Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Профиль Химическая технология топлива и газа
Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Влияние низкочастотной акустической обработки и присадок комплексного действия на реологические и энергетические параметры нефтей

УДК 665.7.035.6:534

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Мельник Надежда Сергеевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Попок Е.В.	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З.В.	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Раденков Т.А.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

Томск – 2017 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результаты образовательной деятельности
Р1	Применять глубокие, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии в профессиональной деятельности.
Р2	Ставить и решать инновационные задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии с учетом минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду.
Р3	Разрабатывать новые технологические процессы на основе математического моделирования, проектировать и использовать энерго-и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
Р4	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области разработки и оптимизации технологических процессов и систем с позиций энерго- и ресурсосбережения.
Р5	Внедрять и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
Р6	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности.
Р7	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
Р8	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
Р9	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) 18.04.01 Химическая технология
Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ _____ Юрьев Е.М.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ5Б	**Мельник Надежде Сергеевне**

Тема работы:

Влияние низкочастотной акустической обработки и присадок комплексного действия на реологические и энергетические параметры нефтей	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 05.04.2017 г. №2423/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	23 мая 2017 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе *(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).*	Высокопарафинистые нефти Верхне-Салатского (Томская область), Восточно-Уренгойского (Ямало-Ненецкий АО) и Арчинского месторождений (Томская область). Депрессорные реагенты: полимерные присадки Difron 3004, Flexoil WM 1470, K-210. Акустическая обработка нефтей проводилась на лабораторном аналоге вибратора электромагнитного активационного ВЭМА-0,3 (частота 50 Гц, виброускорение 100g).

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов *(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).*	Воздействие низкочастотной акустической обработки, присадок комплексного действия, а также влияния совместной физико-химической обработки на вязкость, температуру застывания, величину предельного напряжения сдвига и внутреннюю энергию разрушения структуры нефтяной системы Установление возможности применения физико-химической обработки нефтяных дисперсных систем, исходя из соотношения структурообразующих компонентов – парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ.
Перечень графического материала *(с точным указанием обязательных чертежей)*	

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	**доцент, к.т.н., Криницына Зоя Васильевна**
Социальная ответственность	**ассистент, Раденков Тимофей Александрович**

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Последние достижения в области снижения проблем с парафиновыми отложениями с использованием полимерного модификатора кристаллического парафина

Технология транспортировки высокопарафинистой нефти с применением депрессора температуры застывания и осаждения парафина в трубопроводе

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент. каф. ХТТ и ХК	Попок Е.В.	к.т.н.		15.02.17г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Мельник Надежда Сергеевна		15.02.17г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 150 с., 31 рисунок, 32 таблицы, 80 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: высокопарафинистая нефть, полимерная присадка, смолисто-асфальтеновые вещества, парафиновые углеводороды, низкочастотная акустическая обработка.

Объектом исследования являются высокопарафинистые нефти Верхне-Салатского (Томская область), Восточно -Уренгойского (Ямало-Ненецкий АО) и Арчинского месторождений (Томская область). В качестве депрессорных реагентов были выбраны полимерные присадки Difron 3004, Flexoil WM 1470, K-210.

Цель работы – исследование влияния депрессорных присадок и низкочастотного акустического воздействия на вязкостно-температурные и энергетические характеристики высокопарафинистых нефтей.

В процессе работы проводились экспериментальные работы по изучению влияния низкочастотной акустической обработки, присадок комплексного действия, а также совместной физико-химической обработки на температуру застывания, динамическую вязкость, величину предельного напряжения сдвига и внутреннюю энергию разрушения структуры нефтяной системы.

В результате исследования получены новые данные по влиянию полимерных присадок и низкочастотной акустической обработки на вязкостно-температурные и энергетические характеристики высокопарафинистых нефтей различного состава. Установлена возможность применения комплексной физико-химической обработки нефтяных дисперсных систем, исходя из соотношения структурообразующих компонентов – парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ.

В будущем планируется продолжение работы по направлению в данной тематике.

