускная способность трубопроводов уменьшается, так как со временем внутренние стенки труб подвергаются коррозии, а также на стенках образуются скопления различных отложений, в которых содержатся примеси, ухудшающие качество транспортируемой продукции. Для трубопроводного экспорта высококачественного продукта необходимо проводить внутреннюю очистку труб от АСПО, опрессовочной воды, механических примесей, или других различных загрязнений, и особенно важно подвергать предварительной глубокой очистке сам транспортируемый продукт.

Например, сырой нефти, которую необходимо подвергать очистке от солей и воды, что будет способствовать уменьшению коррозии, а так же серы и металлов, которые наносят большой экологический вред,

накапливаясь в отходах производства. И особенно важно подвергать нефть процессу депарафинизации, так как самыми распространенными видами загрязнений трубопроводов являются парафиновые отложения. Образование парафиновых отложений напрямую зависит от состава нефти и от термодинамических условий, при её транспортировке. Как правило, парафины по внутренним стенкам нефтепровода распределяются достаточно неравномерно, поэтому произвести очистку от отложений, которые создают переменный диаметр внутри нефтепровода, будет сложно с помощью известных методов очистки, а именно механических, тепловых, физических или химических. Данные методы будут иметь ряд недостатков, именно поэтому, в настоящее время наиболее эффективно применяют вязкоупругие гелевые поршни, как метод очистки трубопроводов от парафиновых отложений, а так же от других продуктов коррозионных процессов или механических примесей.

Вязкоупругие гелевые разделительные поршни имеют широкие композиционные составы, что позволяет формировать поршни различной прочности, вязкости и эластичности. Для каждого конкретного случая гелевый поршень формируется, в зависимости от длины, диаметра, технического состояния трубопровода и от наличия или отсутствия камер пуска-приема очистных устройств, а также от применяемого рабочего агента.

Целью бакалаврской работы является разработка методики получения гелевого состава для наиболее эффективного использования в процессе очищения трубопроводов от отложений нефтепродуктов, а также коррозионных процессов и других видов загрязнений.

Для поставленной цели, решаются следующие задачи:

1. Проанализировать состав нефти и её влияние на образование отложений на внутренних стенках трубопровода.
2. Изучить состав отложений и их воздействие на трубопроводный транспорт.

3. Проанализировать химические методы очистки трубопроводов от нефтешлама.
4. Проанализировать патенты по теме исследования.
5. Провести оптимизацию технологии получения гелевого поршня.
6. Провести экспериментальные исследования.

Глава 1. Теоретические сведения о теме исследования

1.1 Причины разрушения трубопроводных коммуникаций

Трубопроводный транспорт признан самым экологически чистым видом транспорта углеводородов, но при условии проектирования, строительства, а также эксплуатации газопроводов и нефтепроводов на современном технологическом и техническом уровне с соблюдением жесткой экологической дисциплины.

Система магистральных нефтегазопроводов влияет на экологическую обстановку, а особенно это заметно при аварийных ситуациях. Поэтому изучение механизмов явлений, которые приводят к авариям, имеет важное научное и практическое значение.

Отложения довольно негативно влияют на безопасность эксплуатации трубопроводов. Они вызывают сильную локальную коррозию металла труб, что приводит к их постепенному разрушению, которое сопровождается разливами нефти.

Причины коррозии можно определять свойствами коррозионно-опасной среды, с которой контактирует как внутренняя, так и наружная поверхность трубопровода. Коррозия внутренней поверхности трубопроводов часто возникает при транспортировке водных сред, особенно если в них растворяют коррозионно-опасные вещества, например: соли, кислоты, щелочи и т.д.

1.2 Коррозионные поражения трубопроводов при транспортировке нефти и газа

Для проведения трубопроводов может использоваться среда (почва и грунт), обладающая как высокой, так и низкой коррозионной активностью. Независимо от степени защиты материала трубы и среды, в которой

прокладывается трубопровод, основной урон оборудованию приносят потери от коррозии [10].

Коррозионная деструкция материала трубы напрямую зависит от времени ее эксплуатации. Чем дольше труба находится в работе, тем больше возрастает нарушение целостности ее защитного покрытия. Это является причиной повышенной подверженности материала хрупкому разрушению.

Процесс коррозии оборудования для хранения и транспортировки нефти и продуктов ее переработки может протекать как с внешней стороны агрегата за счет действия внешней среды - атмосферы или почвы, а также с внутренней стороны, обусловленный взаимодействием материала трубы с водой или другими компонентами рабочей среды [10].

Коррозионный процесс трубопровода представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Коррозионный процесс разрушения трубопровода

В разное время эксплуатации на долю отказа, связанного с коррозией, в газовой и нефтяной промышленности приходилось от 22 до 47 % всех аварий, которые были зарегистрированы на трубопроводах.

Трубопроводы, как и резервуары разрушаются от коррозионных процессов, в основе которых протекают электрохимические реакции, а значит от электрохимической коррозии.

Самопроизвольный характер процесса коррозии протекает все зависимости от внешних факторов.

На рисунке 2 приведена статистика причин повреждений магистральных трубопроводов 2.



Рисунок2 – Статистика повреждений магистральных трубопроводов

При этом процесс коррозии связан прежде всего с химическим взаимодействием металлического корпуса трубы со внешней средой. Т. е. деструкция внутренних поверхностей стенок трубопровода за счет механического воздействия песка (абразива), содержащегося в потоке нефтепродукта, не относится к процессу коррозии.

Процесс коррозии неотъемлемо связан с изменением свойств самого металла, т.е. переход его в окисленное состояние. При этом значительно меняются его механическая прочность, эластичность, а это влечет за собой, соответственно, изменения эксплуатационных свойств всей металлоконструкции. Подобные изменения являются причиной деструкции [10].

1.3 Классификация коррозионных поражений

Существует несколько способов классификации процессов коррозии, зависящих от факторов, положенных в ее основу.

По механизму протекания химических взаимодействий коррозионные процессы делятся на высокотемпературную химическую и низкотемпературную электрохимическую коррозию. Оба этих процесса обуславливаются протеканием окислительно-восстановительных реакций.

Металл, участвующий в процессе коррозии, выступает в роли восстановителя, подвергающегося окислительному воздействию. Однако, для того чтобы процесс коррозии начался (активировался), необходимо разрушить взаимосвязи атомов металла в кристаллической решетке. Энергия, необходимая для преодоления такого рода связей, называется энергией кристаллической решетки. Именно поэтому коррозия металла при низкой температуре протекает значительно медленней, нежели при высокой.

Повышенная температура является причиной увеличения числа активных атомов, которые после получения достаточного количества энергии извне способны к взаимодействию. Постепенно количество таких атомов увеличивается, а, следовательно, растет и скорость окисления. Например, железо способно быстро окисляться под действием кислорода воздуха только при температуре более 300°C. Для окисления сероводородом данная температура немного ниже и составляет около 260°C. Соответственно, температуры, свойственные для магистральных трубопроводов, значительно ниже.

Однако, механизм процесса окисления значительно меняется, если в системе присутствует влага. Молекулы воды участвуют во взаимодействии с металлами на определенных стадиях коррозии. Это является причиной снижения энергии активации процесса коррозии, в результате чего процесс коррозии трубопровода будет не столь сильно зависеть от температуры процесса. Коррозия в данном случае будет протекать в пределах температуры, соответствующей жидкому агрегатному состоянию воды.

Высокотемпературная химическая коррозия присутствует в случаях отсутствия влаги и воздействия повышенных температур. Такой тип коррозии соответствует процессам деструкции металла в печах и реакторах нефтехимической промышленности.

Электрохимическая низкотемпературная коррозия не требует воздействия высоких температур и протекает только с наличием в системе влаги. Такому типу коррозии подвержены прежде всего нефтетрубопроводы и резервуары химической промышленности.

Для предотвращения коррозионного процесса необходимо знать условия эксплуатации оборудования, а также механизм коррозии, его кинетические закономерности. Иначе процесс коррозии невозможно предотвратить или приостановить.

Существует еще одна классификация коррозионных процессов, в основу которой положен характер поражения. Согласно такой классификации возможны общая, локальная и местная коррозии.

При эксплуатации магистральных нефтетрубопроводов и резервуаров выявляется не такое большое количество видов разрушений, но каждый из них влияет на долговечность трубопровода.

1.4 Основные факторы, влияющие на образование АСПО

Образование АСПО в трубопроводах и их системе зависит прежде всего от следующих факторов:

- сниженное давления в районе забоя. Это, в свою очередь, влечет за собой смещение гидродинамического равновесия в системе «газ-жидкость»;
- эффективное газовыделение;
- снижение температуры в пласте и стволе скважин;
- нарушение параметров движения газожидкостной системы, в том числе её отдельных компонентов;
- углеводородный фазовый состав.

Описанные параметры являются изменчивыми от периферии к центру скважины в зоне пласта. Если рассматривать саму скважину, то этот диапазон изменчивости располагается от забоя до устья. Следовательно количество и состав отложений постоянно меняется.

Смолопарафиновые отложения могут находиться на любой глубине в зависимости от режима работы скважины. Снижение основных параметров процесса (температуры и давления) и освобождение нефти от газа способствуют образованию отложений.

Существует доказанное утверждение о том, что снижение температуры нефти, а также ее разгазирование уменьшают способной парафинов растворяться в данной нефти. При этом решающим фактором является понижение температуры [5].

Эффективность теплопередачи зависит от разницы температур жидкости и окружающих примесей на конкретной глубине, а также теплопроводности пространства между подъёмными трубами и эксплуатационной колонной [5].

Промышленные процессы добычи нефти связаны прежде всего с накоплением АСПО в скваженных насосах, подъемных колонн в скважине, выкидных трубопроводах от скважина также сборных емкостей [6].

Распространено осаждение АСПО внутри трубопроводных скважин.

Количество отложений в выкидных трубопроводах растет с приходом холодов, т.е. преимущественно в зимний период. При этом температура потока внутри трубы значительно выше относительно температуры окружающей среды [7].

1.5 Анализ состава нефти и её влияние на процесс образования АСПО

В нефти находятся кислородные соединения, которые состоят из органических кислот и смолистоасфальтовых веществ. Смолистоасфальтовые вещества в свою очередь делятся на нейтральные смолы, асфальтены,

карбены, карбоиды и асфальтогеновые кислоты. Нейтральные смолы являются компонентами нефти и обладают нейтральными свойствами. В зависимости от типа нефти колеблется содержание в ней смол в диапазоне от 2,5 до 40% [11].

Содержание асфальтенов от 5 до 10% в составе нефти оказывает значительное влияние на ее депрессорные свойства. Асфальтены представляют собой зародышевые центры. Их точечная структура обусловлена алкильными цепочками кристаллизовавшихся молекул парафинов. В итоге парафин будет распределяться между большим количеством мелких центров и выделяться на поверхности. [11].

Присутствие смол оказывает значительное влияние на образование крупных кристаллов парафинов и прилипание их к материалу трубы. При этом смолы за счет их строения нейтрализуют асфальтены, тем самым не позволяют им взаимодействовать с парафинами.

Присутствие смол и асфальтенов в составе нефти характеризует ее температуру насыщения парафинами. При увеличении содержания данных компонентов наблюдается рост температуры насыщения.

Например, увеличение массовой концентрации смол в диапазоне от 4 до 34% влечет за собой рост температуры насыщения до 24°C [11].

1.6 Изучение механизма парафинизации внутренней поверхности трубопровода

Процесс парафинизации представляет собой явление, конечным результатом которого является образование твердых отложений на внутренней поверхности аппаратов. При этом образование твердых отложений может протекать за счет уже существующих частиц в составе рабочей среды, прилипающих к материалу трубопровода, а также за счет процесса кристаллизации на рассматриваемой поверхности.

Движение нефти по трубопроводу сопряжено с следующими процессами, описанными ниже [11].

Нефть, поступающая в пространство трубопровода, контактирует с материалами стенок. При этом наблюдается разность температур между центральной частью потока и охлажденной поверхностью на границе со стенкой трубы. В результате чего возникает турбулизация потока и температура перекачиваемой нефти снижается.

Данный процесс характеризуется следующими факторами:

- кристаллизация парафинов на поверхности стенок трубы;
- кристаллизация парафинов в объеме потока.

Выделение кристаллов парафинов в нефти не столь значимо, как изменение значения теплопередачи, которое данная кристаллизация вызывает [11].

Однако, как показывают последние исследования, определенной связи между кристаллизацией и общим содержанием парафинов в нефти не наблюдается. Это связано прежде всего с составом твердых частиц, а именно процентным соотношением аренов, нафтенов и парафинов в тяжелых компонентах нефти. Однако такой процентный состав не определяется стандартными методами исследования [11].

Существуют утверждения, подтверждающие зависимость образования парафиновых отложений в зависимости от состава тяжелых компонентов нефти.

Так, наличие повышенного содержания разветвленных и непредельных структур в составе тяжелого остатка снижают способность рассматриваемой нефти к образованию парафинистых отложений. Связано это прежде всего со свойствами описываемых компонентов удерживаться в виде кристаллических частиц в объеме жидкого потока.

1.7 Изучение процесса обессеривания нефтяного сырья

В последние годы наблюдается снижение качества сырой нефти, что связано с истощением сырьевых запасов и разведкой более глубоких месторождений.

При этом экологические требования к качеству производимой нефтепродукции с каждым годом заметно растут. Это, в свою очередь, является причиной необходимости обессеривания товаров нефтепереработки.

Существуют несколько методов обессеривания нефтепродуктов, которые применяют для извлечения органических соединений серы (ОСС) из жидких топлив. К таким методам относятся: демеркаптанализация, биодесульфуризация, гидроочистка, экстракция, адсорбция и окислительное обессеривание.

Методы удаления серы из нефтяных продуктов делятся на:

- методы, связанные с разрушением соединений серы и удалением её из сырья (гидроочистка, биодесульфуризация);

- методы, связанные с выделением органических соединений серы и с одновременной очисткой сырья (экстракция, окислительное обессеривание).

Целью удаления органических соединений серы является понижение выбросов серы, которые выделяются в атмосфере при сжигании сернистых соединений. Сера и её соединения необходимо удалять, так как данные компоненты являются ядовитыми для катализаторов в процессах нефтепереработки.

Каталитическое гидрообессеривание является основным процессом в нефтепереработке для удаления серосодержащих соединений из состава нефти. В основе химических превращений данного процесса лежат реакции образования сероводорода, при которых углеводородная часть исходных серосодержащих соединений остается в составе жидких нефтепродуктов.

Пероксид водорода является одним из самых распространенных окислителей, применяющихся для удаления серосодержащих компонентов из нефти. Чаще всего в процессе окисления серосодержащих компонентов нефти используется перекись водорода, образующаяся с солями переходных металлов.

Дляобессеривания нефти эффективно использовать систему, состоящую из пероксида водорода и кислого катализатора, а именно муравьиной или уксусной кислоты, с последующей экстракцией продуктов окисления ацетонитрилом [7].

Процесс абсорбции, используемый с целью удаления полярных компонентов, образовавшихся в результате окисления, обеспечивает практически полное их выделение из общей массы. При этом потери процесса по сравнению с экстракцией значительно малы.

Процесс окисления дизельной фракции смесью пероксида водорода с муравьиной кислотой, а также дальнейшая абсорбция полученного продукта позволяют снизить содержание серы на 96% мас.

Другим не менее эффективным способом очистки нефтепродуктов от серосодержащих компонентов является способ очистки нефтяного сырья путем первоначальной каталитической обработки в ультразвуке и дальнейшем окислении, после чего образовавшийся продукт подвергается очистке.

1.8 Анализ состава АСПО в трубопроводных системах

Асфальтено-смоло-парафиновая смесь, содержащаяся в АСПО, характеризуется сложной структурой. Сложность структуры объясняется наличием ярко выраженного асфальтенового ядра, при этом сольватно-сорбционный слой представлен нефтепродуктами (ССЕ).

Смолы АСПО представлены в виде нейтральных смол, выделенных с применением селикагеля и хлороформа. Компонентный состав таких смол характеризуется массовой концентрацией азота, кислорода и серы в пределах от 15 до 17%. Обладая относительной плотностью не более $1,08 \text{ г/см}^3$, такие смолы являются полужидкими (или полутвердыми) субстанциями от темно-коричневого до черного цветом [11].

Зависимость природы нефти и наличия в ней прочных углеводородов, а также в зависимости от месторасположения отбора проб примерный

состав отложений включает [6]: парафины – 50 %; смолы – 18%; асфальтены – 17 %; механические примеси – 4 %; воду – 4% серу – до 2 %.

Примерный состав отложений на стенках трубопровода представлен на рисунке 3.

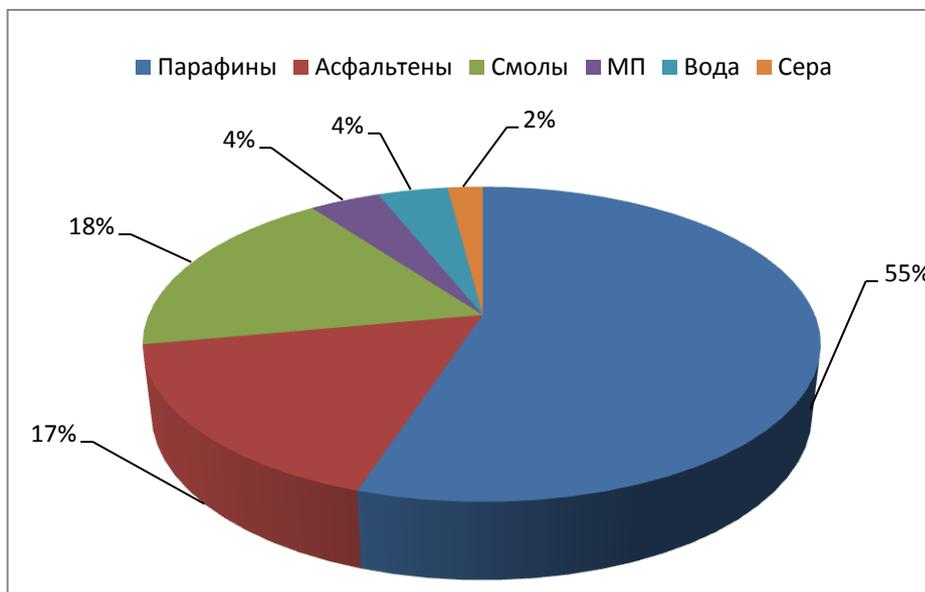


Рисунок 3 – Диаграмма примерного состава внутритрубных отложений

Чем тяжелее смола, тем меньше в ней содержится серы, кислорода и азота.

Структура молекул смол представлена в основном бензольными кольцами, которые концентрируются в плоскую поликарбоциклическую сетку. Особенность этой сетки в том, что она способна содержать в своем составе также нафтеновые и гетероциклические кольца.

Увеличение концентрации смолы в смеси приводит к снижению скорости кристаллообразования, но в то же время способствует видоизменению образовавшихся кристаллов и возникновением на их поверхности новых кристаллизационных центров.

Описанные процессы прежде всего зависят от структуры и состава смолы, которые обуславливают образование тех или иных форм и размеров углеводородных кристаллов [11].

Под понятием «асфальтены» на сегодняшний день подразумеваются полициклические ароматические сильно конденсированные структуры с

короткими алифатическими цепями в виде темно-бурых аморфных порошков. Плотность асфальтенов несколько больше единицы. На рисунке 4 представлен примерный состав асфальтенов, в которых содержится (% масс.): 80...86 % углерода, 7...9 % водорода, до 9 % серы и кислорода, и до 1,5 % азота.

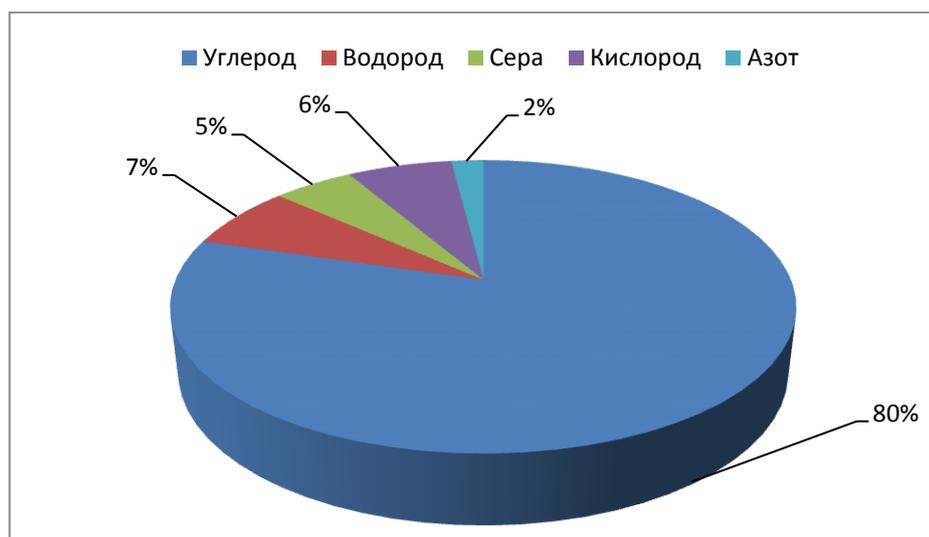


Рисунок 4 – Диаграмма примерного состава асфальтенов

1.9 Анализ патентов по теме исследования

По теме исследования был проведен патентный поиск с целью усовершенствования методики получения вязкоупругого гелевого поршня. Для разработки методики были выбраны следующие патенты:

1. В 2008 г. В.П. Перуновым, О.В. Волокдаевой и В.Г. Галямовым было запатентовано такое изобретение как «Композиционный состав для очистки трубопроводов и разделения сред», патент № 2326747 [24].

Изобретение предназначено для очистки трубопроводов и разделения сред и относится к нефтяной промышленности, а именно к трубопроводному транспорту нефти и различных нефтепродуктов.

Недостатком этого состава является содержание нефтепродукта, что в условиях газовых скважин недопустимо, а также наличие большого

числа компонентов, что усложняет приготовление состава в промышленных условиях.

Техническим результатом является повышение качества герметизации трубопровода переменного диаметра с поворотами под прямым углом при периодическом способе проведения очистки и разделении сред.

Композиционный состав для очистки трубопроводов состоит из следующих компонентов, полиакриламида, нефтепродукта, соли минеральной кислоты, сшивающего агента (соль поливалентного металла), порошкообразного производного формальдегида, нитрита натрия, хлорида аммония и остальное пресная вода [1]. Соотношения компонентов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Соотношение компонентов в % мас.

Вещество	Содержание
Полиакриламид	от 0,5 до 10
Нефтепродукт	от 5 до 8
Соль минеральной кислоты	от 2 до 10
Сшивающий агента	от $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$
Порошкообразное производное формальдегида	от 0,5 до 3,2
Нитрат натрия	от 0,3 до 0,5
Хлорид аммония	от $230 \cdot 10^{-3}$ до $290 \cdot 10^{-3}$

2. В 2006 г. авторами К.Р. Ахмадуллиным, И.Р. Баковым, Б.М. Шакировым был запатентован «Состав очистного гелеобразного поршня для очистки трубопроводов и способ его формирования», патент № 2272957 [30].