Перечень условных обозначений, сокращений

НАО – низкочастотная акустическая обработка

ИНПН – измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов

$Т_з$ – температура застывания

ССЕ – сложная структурная единица

АСПО – асфальтосмолопарафиновые отложения

НДС – нефтяная дисперсная система

САК – смолисто-асфальтеновые компоненты

ПУ – парафиновые углеводороды

ДП – депрессорная присадка

ЛВЖ – легковоспламеняющиеся жидкости

Оглавление

Введение 8
1. Обзор литературы 9
1.1 Нефть как структурированная дисперсная система 9
1.2 Образование и свойства адсорбционно-сольватных слоев на частицах дисперсной фазы 11
1.3 Реологические свойства нефтяных дисперсных систем 12
1.4 Строение твердых углеводородов и их кристаллизация 14
1.5 Механизм формирования АСПО 15
1.6 Факторы, влияющие на интенсивность образования АСПО 17
1.7 Методы удаления и предотвращения АСПО 20
1.8 Использование депрессорных присадок для снижения вязкости, количества нефтяных отложений и температуры застывания нефтяных систем 23
1.9 Последние достижения в области снижения проблем с парафиновыми отложениями с использованием полимерного модификатора кристаллического парафина 24
1.10 Технология транспортировки высокопарафинистой нефти с применением депрессора температуры застывания и осаждения парафина в трубопроводе 33
1.11 Низкочастотная акустическая обработка (виброобработка) нефтей 41
1.12 Влияние ультразвука на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем 43
2. Объект и методы исследования 46
3. Результаты исследований 55
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 80
5. Социальная ответственность 104
Заключение 119
Список публикаций студента 121
Список использованных источников 123
Приложение А 131

ВВЕДЕНИЕ

В связи с выработкой запасов легких нефтей в эксплуатацию все чаще вводятся месторождения нефтей с повышенным содержанием парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов. Такие нефти характеризуются высокими значениями вязкости, температуры застывания и плотности. В процессе добычи, транспортировки и хранения высокопарафинистых нефтей нередко образуются асфальтосмолопарафиновые отложения на поверхности нефтяного оборудования, для борьбы с которыми необходимы дополнительные капиталовложения.

Представленные образцы нефти Верхне-Салатского, Восточно-Уренгойского и Арчинского месторождений по своим физико-химическим свойствам можно отнести к группе высокопарафинистых нефтей, а нефть Арчинского месторождения относится к группе высокосмолистых нефтей. Данные нефти в процессе добычи, транспорта и хранения с понижением температуры (особенно вблизи температуры застывания в условиях северных широт) значительно ухудшают свои реологические и гидродинамические характеристики, что приводит к нарушениям режимов работы технологических процессов.

Для решения этих проблем в последние годы усилился интерес исследователей к малоэнергетичным и экономичным воздействиям. Низкочастотное акустическое воздействие является одним из таких способов, с помощью которого возможно регулировать структурно-реологические и энергетические свойства нефтей.

Целью настоящей работы является исследование влияние депрессорных присадок и низкочастотного акустического воздействия на вязкостно-температурные и энергетические характеристики высокопарафинистых нефтей различного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект 15-13-00032).

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Нефть как структурированная дисперсная система

Как известно, нефть и продукты ее переработки относят к нефтяным дисперсным системам (НДС). НДС характеризуются наличием частиц дисперсной фазы, дисперсионной среды и межфазной границей раздела фаз, а, следовательно, коллоидно-химическими и структурно-механическими свойствами. Для нефтяных систем характерно наличие дисперсной фазы, причинами образования которой являются межмолекулярные связи и фазовые превращения.

Углеводородные и неуглеводородные компоненты нефтяных дисперсных систем склонны к ассоциации за счет сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ). Образование частиц дисперсной фазы происходит при протекании фазовых переходов плавление – кристаллизация, испарение-конденсация. По теории фазовых переходов [1] образование новой фазы происходит через стадии зарождения частиц критических размеров и их последующего роста. Важнейшими признаками дисперсного состояния для нефтяных систем являются их гетерогенность, дисперсность и лиофильность [2].

НДС являются типичными неньютоновскими жидкостями. Реологические свойства, а также форма, размер и структура частиц дисперсной фазы НДС существенно зависят от их состава и, в первую очередь, от наличия и строения основных структурообразующих компонентов, к которым относят парафины, смолы и асфальтены. Как показали многочисленные исследования, нефти, отличающиеся большим содержанием асфальтенов, смол и парафинов, обладают структурно-механическими свойствами [3].

Нефти классифицируют: по массовому содержанию твердых углеводородов (парафинов, П, %) на малопарафинистые ($П \leq 1,5$), парафинистые ($1,5 < П \leq 6$) и высокопарафинистые ($П > 6$), по содержанию смолисто-

асфальтеновых компонентов (САК) на малосмолистые (САК≤18), смолистые (18<САК≤35), высокосмолистые (САК>35).