Изобретение относится к составу разделительных гелеобразных поршней, которые предназначены для очистки трубопроводов переменного сечения и любого профиля. Данное изобретение может использоваться для очистки, как нефтепродуктопроводов, так и газопроводов, а также

водопроводов и коллекторов сточных вод от механических отложений и скоплений различных загрязнений.

Целью изобретения является определение состава для формирования ОГП с наименьшими затратами времени и труд, а также улучшающего очистные свойства ОГП, позволяющего сократить длину ОГП, повысить его прочностные и вязкоупругие свойства с обеспечением возможности его самоутилизации, а также предложение простого и дешевого способа формирования ОГП в трубопроводе.

Поставленная цель достигается за счет того, что в качестве водорастворимого полимера используют флокулянт на основе полиакриламида, а в качестве сшивающего агента – смесь водного раствора формальдегида, например 20-28% раствор, и подкисленной воды, при соотношении этих компонентов, мас. %, представленных в таблице 2.

Таблица 2 – Соотношение компонентов в % мас.

Вещество	Соотношения компонентов
Полиакриламид	5-15
Водный раствор формальдегида	5-15
Подкисленная вода рНот 1 до 2,5	остальное

В качестве возможного варианта состава ОГП может быть приготовлен в следующей последовательности.

В емкость с пресной водой при непрерывном перемешивании добавляют любую неорганическую кислоту до создания раствора с рН, примерно равном 2. Кислотность контролируют лакмусовой бумагой.

После этого в подкисленную воду добавляют 25% водный раствор формальдегида в количестве 9 мас. % конечного состава, раствор тщательно перемешивают. После этого в полученную смесь формалина при непрерывном перемешивании миксером засыпают высокомолекулярный полимер, например полиакриламид, в количестве 9 мас. % конечного состава.

Полученную смесь закачивает шестерёнчатый насосом через штуцер либо непосредственно в трубопровод, либо в камеру приема-запуска скребков (при её наличии).

Далее как показано в таблице 3, в зависимости от температуры окружающей среды, т.е от температуры воздуха, при закачке непосредственно в трубопровод, происходит сшивка смеси в трубопроводе, после чего образовавшийся ОГП вытесняют перекачиваемым продуктом, в процессе чего и происходит очистка внутренней полости трубопровода от механических и углеводных отложений, скоплений воды и газа.

Таблица 3 – Условия формирования ОГП в полости трубопроводов

Температура окружающей среды, °С	0-5	5-10	10-15	15 и выше
Продолжительность формирования ОГП, ч	24	16	8	6

Длину ОГП выбирают из расчета 1 м длины на 10 км очищаемого трубопровода. Экспериментальные исследования проводили на промышленных нефтепродуктопроводах и газопроводах диаметром от 700 мм до 50 мм. По мере движения ОГП изменение диаметра трубопроводов достигло 50%. Во всех проведенных экспериментов наблюдался приход ОГП в пункт назначения (резервуарный парк, расположенный в конце очищаемого перегона, или камера приема скребков) с вытеснением твердых отложений и водяных скоплений (до 100 тонн), что явилось подтверждением высоких прочностных и вязкоупругих характеристик ОГП. Во всех проведенных экспериментах с помощью вышеуказанного ОГП очистки трубопроводов наблюдалось уменьшение энергозатрат на перекачку вследствие уменьшения гидравлического сопротивления очищенного трубопровода.

Состав очистного гелеобразного поршня для очистки трубопроводов, содержащий полиакриламид и водный раствор формальдегида, отличающийся тем, что содержит воду подкисленную до рН от 1,0 до 2,5 за

счет добавления неорганической кислоты при следующих соотношениях вышеперечисленных компонентов [30].

3. В 2017 г. обществом с ограниченной ответственностью «Газпром добыча Краснодар», авторами Э.В. Аносовым, Д.А. Молодан, И.В. Мاستабай был запатентован «Композиционный состав для очистки шлейфов газовых скважин от воды и механических примесей и способов его формирования» патент № 2608164 [31].

Изобретение относится к газовой промышленности, а именно к трубопроводному транспорту природного газа, и может быть использовано для очистки шлейфов газовых скважин от воды и механических примесей.

Техническим результатом является получение гелеобразного поршня с высокими прочностными и вязкоупругими свойствами для периодической очистки шлейфов газовых скважин от воды и механических примесей.

Композиционный состав для очистки шлейфов газовых скважин от воды и механических примесей, содержащий полиакриламид, формалин и подкисленную воду, притом, что для подкисления воды используют лимонную кислоту при следующих соотношениях компонентов, которые приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Соотношение компонентов в % мас.

Вещество	Соотношения компонентов
Полиакриламид	4,0-6,0
Формалин	5,0-15,0
Кислота лимонная	1,9-2,3
Вода	остальное

Целью настоящего изобретения является предложение состава ОГП, обеспечивающего удовлетворительную воспроизводимость вязкоупругих свойств и технологичность его формирования.

Для приготовления композиционного состава для очистки шлейфов газовых скважин от воды и механических примесей используются реагенты отечественного производства.

Полиакриламид (ПАА марки Praestol 2540) - мелкие бесцветные кристаллы, при растворении в воде сначала набухают, затем образуется однородная вязкая жидкость. Оптимальная концентрация 4,0-6,0 масс. %. При большей концентрации теряется технологичность за счет набора вязкости вплоть до потери текучести. При меньшей концентрации образование поршня требуемой реологии не происходит.

Формалин, товарный продукт - 40% водный раствор формальдегида, бесцветная жидкость с характерным резким запахом. Оптимальное сшивание геля достигается при содержании товарного формалина в гелевом составе 5,0-15,0 масс. %.

Образование гелевого поршня основано на химической реакции «сшивания» цепей полимера (в данном случае полиакриламид) в водном растворе с образованием пространственной (трехмерной) сетчатой структуры, что приводит к появлению у водного раствора полимера упругости и прочности. В качестве «сшивающих» реагентов применяются низкомолекулярные вещества, образующие химические связи одновременно с функциональными группами двух макромолекул (в данном случае формальдегид).

Полимер сшивается раствором формальдегида в кислой среде. Для подкисления предлагается слабая органическая кислота - лимонная. Применение лимонной кислоты позволяет достаточно легко регулировать кислотность среды (как слабая кислота она обеспечивает плавное изменение рН раствора по мере изменения ее концентрации). Выбор оптимальной концентрации лимонной кислоты и времени выдержки состава перед закачкой в шлейф для формирования поршня представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Оптимальная концентрация лимонной кислоты

№ опыта	Содержание лимонной кислоты, %	Время набора вязкости, оптимальной для закачки на формирование	Визуальный анализ реологии ОГП, после четырех часов экспозиции
1	1,7	8,0	Поршень частично прилипает к стенкам, выходит кусками.
2	1,9	9,0	Поршень слегка липкий, выходит целый.
3	2,1	11,0	Поршень не липкий, выходит целый.
4	2,3	14,0	Поршень не липкий, выходит целый.
5	2,5	16,0	Поршень не липкий, менее эластичный, выходит целый.

Из представленных данных видно, что оптимальная концентрация лимонной кислоты 1,9-2,3%.

Способ формирования гелеобразного поршня заключается в том, что в емкость с технической водой добавляют расчетное количество лимонной кислоты, затем в полученный раствор доливают 5-15% товарного формалина (40% водный раствор формальдегида), тщательно перемешивают и, не прекращая перемешивания, всыпают полиакриламид в количестве 4,0-6,0 масс. % конечного состава, выдерживают время, указанное в таблице, и затем закачивают в трубопровод, где в зависимости от температуры окружающей среды происходит процесс «сшивания» - формирования поршня.

Указанное в таблице время имеет важное значение. Получаемый состав должен быть подвижным для возможности перекачки, но достаточно вязким,

чтобы закачиваемый гель заполнял трубу по всему сечению, а не растекался по нижней ее части. Корректировка времени проводится каждый раз изготовлением пробного образца геля при температуре проведения очистных работ [8].

4. Авторами: Афанасьевым С.В, Волковым В.А, Беликовой В.Г был описан «Многофункциональный гелевый поршень для очистки трубопроводов и разделения сред» в патенте РФ № 2619682[32].

В работе [32] описано применение поршня, способного обеспечить эффективную очистку трубопроводов с высокими показателями очищающей способности, а также безопасность процесса очистки.

Поршень может применяться для очистки труб диаметром 1,2 м с наличием по ходу движения рабочей среды поворотов на 90°, а также для разделения рабочих сред в процессе вытеснения одной из них другой. Также возможно использование данного поршня в нефтепроводах, если существует необходимость дозирования объемов рабочей среды; для очистки от АСПО, пластовой воды и т.д.

Однако данный состав имеет свои недостатки. А именно неэффективная герметизация трубы, если применяется трубы переменного сечения с крутыми поворотами. Это объясняется нарушением сплошности материала поршня.

Недостатком известного состава является невысокий уровень герметизации полости трубы разделительным поршнем, особенно для трубопровода переменного диаметра с крутыми поворотами при его очистке, так как при этом происходит нарушение сплошности гелевого разделительного поршня.

Прототипом для исследования стал разделительный поршень, в состав которого входят полиакриламид, нефтепродукт, соль минеральной кислоты, сшивающий агент, порошкообразное производное формальдегида и пресная вода.

Целью исследования [РФ № 2619682] являлось создание такого состава для поршня, который бы обеспечил эффективную герметизацию трубы переменного сечения.

Описываемое изобретение в работе поршень – с химической точки зрения представляет собой смесь следующих веществ: водорастворимого полимера (ВП), жидкости углеводорода, органического и неорганического сшивающих агентов и воды. Органический агент может быть выполнен в виде полиметилольных производных карбамида (таблицаб).

При этом технология получения описываемого в патенте поршня состоит из нескольких стадий, включающих попеременное дозирование компонентов, их перемешивание в дистиллированной или пластовой воде.

Таблица 6 – Соотношение компонентов в % масс

Вещество	Соотношение компонентов
Водорастворимый полимер (ВП)	8-10
Углеводородная жидкость	6-8
Полиметилольные производные карбамида	0,5-3
Неорганический сшивающий агент	$(1-3) \cdot 10^{-3}$
Вода	остатки

Роль органического сшивателя выполняют полиметилольные производные карбамида. Данный компонент выпускается согласно ТУ 2223 - 009 00206492-2007 на ОАО «Тольяттиазот».

В качестве неорганического сшивающего агента используют АХФС, выпускаемое по ТУ 2149-150-10964029-01 на ЗАО «ФК» г. Буй Костромской области или соли поливалентных металлов: хлорид или сульфат хрома, или хромово-калиевые квасцы.

Алюмохромфосфатное связующее (АХФС) представляет собой вязкую жидкость темно-зеленого цвета с удельной массой 1550-1770 кг/м³ при 20°С и содержит 6,5-9,0% массовой доли алюминия в пересчете на Al₂O₃, 3,5-4,5%

массовой доли хрома в пересчете на Cr_2O_3 , 35-40% массовой доли фосфатов в пересчете на P_2O_5 , является пожаро- и взрывобезопасным продуктом.

В качестве растворителя используют пресную или минерализованную сточную или разбавленную пластовую воду минерализацией до 100 г/л.

В качестве регулятора кислотности, обеспечивающего pH системы в диапазоне 3-6, используют соляную и лимонную кислоты.

В процессе взаимодействия функциональных групп ВП с органическим сшивающим агентом и катионами алюминия и хрома разной валентности образуются сложные структуры, обладающие различной длиной и разветвленностью.

Способ приготовления описываемого состава:

В определенный объем воды добавляется около 0,5-3% мас. полиметилольных производных карбамида, от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ % мас. неорганического агента. Далее смесь подвергается тщательному перемешиванию, в процессе которого в нее добавляется 8-10 % мас. ВП, растворенного в 6-8 % УВ-жидкости. По окончании перемешивания смесь формируется в пошень, размеры которого соответствуют размеру очищаемого трубопровода.

Требуемая вязкость гелевого поршня достигается путем добавления в смесь 0,1-0,4% мас. соляной кислоты.

В отличие от прототипа формирование разделительного поршня: процесс набухания и сшивки полимера проходит в специальных тубах. Формирование поршня происходит в течение 30-80 минут в зависимости от концентрации компонентов.

При осуществлении смешения в тубах получается состав, похожий на резину, обладающий высокой вязкостью. Помещение такого внутрь трубы полностью перекрывает ее сечение. При этом сам поршень остается целым и эффективно герметизирует трубу даже в случае, когда большой диаметр трубопровода смещается малым и наоборот.

Производство подобного поршня возможно в условиях промышленности и лаборатории, что обеспечивает его высокое качество. Транспортировка поршня до места назначения возможна в вышеописанных тубах.

Эффективность применения описываемого гелевого поршня с целью очистки трубопровода была доказана экспериментально. Результаты эксперимента приведены в таблице 7.

Степень очистки труб от отложений представляет собой отношение количества вытолкнутых поршнем из трубы отложений к исходному количеству отложений.

Таблица 7 – Эффективность очистки трубопровода

№ п/п	Модуль упругости, Па	Эффективность	
		очистки, в %	разделения нефти и воды
1	2,1	69	Прорыва воды нет, сплошность поршня сохранена
2	1,5	67	
3	4,6	75	
4	2,7	78	
5	5,7	82	
6	2,8	79	
7	6,1	88	
8	5,5	84	
9	5,2	81	
10	5,8	87	
11	6,0	90	
12	6,3	95	

Глава. 2 Методы борьбы с АСПО

2.1 Основные направления предотвращающие АСПО

К способам предотвращения АСПО чаще всего относят способы, подразделяющиеся на две категории.

К первой относятся способы, направленные на предотвращение образования отложений, или на замедление процессов их образования. К таким способам относятся помимо использования гладких поверхностей в конструкции аппаратов применение химических присадок, а также физических методов. К химическим веществам относятся различные модификаторы, смачивающие, депрессорные и диспергирующие присадки.

Физические методы включают в себя процессы действие вибрации, ультразвука, электрических полей и магнитных волн.

Ко второй категории относятся способы, направленные на удаление АСПО. Для этого применяют тепловые методы, а именно промывка горячей нефтью или водой, подача острого пара, использование электропечей, индукционных подогревателей. В качестве химических методов тут возможно использование реагентов, при взаимодействии АСПО с которыми выделяется тепло, а также различных растворителей [17].

Ко второму направлению относят удаление АСПО.

Для данного направления используются тепловые методы, такие как: промывка горячей нефтью или водой в качестве теплоносителя, острый пар, электропечи, индукционные подогреватели, реагенты при взаимодействии с которыми протекают экзотермические реакции; механические методы (скребки); химические (растворители) [17].

В нефтедобывающей и нефтеперерабатывающих промышленности существует ряд мер, направленных на борьбу с АСПО. Однако различные условия, в т.ч. разные месторождения и характеристики добываемого и

перерабатываемого сырья, зачастую нуждаются в индивидуальном подходе и введении новеших разработок в этом направлении.

2.2 Химические методы борьбы с АСПО

Самыми перспективными методами борьбы с АСПО, имеющими высокую эффективность, являются химические методы. Это связано с тем, что в борьбе с парафинизацией трубопроводов такие методы не требуют дополнительных затрат на оборудование, а их применение требует достаточно упрощенной технологии. При этом химические методы обеспечивают пролонгированный эффект [4].

Основой химического воздействия является добавление в рабочую среду химикатов, способных снизить, а в некоторых случаях и полностью остановить образование АСПО [17].

В основе действия ингибиторов в борьбе с парафиноотложениями лежат адсорбционные процессы, которые происходят на границе раздела фаз: нефть- поверхность металла трубы, нефть - дисперсная фаза. В наше время ингибиторы АСПО подразделяют на группы по определенному механизму действия. В таблице 8 приведена классификация химических реагентов, предотвращающих отложения АСПО.

Таблица 8 - Классификация химических реагентов, которые способствуют предотвращению отложений АСПО

Виды ингибиторов	Основные компоненты	Принцип действия
Диспергаторы	Соли металлов и высших СЖК; силикатно – сульфенольные растворы; сульфатированный щелочной лигнин СЩЛ.	На молекулярном уровне влияет на кристаллизацию компонентов нефти, образующих адсорбированный слой из молекул реагента на мелких зародышевых кристаллах углеводородов, которые препятствуют их слипанию.

Продолжение таблицы 8 - Классификация химических реагентов, которые способствуют предотвращению отложений АСПО

Смачиватели	Полиакриламид; органические фосфаты; силикаты металлов; синтетические полимерные растворы ПАВ.	На поверхности адсорбируется и создает гидрофильную пленку, которая препятствует адгезии гидрофобных кристаллов парафина на внутренних поверхностях труб.
Депрессоры	Сополимеры этилена с винилацетатом (ВЭС); Полиметакрилаты (ПМА «Д»); Парафлоу; Алкилфенолы	Адсорбируется на парафиновых кристаллах, что препятствует способности к агрегации и накоплению. Молекулы депрессора скрепляются полярными концами в углеводородной среде, образуя мицеллы.
Модификаторы	Низкомолекулярный полиизобутилен; атактический полипропилен; сополимеры этилена и сложных эфиров	Преобразовывают форму и внешнюю энергию кристаллов парафина, в результате понижается способность кристаллов к взаимному прикреплению к стенкам труб.
Реагенты комплексного действия	Реагенты марки СНПХ; различные присадки.	Предназначаются для ингибирования и одновременно для удаления АСПО, а также деэмульгирования эмульсионных составов.

2.3 Преимущества гелевых поршней по сравнению с другими методами очистки трубопроводов

Считается общепринятым, что задачи удаления парафиновых отложений, основанные на использовании традиционных механических методов неэффективны в тех случаях, когда участки не оснащены камерами запуска и приёма скребков. Это же справедливо и в случае трубопроводов для перекачки нефтепродуктов переменного сечения. К недостаткам

скребков можно отнести то, что при неплотности их прилегания к стенкам труб возможны пропуски парафинодержащих сред и формирование трудноудаляемых парафиновых пробок.

По указанным причинам для очистки трубопроводных каналов широко применяют так называемые гелевые составы. Они подразделяются на несколько групп, но в данной статье будут рассмотрены только гели - разделители нефтепродуктов.

Данные системы обладают рядом ценных свойств, среди которых следует отметить псевлопластичность и способность к восстановлению формы. Благодаря этому они легко проходят по трубопроводам со сложной геометрией и сужением сечения. К их достоинствам можно отнести то, что предотвращается смешение полярной и неполярной жидкостей.

Обычно длина гелевого поршня берётся около $0,1 \div 0,4$ % от протяжённости очищаемого трубопровода. Основой для изготовления служит полиакриламид (ПАА), который после образования разветвлённой структурной сетки приобретает вязкоупругие свойства. Благодаря создаваемому расклинивающему эффекту при перемещении поршня полностью перекрывается сечение нефтяного трубопровода.

Хвостовая часть гелевого разделителя по ходу его движения собирает все грязепарафиновые отложения.

В патентной литературе описаны различные составы гелевых поршней, основой изготовления которых в большинстве случаев выступает высокомолекулярный полиакриламид или каучук [1 – 3].

Недостатком большинства из них является низкий уровень герметизации полости трубы, токсичность поршня и высокая стоимость применяемых сырьевых компонентов.

Более удачным вариантом по составу и достигаемому результату является разделительный поршень для очистки трубопровода и разделения сред, содержащий полиакриламид, нефтепродукт, воду и два сшивающих агента - соль минеральной кислоты и порошкообразное производное

формальдегида [4]. Вместе с тем и для него отмечается невысокий уровень очистки трубопроводов от парафиновых отложений, особенно при диаметрах 300 мм и более с подкладными кольцами.

По указанной причине нами предложен оптимизированный состав, который представлен в таблице 9.[5]. Он включает водорастворимый полимер, углеводородную жидкость, органический и неорганический сшивающий агент и воду, причём роль органического сшивающего агента выполняет формальдегидсодержащий компонент при следующем соотношении компонентов, масс. %:

Таблица 9 – Оптимизированный состав

Вещество	Соотношение компонентов
Водорастворимый полимер	8,0 – 10,0
Углеводородная жидкость	6,0 – 8,0
Формальдегидсодержащий компонент	0,5 – 3,0
Неорганический сшивающий агент	0,001 – 0,003
Вода	остальное

В качестве водорастворимого полимера нами предложен порошкообразный гидрализованый полиакриламид (ПАА) с $MM = 8 - 18 \cdot 10^6$ и степенью гидролиза 5-20%, а в роли углеводородной жидкости - легкую нефть или дизельное топливо.

Роль органического сшивающего агента выполняет карбамидоформальдгидный концентрат марки КФК-85, получаемый хемосорбцией формальдегида раствором карбамида, представляющий водную композицию, содержащую смесь моно-, ди- и триметилломочевин с метиленгликолями (моно-, ди- и три-), выпускаемый по ТУ 2223 – 009 00206492-2007 в ПАО «Тольяттиазот»:

В качестве неорганического сшивающего агента используют алюмохромфосфатное связующее (АХФС), соответствующее требованиям

ТУ 2149-150-10964029-01 на ЗАО «ФК» г. Буй Костромской области или соли поливалентных металлов: хлорид или сульфат хрома, или хромово-калиевые квасцы.

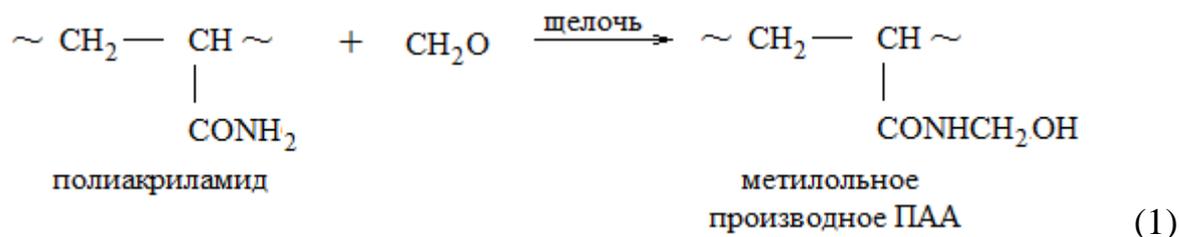
АХФС представляет собой вязкую жидкость темно-зеленого цвета с удельной массой 1550-1770 кг/м³ при 20⁰С и содержит 6,5-9,0 % массовой доли алюминия в пересчете на Al₂O₃, 3,5-4,5 % массовой доли хрома в пересчете на Cr₂O₃, 35-40 % массовой доли фосфатов в пересчете на P₂O₅, является пожаро- и взрывобезопасным продуктом.

В качестве углеводородной жидкости могут выступать керосин, дизельное топливо, низковязкая нефть. Её назначение состоит в предотвращении слипания частиц полиакриламида в более крупные агломераты при добавлении воды или водного раствора АХФС.

Растворителем служила пресная или минерализованная пластовая вода с минерализацией до 100 г/л.

При изготовлении композиции реализуются следующие химические процессы.

Входящий в состав карбамидоформальдегидного концентрата формальдегид взаимодействует с амидными группами ПАА с образованием соответствующих метилольных производных. Вполне понятно, что функциональность получаемого модифицированного полиакриламида определяется количеством добавляемого формальдегидсодержащего продукта.



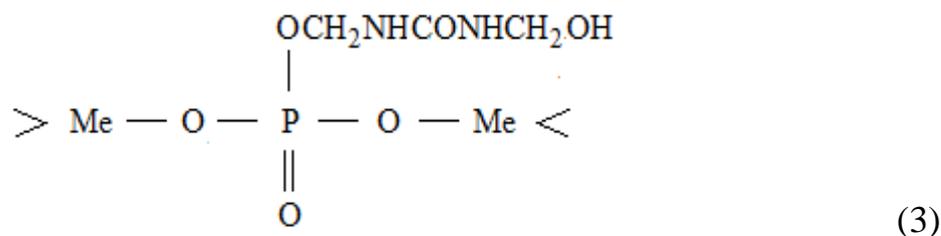
Образовавшееся модифицированное производное полиакриламида способно конденсироваться в кислой среде с формированием

пространственной сетки благодаря взаимодействию метилольных и амидных групп.



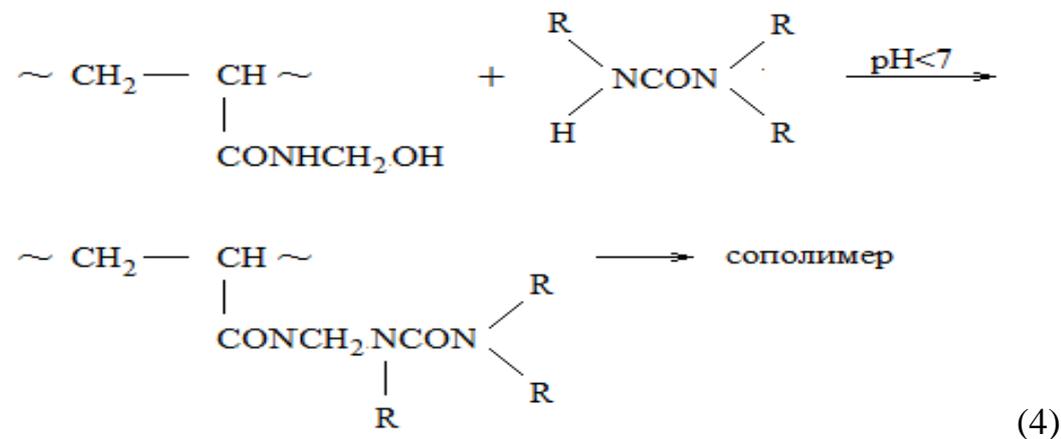
Роль кислотного сшивающего агента выполняет кислый металлофосфат, образующий с метилолмочевинами карбамидоформальдегидного концентрата сложный эфир.

Применительно к диметилолмочевине его химическое строение может быть представлено следующей структурной формулой



где Me – Al, Cr.

В результате этого процесса также формируется полимерная разветвлённая сетка, термическая стабильность которой повышается благодаря наличию в ней фосфатных неорганических мостиков.



где R – H, CH₂OH.

Наряду со сшивкой метилольных производных ПАА становится возможной их соконденсация с метилолмочевинами согласно вышеприведённой реакции. В результате её протекания, подтверждённой методом ЯМР-спектроскопии, формируются требуемые вязкоупругие характеристики полимерного гелевого поршня.

Технология изготовления гелевой композиции достаточно проста и включает последовательную загрузку компонентов в смесительный аппарат и её перекачку в трубопровод при помощи агрегата ЦА-320 после достижения вязкости в (1,5 – 3) μ .

$$\mu = d^2 * (\rho_1 - \rho_2) * g/v, \quad (5)$$

μ – вязкость раствора, пуаз;

d – диаметр набухшей частицы ПАА, м;

ρ_1 – плотность набухшего полиакриламида в присутствии добавки КФК-85, кг/м^3 ; ρ_2 – плотность солевого отверждающего раствора, кг/м^3 ;

g – ускорение свободного падения, м/с^2 ;

v – скорость седиментации, м/с .

Если принять $d = 0,003$ м, $\rho_1 = 1100$ кг/м^3 , $\rho_2 = 1050$ кг/м^3 , $V = 0,0001$ м/с , то $\mu = 0,25$ пуаз [3].

В дальнейшем процесс протекает с автоускорением и в зависимости от температуры завершается в течение 2 – 4 часов.

Схема размещения гелевого поршня в очищаемом трубопроводе представлена на рисунке 5; 1 – нефтепродукт (водонефтяная эмульсия); 2 – герметизатор резинокордный; 3 – поршень поролоновый №1; 4 – гелевый разделительный поршень; 5 – поршень поролоновый №2; 6 – вытесняющая среда (вода или инертная газовая смесь).

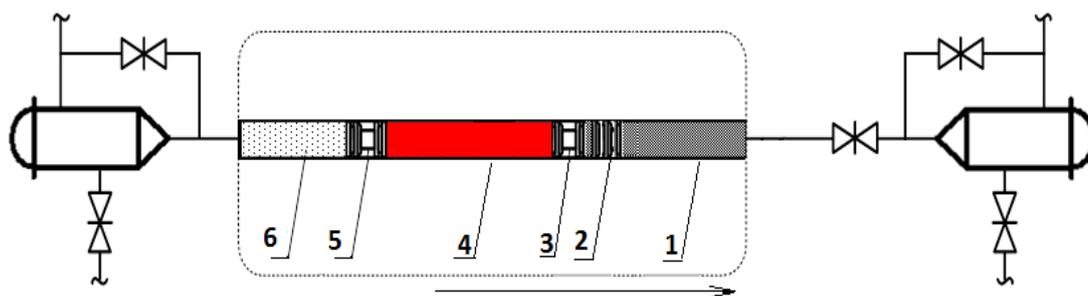


Рисунок 5 – Схема размещения гелевого поршня в очищаемом трубопроводе

Продавка готового поршня в полость очищаемого трубопровода осуществляется под давлением с помощью баллонов с азотом без использования камеры приема-пуска, что обеспечивает высокую степень безопасности при выполнении работ. Перемещение гелевого поршня по трубе достигается с помощью инертного газа, либо потоком воды, подаваемой насосом.

Эффективность очистки стенок трубы, рассчитанная по количеству выведенных из трубы грязе-парафиновых отложений, отнесенных к количеству отложений в трубе до её очистки, варьирует от 70 до 95%, что несколько выше, чем у известных аналогов.

Метод успешно апробирован ООО «Дельта-пром инновации» на российских и зарубежных предприятиях.

С использованием гелевых поршней освобождены от отложений, нефтепродуктов, водонефтяных эмульсий 11 участков магистральных нефтепроводов с подкладными кольцами диаметром от 300 мм до 1200 мм общей длиной более 70 км, в том числе подводные переходы через реки.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработана композиция для изготовления гелевых поршней, включающая водорастворимый полиакриламид, углеводородную жидкость, органический и неорганический сшивающие агенты. Получаемый сополимер может найти широкое применение для очистки трубопроводов от грязе-парафинистых и битуминозных отложений.

Вязкоупругие гелевые поршни позволяют осуществлять очистку нефтегазопроводов, имея ряд преимуществ, а именно:

- поршень обладает эластичными свойствами, что способствует деформированию без разрушения при прохождении сужений;
- способен полностью перекрывать сечение нефтепровода;
- очищает с поверхности трубы различного рода примеси и загрязнения, диспергируя их в своем объеме;
- позволяет проводить очистку в трубопроводах, которые не оснащены камерами пуска – приема ОУ, а также в трубах переменного диаметра, которые могут иметь резкие повороты и местные сопротивления;
- увеличивают пропускную способность нефтегазопроводов;
- низкие энергозатраты на оборудование;
- самый экологически безопасный способ очистки.

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1 Методики экспериментов

1. Методика была разработана на основе патента № 2619682, авторов С.В. Афанасьева, В.Г. Беликовой, В.А. Волкова и А.Н. Турапина «Многофункциональный гелевый поршень для очистки трубопроводов и разделения сред и способ его получения».

Оборудование: два стеклянных стакана на 150мл, стеклянная палочка для перемешивания, технические весы, пипетка на 1мл, мерный цилиндр на 100мл.

Реагенты:

Эксперимент 1: КФК-85, АХФС(плотность 1,645), полиакриламид, дизельное топливо, хлорид натрия, дистиллированная вода.

Эксперимент 2: КФК-85, АХФС(плотность 1,645), полиакриламид, дизельное топливо, хлорид натрия, карбамид, дистиллированная вода.

На рисунке 6 представлены реагенты.

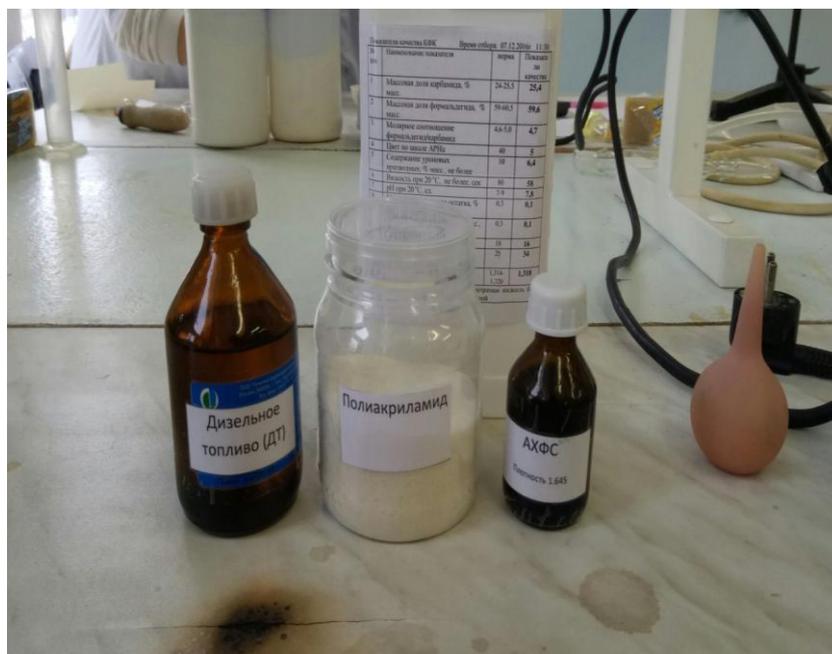


Рисунок 6 – Реагенты эксперимента

Ход работы:

Эксперимент 1. В мерном цилиндре отмеряем 75 мл H_2O , на технических весах взвешиваем 5 г $NaCl$, 0,15 г АХФС и 5 г КФК-85 (рис. 7).

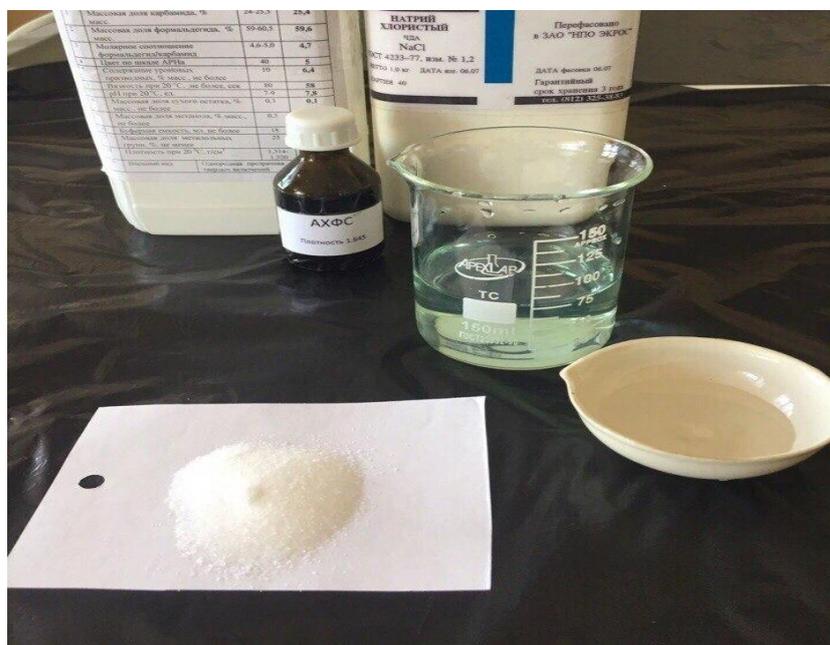


Рисунок 7 – Навеска 5г $NaCl$, навеска 5г КФК – 85 и вода в стеклянном стакане с 0,15г АХФС

Смешиваем все реагенты в стеклянном стакане на 150 мл до полного растворения и получаем раствор 1 (рис. 8).

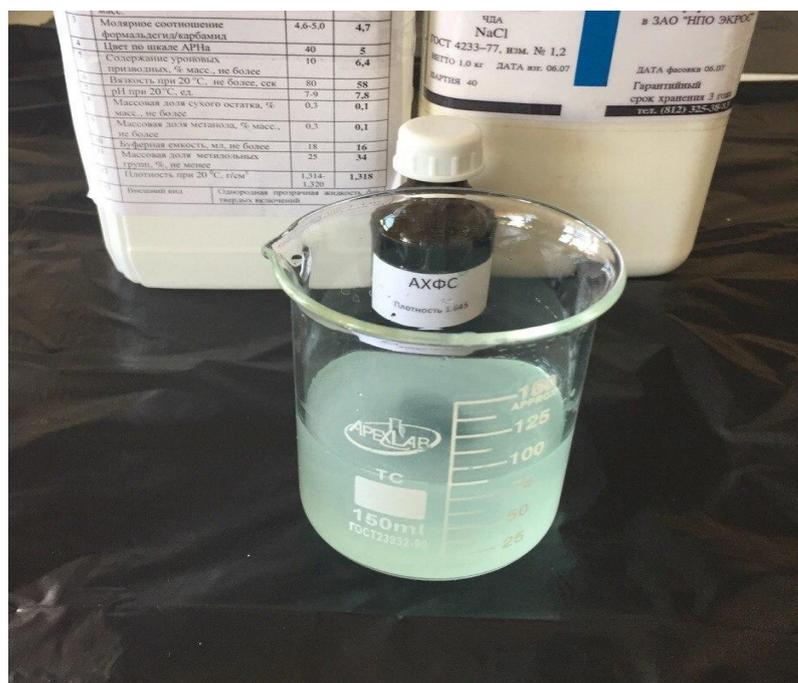


Рисунок 8 – Раствор 1

На технических весах взвешиваем 9 г полиакриламида (рис. 9).

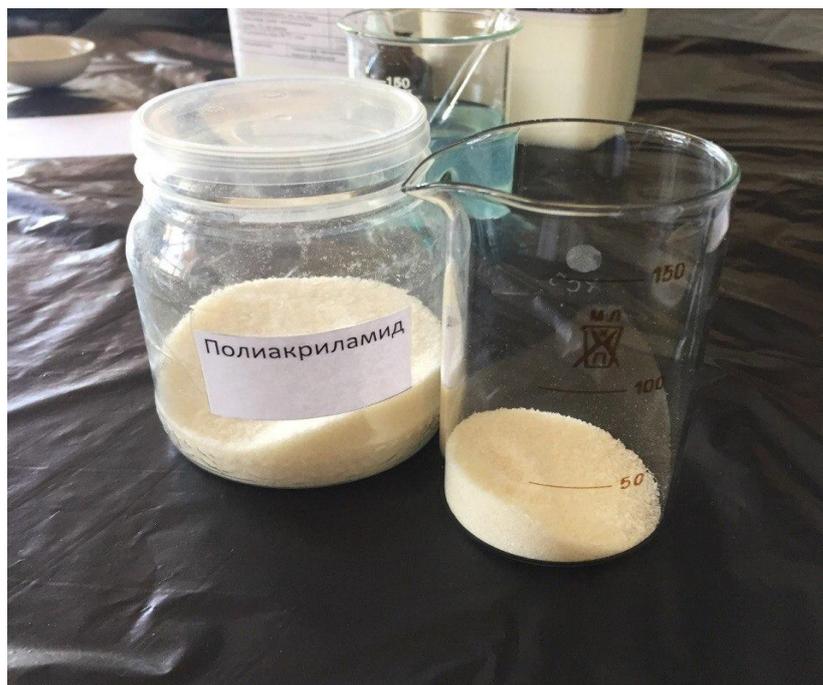


Рисунок 9 – Навеска 9г полиакриламида

Тщательно перемешиваем во втором стеклянном стакане навеску 9 г полиакриламида и 6 г дизельного топлива до полного смачивания и получаем раствор 2 (рис. 10).

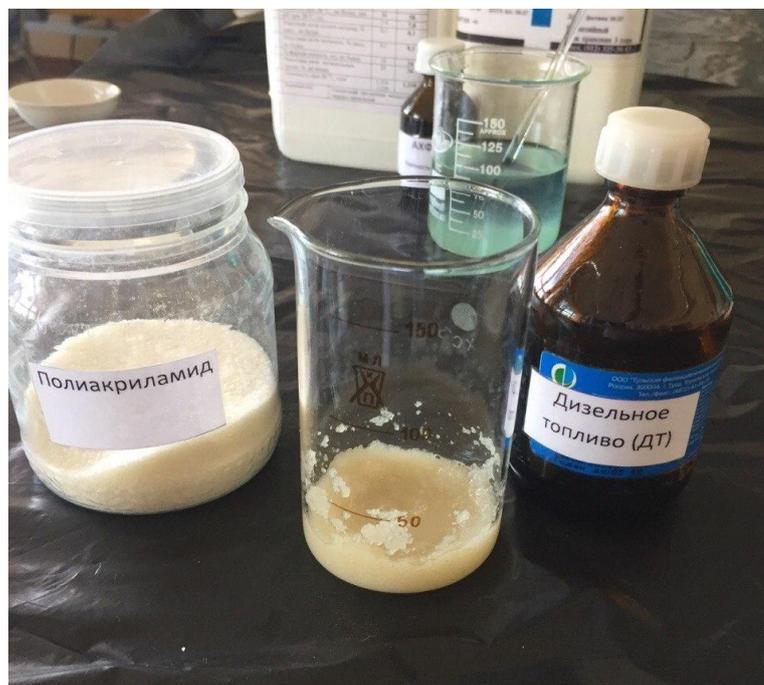


Рисунок 10 – Раствор 2

Затем в раствор 1 при перемешивании добавляем в течение 30сек-2мин раствор 2.

Выдержка образующегося состава 1-2 часа.

Эксперимент 2. В мерном цилиндре отмеряем 75 мл H_2O , на технических весах взвешиваем 5 г $NaCl$, 0,15 г АХФС, 10 г КФК-85 и 10 г карбамида (рис. 11).

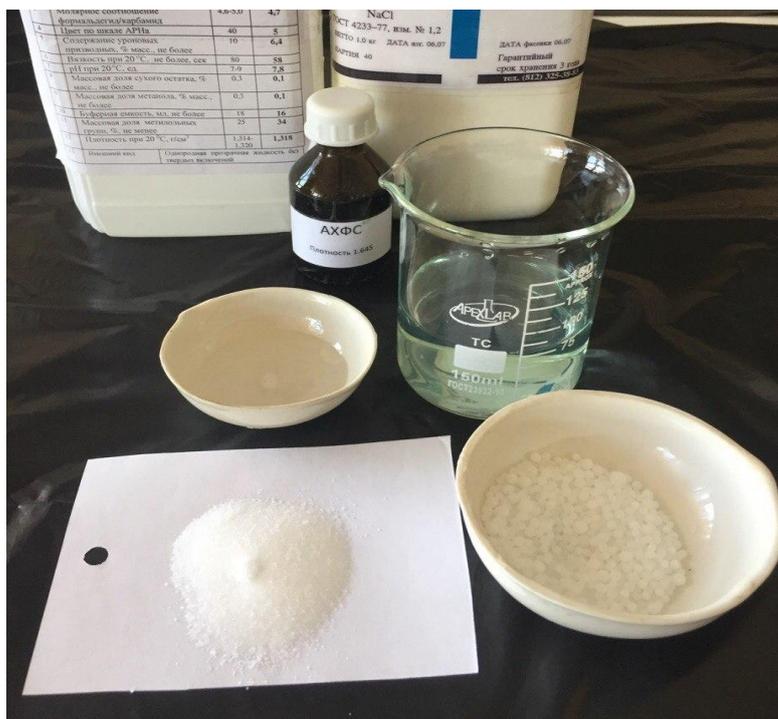


Рисунок 11 – Навеска карбамида 10г, 5г $NaCl$, 0,15г АХФС, 10г КФК-85

Смешиваем все реагенты в стеклянном стакане на 150 мл до полного растворения (раствор 1).

На технических весах взвешиваем 9 г полиакриламида и 6 г дизельного топлива. Тщательно перемешиваем во втором стеклянном стакане до полного смачивания полиакриламида маслом (раствор 2).

Затем в раствор 1 при перемешивании добавляем в течение 30сек-2мин раствор 2.

Выдержка образующегося состава составляет так же 1-2 часа.

2. Методика была разработана на основе патента № 2608164, авторов Э.В. Аносов, Д.А. Молодан, И.В. Мاستабай

«Композиционный состав для очистки шлейфов газовых скважин от воды и механических примесей и способов его формирования».

Оборудование: два стеклянных стакана на 150мл, стеклянная палочка для перемешивания, технические весы, пипетка на 1мл, мерный цилиндр на 100мл.

Реагенты:

Эксперимент 3: полиакриламид, формалин, кислота лимонная, вода.

Эксперимент 4: полиакриламид, формалин, кислота лимонная, карбамид, вода.

На рисунке представлены реагенты экспериментов

Ход работы:

Эксперимент 3. На технических весах взвешиваем 2 г лимонной кислоты и доводим дистиллированной водой до 100 мл (рис. 12).

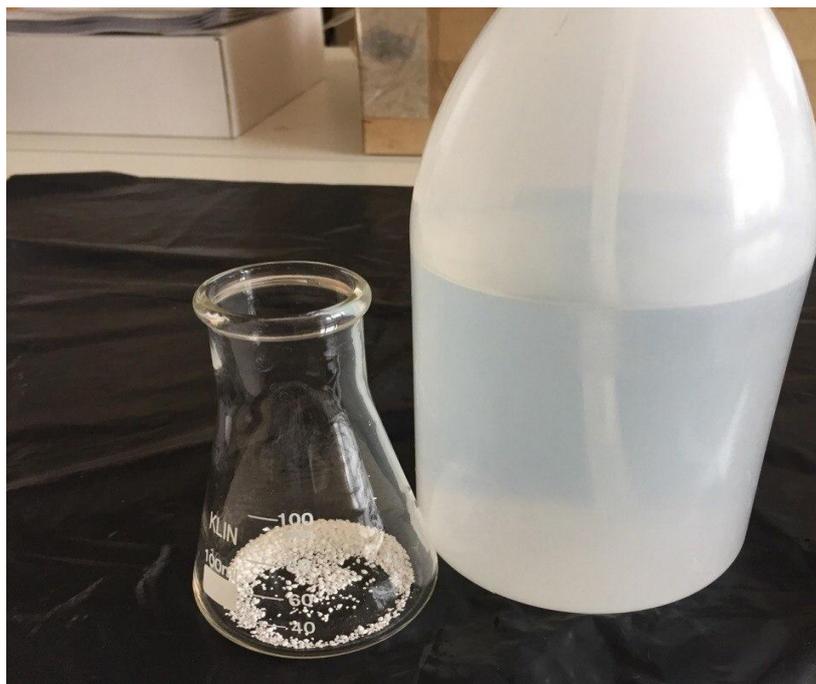


Рисунок 12 – Навеска 2 г лимонной кислоты, $H_2O_{\text{дист}}$

В стакан на 150 мл добавляют 3 г 2% лимонной кислоты, 22,5 г формалина и 75 мл дистиллированной воды, при этом тщательно перемешивая компоненты (рис. 13).



Рисунок 13–Навеска 3 г лимонной кислоты, 22,5 г формалина, 75 мл $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$

В раствор добавляют расчетное количество полиакриламида, при перемешивании, в течении 30сек – 2мин (рис. 14).



Рисунок 14 – Раствор 1 и навеска полиакриламида 9 г

Эксперимент 4. В мерный цилиндр отмеряем 75 мл $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$, на технических весах взвешиваем 22,5 г формалина, 7,5 г карбамида, 3 г лимонной кислоты (рис. 15).

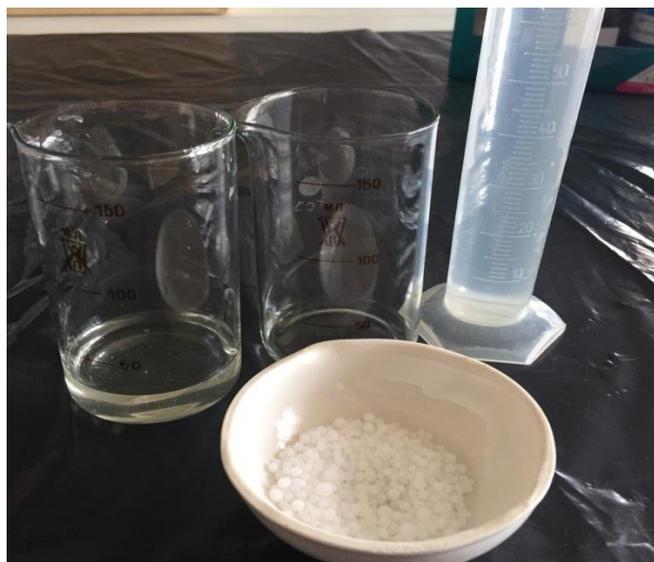


Рисунок 15 – 75 мл $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$, 22,5 г формалина, 3 г лимонная кислоты, 7,5 г карбамида

Смешиваем все реагенты в стакане на 150 мл (раствор 1).

На технических весах взвешиваем 7,5 г полиакриламида и при перемешивании постепенно добавляем в раствор 1.

Выдержка образующегося состава составляет так же 1-2 часа.

3.2 Результаты эксперимента

В результате 1 и 3 эксперимента спустя 2 часа мы получили эластичные гелевые поршни разных составов (рис. 16), (рис. 17).

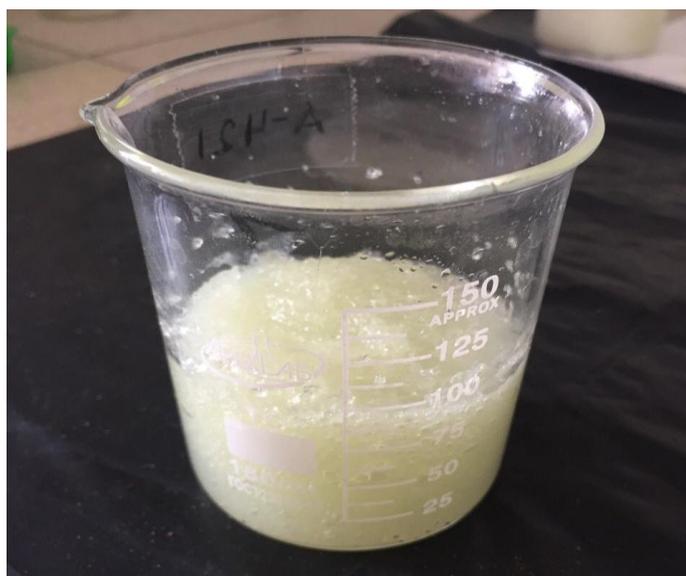


Рисунок 16 – Гелевый поршень эксперимента №1

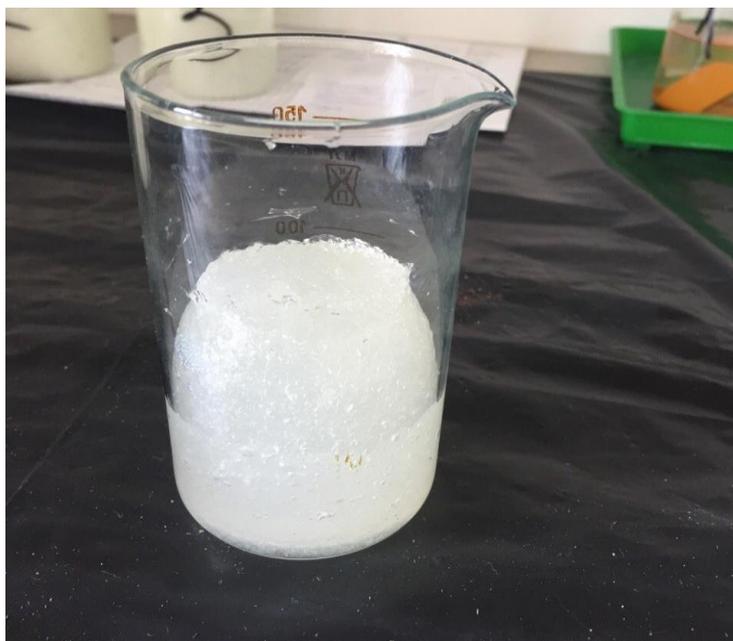


Рисунок 17 – Гелевый поршень эксперимента №3

В результате 2 и 4 экспериментов мы получили более упругие и эластичные гелевые составы. Добавление карбамида в составы 1 и 3 экспериментов позволило улучшить механические свойства и качество гелевых продуктов при эксплуатации в техническом процессе. «Новые» полученные гелевые поршни позволят эффективнее очищать трубопроводы различной кривизны от остатков нефтепродуктов, что поможет затрачивать на очистку меньше времени с большей продуктивностью (рис 18), (рис. 19).



Рисунок 18 – Гелевый поршень эксперимента №2



Рисунок 19 – Гелевый поршень эксперимента №4

3.3 Расчетный анализ гелевых поршней

Для сравнения механических свойств полученных поршней был использован метод определения упругости по деформации поршня с помощью 2 кг груза.

Расчет силы упругости производится по формуле:

$$F = k\Delta l, \quad (5)$$

где k – жесткость тела

Δl –длина деформации тела

Расчет жесткости тела производится по формуле:

$$k = \frac{mg}{l}, \quad (6)$$

где m – масса тела

g –ускорения свободного падения

l –длина тела

Жесткостьгелевого поршня эксперимента 1:

$$k = \frac{mg}{l} = \frac{0.0954\text{кг} * 9.8\text{Н/кг}}{0.045\text{м}} = 20.77 \text{ Н/м}$$

Сила упругости гелевого поршня эксперимента 1:

$$F = 20.77\text{Н/м} * 0.027\text{м} = 0.5609 \text{ Н}$$

Жесткость гелевого поршня эксперимента 2:

$$k = \frac{mg}{l} = \frac{0.1082\text{кг} * 9.8\text{Н/кг}}{0.045\text{м}} = 23.56 \text{ Н/м}$$

Сила упругости гелевого поршня эксперимента 2:

$$F = 23.56\text{Н/м} * 0.028\text{м} = 0.6596 \text{ Н}$$

Жесткость гелевого поршня эксперимента 3:

$$k = \frac{mg}{l} = \frac{0.0962\text{кг} * 9.8\text{Н/кг}}{0.045\text{м}} = 20.95 \text{ Н/м}$$

Сила упругости гелевого поршня эксперимента 3:

$$F = 20.95\text{Н/м} * 0.03\text{м} = 0,6285 \text{ Н}$$

Жесткость гелевого поршня эксперимента 4:

$$k = \frac{mg}{l} = \frac{0.0984\text{кг} * 9.8\text{Н/кг}}{0.045\text{м}} = 21.42 \text{ Н/м}$$

Сила упругости гелевого поршня эксперимента 4:

$$F = 21.42\text{Н/м} * 0,032\text{м} = 0,6854 \text{ Н}$$

3.4 Материальный баланс

Рассчитаем состав гелевого поршня №1 приведенного в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав гелевого поршня 1

Вещество:	Содержание	
	масса компонента, г	массовая доля, %
Вода	75	74,89
АХФС	0,15	0,15
КФК-85	5	4,99
NaCl	5	4,99
Полиакриламид	9	8,99
Дизельное топливо	6	5,99
Итого:	100,15	100,00

Состав гелевого поршня № 2 приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Состав гелевого поршня 2

Вещество:	Содержание	
	масса компонента, г	массовая доля, %
Вода	75	65,13
АХФС	0,15	0,13
КФК-85	10	8,68
NaCl	5	4,35
Полиакриламид	9	7,82
Дизельное топливо	6	5,21
Карбамид	10	8,68
Итого:	115,15	100,00

Состав гелевого поршня № 3 представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Состав гелевого поршня 3

Вещество:	Содержание	
	масса компонента, г	массовая доля, %
Вода	77,94	71,18
Лимонная кислота	0,06	0,05
Формалин	22,5	20,55
Полиакриламид	9	8,22
Итого:	109,5	100,00

Состав гелевого поршня № 4 представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Состав гелевого поршня 4

Вещество:	Содержание	
	масса компонента, г	массовая доля, %
Вода	77,94	67,49
Лимонная кислота	0,06	0,05
Формалин	22,5	19,48
Полиакриламид	7,5	6,49
Карбамид	7,5	6,49

Итого:	115,5	100,00
--------	-------	--------

Рассчитаем необходимое количество компонентов для получения поршней длиной 2 м для прочистки трубы диаметром до 1,2 м. Плотность поршней принимаем 1000 кг/м³.

Объем поршня:

$$V_{\Pi} = l \cdot \frac{\pi \cdot d_{\text{тр}}^2}{4} \quad (7)$$

$$V_{\Pi} = 2 \cdot \frac{3,14 \cdot 1,2^2}{4} = 2,26 \text{ м}^3$$

Масса поршня:

$$m_{\Pi} = V_{\Pi} \cdot \rho \quad (8)$$

$$m_{\Pi} = 2,26 \cdot 1000 = 2260 \text{ кг}$$

Расчет компонентного состава для получения поршня такой массы представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Компонентный состав поршня

Компонент:	Масса компонента, кг			
	Поршень 1	Поршень 2	Поршень 3	Поршень 4
АХФС	3,390	2,938		
КФК-85	112,774	196,168		
NaCl	112,774	98,310		
Диз. топливо	135,374	117,746		
Полиакриламид	203,174	176,732	185,772	146,674
Вода	1692,514	1471,938	1608,668	1525,274
Карбамид		196,168		146,674
Лимонная к-та			1,130	1,130
Формалин			464,430	440,248

Заключение

В ходе бакалаврской работы был проанализирован состав отложений на внутренних стенках нефтегазопроводов, а также непосредственно их влияние на трубопроводный транспорт. Были изучены методы борьбы с АСПО для очистки трубопроводов. Так же был проведен анализ состава нефти и её примесей, влияющих на образования нефтешлама при транспортировке нефтепродуктов. Проведен патентный поиск по составу вязкоупругих разделительных гелевых поршней на основе водорастворимых полимеров, для дальнейшего исследования и усовершенствования физико-химических свойств поршня.

Борьба с образованием АСПО определяется многими способами очистки, которые тоже были изучены в данной работе и среди которых был рассмотрен преимущественно гелевый разделительный поршень, как метод очистки.

В экспериментальной части были рассмотрены методики получения гелевых композиции, а также проведен анализ сравнения упругостей гелевых разделительных поршней. Сила упругости поршня во втором эксперименте, где к портотипу был добавлен карбамид, превысила на 0,0987 Н силу упругости 1 изготовленного поршня. Сила упругости четвертого поршня, где компонентом повышающим упругость так же является карбамид, превысила на 0,0569 Н силы упругости третьего изготовленного поршня.

В настоящее время известные способы предотвращения образований АСПО в трубопроводах не позволяют полностью решить проблему, поэтому проблема очистки трубопроводов от АСПО остается актуальной. Для её решения целесообразно продолжить исследования составов вязкоупругих гелевых поршней, для улучшения физико-химических свойств гелевых композиции.

Список используемых источников

1. Афанасьев С.В. Гелевые составы для очистки трубопроводов от отложений [Текст] / Афанасьев С.В, Волков В.А. Турапин А.Н. // ООО «Дельта-пром инновации», ПАО «Тольяттиазот» - 2017. С. 1 – 4.
2. Афанасьев С.В. Гелевые разделительные поршни для вытеснения нефти, нефтепродуктов и различных загрязнений из магистральных трубопроводов[Текст] / Афанасьев С.В, Волков В.А. Турапин А.Н. // Журнал: Нефть. Газ. Новации. – 2017. С. 40 – 45.
3. Афанасьев С. В. Карбамидоформальдегидный концентрат [Текст] / С. В. Афанасьев, С. В. Махлай. Технология. Переработка. Монография. – Самара: изд-во СНЦ РАН, 2012. С. – 298.
4. Афанасьев С.В. Химия и технология карбамидоформальдегидного концентрата. [Текст] / С. В. Афанасьев, С. В. Махлай. Монография. – Самара: изд-во СНЦ РАН, 2007. С. – 285.
5. Ахмадуллин К.Р. Энергосберегающие технологии трубопроводного и водного транспорта нефтепродуктов [Текст] /Ахмадуллин К.Р.// Автореф. техн. Наук Уфа, 2005. С. –46.
6. Байков И.Р. Опыт использования полимерных систем для очистки трубопроводов [Текст] /Байков И.Р, Ахмадуллин К.Р.// Транспорт и хранение нефтепродуктов. –1998. № 7–С. 17.
7. Белоусов Ю.П. Вязкоупругие гели в трубопроводном транспорте нефти[Тексте] /Белоусов Ю.П, Гареев М.М,Труфакина М.М, Терехова М.В. // Нефтяное хозяйство – 1991. - №6. С. 39.
8. Белоусов Ю.П. Вязкоупругий полимерный разделитель при монтаже нефти и проводов [Текст] /Белоусов Ю.П, Гареев М.М,Труфакина М.М, Юдина Н.В.// 10-я школа-семинар по проблемам трубопроводного транспорта: тез. докл. Уфа: ВНИИСПТнефть, 1987 - с. 56.
9. Бруссар Д.Е. Очистка газопровода гель-поршня[Текст] /Бруссар Д.Е. // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. -1982 -№7. с. 56-59.

10. Бурных В, Исследование технологического процесса очистки газопроводов от гелями и их применение в нефти[Текст] /Бурных В, Дутчак И, Ковалева Л, и Макеев А, Слесарев В. // Нефтяник.-1994. № 3.- 29-32.
11. Вернуй Б. Трубопроводные скребки[Текст] /Вернуй Б. // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1980 № 9. - 84-86.
12. Дегтярев В.Н. Применение гелевых разделительных поршней для поддержания пропускной способности трубопроводов[Текст] /Дегтярев В.Н. // Нефтяное хозяйство. – 2006. № 11. С. 126-127.
13. Дегтярев В.Н. Подготовка нефтепродуктов к кенсервации и ликвидации с использованием гелевых разделительных поршней[Текст]/ Дегтярев В.Н. // Интервал. – 2004. - №4. – С. 73-76.
14. Дегтярев В.Н. Очистка технологических трубопроводов с использованием гелевых поршней[Текст] /Дегтярев В.Н, Перунов В.П, Ваганов. О.А. // Транспорт и подготовка нефти. – 2003. № 6. С. 101-103.
15. Емков А.А. Полимерные пробки для очистки нефтепроводов от смолопарафиновых отложений[Текст] /Емков А.А, Сковородников Ю.А, Подузов И.М. // Сбыт, подготовка и транспорт нефти и воды. – Тр. ВНИИСПТнефти. – 1974. – Вып. 19. – С. 101 – 103.
16. Закиров Г.З. Некоторые вопросы движения разделителей при последовательной перекачке нефтепродуктов[Текст] / Закиров Г.З, Савельев М.П, Порайко И.Н. // Нефть и газ. – 1961. № 3 – С. 21 – 22.
17. Игнатов А.Е. Очистка нефтепровода Мичуринск - Кременчуг от парафино - смолистых отложений с помощью водорастворимых полимеров[Текст] / Игнатов А.Е, Савельев М.П, Порайко И.Н. // Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. – 1789. № 8. – С.6 – 9.
18. Инструкция по применению полимерного гелевого разделителя при испытаниях нефтепроводов.[Текст] // Институт химии нефти со РАН. – Томск: Центрсибнефтепровод, 1987.
19. Макаров С.П. Методы очистки внутренней поверхности магистральных нефтепродуктопроводов[Текст] / Макаров С.П, Прохоров

А.Д, Челинцев С.Н // Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 2004. № 3. – С. 4 – 6.

20. Мастобаев Б.Н. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти [Текст] /Мастобаев Б.Н., Шамаззов А.М, Мосумзаде Э.М. // Химия, 2002 С. – 24.

21. Мустафин Ф.М. Промысловые трубопроводы и оборудование [Текст]/ Мустафин Ф.М,Быков Л.И, Гумеров А.Г. // Издательство: Москва, недра, 2004 С. – 664.

22. Пат. №2326747 России, МПК. Композиционный состав для очистки трубопроводов и разделения сред [Текст] /Перунов В.П., Волокдаева О.В., Галямов В.Г., Дягтерев В.М. Заявл. 20.08.2007, опубл. 20.06.2008 Бюл №17.

23. Пат №2608164 России, МПК. Композиционный состав для очистки шлейфов газовых скважин от воды и механических примесей и способ его формирования [Текст] /Анососв Э.В, Молодан Д.А, Мастабай И.В. Заявл. 20.08.2015, опубл. 16.01.17 Бюл №2.

24. Пат №2112179 России МПК. Состав разделителя для очистки трубопровода и разделения сред и способ его изготовления [Текст] / Черепанов А.Н, Ильин Е.Г, Сабиров У.Н. Заявл. 06.12.1993, опубл 27.05.1998 Бюл №13.

25. Пат №2115858 России МПК. Способ подготовки к ремонту нефтепродуктопровода [Текст] /Гурьянов В.Ю, Дягтерев В.Н, Перунов В.П. Заявл 28.02.1996, опубл 20.07.1998 Бюл №29.

26. Пат №2209364 России МПК. Состав разделительного поршня для очистки трубопровода, разделения сред [Текст] / Дегтярев В.Н, Перунов В.П. Заявл 20.10.2002, опубл 27.03.2003 Бюл №21.

27. Пат №2271879 Росси МПК. Композиционный состав для очистки и разделения сред [Текст] /Перунов В.П, Дягтерев В.Н, Волокдаева О.В. Заявл 27.10.2004, опубл 20.03.2006 Бюл №8.

28. Пат №2272957 России. Состав очистного гелеобразного поршня для очистки трубопроводов и способ его формирования[Текст] / Ахмадуллин К, Байков И.Р, Шакиров Б.М. Заявл. 18.06.2004, опубл. 27.03.2006 Бюл №9.

29. Пат №2608164 России. Композиционный состав для очистки шлейфов газовых скважин от воды и механических примесей и способ его формирования[Текст] /Анососв Э.В., Молодан Д.А., Мاستабай И.В. Заявл. 20.08.2015, опубл. 16.01.17 Бюл №2.

30. Пат №2619682 России. Многофункциональный гелевый поршень для очистки трубопроводов и разделения сред и способ его получения [Текст] / Афанасьев С.В., Волков В.А., Беликова В.Г. Заявл. 24.06.2015, опубл. 17.05.2017 Бюл №1.

31. Порайко И.Н. Снижение давления в промышленном трубопроводе с помощью полиакриламида[Текст] /Порайко И.Н. Арутюнов А И. // Нефтепромысловое дело.

32. Применение гелей для очистки трубопроводов от загрязнений / [Текст] //Нефтепромысловое дело. – 1978. - № 6. – С. 46 - 46.

33. РД-75.180.00-КТН-135-09. Правила освобождения от нефти при выводе из эксплуатации и консервации магистральных нефтепроводов.[Текст] // ОАО «Транснефть», 2008.

34. РД 153-39.4Р-118-02 Правила испытания линейной части действующих магистральных нефтепроводов[Текст] // ОАО Транснефть, Уфа: ИПТЭР, 2002.

35. Саттаров Р.М. Промышленное внедрение магнитоактивного вязкоупругого разделителя для очистки трубопроводов[Текст] /Саттаров Р.М, Гермашев А. И, Панахов Г.М. // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. - цниитэнефтехим, 1986. - № 5. – С. 6 – 8.

36. Сорокин С.А., Хавкин С.А. Особенности физико-химического механизма образования АСПО в скважинах[Текст] // Бурение и нефть. 2007. №10. С. 30-31.

37. М.Л. Медведева. Коррозия и защита магистральных трубопроводов и резервуаров[Текст] /М.Л. Медведева, А.В. Мурадов, А.К. Прыгаев// Учебное пособие для вузов нефтегазового профиля. - М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – С.250 .
38. Минеев Б.П., Болигатова О.В. Два вида парафина, выпадающего на подземном оборудовании скважин в процессе добычи нефти[Текст] / Минеев Б.П., Болигатова О.В. // Нефтепромысловое дело. 2004. №12. С. 41-43.
39. Небогина Н.А. Особенности формирования и осадкообразования водонефтяных эмульсий[Текст] /Небогина Н.А., Прозорова И.В., Юдина Н.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. №1. С. 21-23.
40. Новая американская инструкция осмотра резервуаров в целях их предупредительного ремонта[Текст]// Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 1995. – № 7. – С.19.
41. Anthony C. Yu.Scalable manufacturing of biomimetic moldable hydrogels for industrial applications [Text]/ Anthony C. Yu, Haoxuan Chen, Doreen Chan.
42. M. Enas Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review [Text] / M. Enas //Open Access funded by Ministry of Science & Technology, Egypt, 2015. – PP. 105-121.
43. M. Koller "Surface Cleaning and Conservation" [Text] / M. Koller, //Los Angeles: The Getty Conservation Institute, Conservation 15: 200 – PP. 5-6.
44. StiefelA.D.Design and Realization of a Test Stand for Optical Fluid Dynamic Research of Gels [Text]/ .StiefelA.D, Kirchberger C.U,Ciezki H.K // DLR Institute of Space Propulsion, Lampoldshausen, Langer Grund, 74239 Hardthausen, Germany, 2017. – PP. 1-7.
45. Pipeline Pigging And Cleaning: What Do We Really Know About It?[<https://pgjonline.com>].