Твердые углеводороды – это алканы с числом углеродных атомов в молекуле более C_{17} (температура плавления выше 22 °С), естественную смесь которых называют парафином, и церезины – смесь высокомолекулярных аренов и в меньшем количестве алканов. Деление твердых углеводородов на парафины и церезины основано на различии структуры этих соединений, их химических и физических свойств. При одинаковой температуре плавления церезины отличаются от парафинов большими молекулярными массами, вязкостью и плотностью.

САК представляют собой неуглеводородные высокомолекулярные гетероциклические соединения, которые включают в себя смолы и асфальтены, и содержат до 88 % мас. углерода, до 10 % мас. водорода и до 14 % мас. гетероатомов.

В состав смол входит от 70 до 90 % мас. всех гетероорганических соединений нефти. Качественный состав и суммарное содержание гетероатомов, отношение Н/С в смолах зависят от химической природы нефтей. Смолы богаче водородом, чем асфальтены, на 1-2 %. Большую часть смол составляют нейтральные вещества. Небольшое количество смол имеет кислый характер и образует асфальтогеновые кислоты. Нефтяные смолы в основном состоят из соединений, содержащих конденсированные ароматические, нафтеновые и гетероциклические фрагменты.

В отличие от смол, для асфальтенов характерна высокая ароматичность и полидисперсность. Асфальтены – это гетероциклические соединения НДС для которых характерны значения молекулярных масс (ММ) от 1600 до 6000 а.е.м., высокая степень ароматичности и существенные ММВ, приводящих к образованию надмолекулярных структур. Асфальтены играют первостепенную роль в структурировании НДС и обуславливают стабильность коллоидной структуры нефтей, поэтому они представляют собой важнейший класс компонентов нефти. Предложено несколько гипотетических моделей

асфальтеновых молекул и молекул смол, но единого мнения исследователей по этому вопросу до сих пор не выработано [4-9].

1.2 Образование и свойства адсорбционно-сольватных слоев на частицах дисперсной фазы

Согласно теории поверхностных явлений [10], для того чтобы произошло образование новых поверхностей раздела фаз каждая частица дисперсной фазы должна обладать некоторым избытком свободной энергии. Применительно к НДС такое представление развито в работах З.И. Сюняева [11,12]. З.И. Сюняевым введено понятие сложной структурной единицы (ССЕ), позволяющей описывать такие макроскопические свойства, как структурно-механическая прочность, склонность к расслоению на фазы и др. ССЕ состоит из внутренней более ориентированной области (ядра), образованной высокомолекулярными насыщенными алифатическими и полиареновыми углеводородами, а также САК, и сольватной оболочки. Окружающая ядро сольватная оболочка образована соединениями, которые менее склонны к ММВ.

В работе [13] показано, что ССЕ нефтяных остатков имеют преимущественно сферическую форму. Ядро ССЕ содержит парамагнитные радикалы с высокой потенциальной энергией взаимодействия. Сольватная оболочка состоит из диамагнитных молекул, которые располагаются от внутренней области (или ядра) к периферии исходя из значений их потенциалов. Вокруг парамагнитного ядра послойно группируются ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды. Гетероатомные соединения как ароматического, так и не ароматического рядов могут располагаться в различных слоях, начиная с первого, поскольку гетероатомные молекулы обладают наименьшей энергией перехода в возбужденное состояние и легко вступают в гомолитические реакции.

При температурах, близких к температуре кристаллизации, в нефтяных системах сосуществуют ССЕ смолисто-асфальтеновых веществ и

высокомолекулярных н-алканов. В результате понижения температуры из нефти выделяются кристаллы н-алканов, число которых увеличивается постепенно в силу значительной разности температур плавления отдельных углеводородов. При этом изменяются как размеры ССЕ, так и их число в единице объема в зависимости от условий кристаллизации.

1.3 Реологические свойства нефтяных дисперсных систем

В работе [14] показано, что для НДС при понижении температуры характерен переход от ньютоновских к неньютоновским свойствам. Согласно современным представлениям при повышенной температуре (выше температуры плавления) молекулы парафина, содержащиеся в НДС, находятся в растворенном состоянии и нефть представляет собой свободнодисперсную или псевдопластичную жидкость. При понижении температуры нефти изменяется пространственное положение молекул н-алканов, уменьшается энергия их теплового движения и снижается растворяющая способность легких фракции нефтяной системы. В дальнейшем из-за насыщения и пересыщения раствора парафина происходит образование первичных центров кристаллизации и их рост. При температуре, близкой к температуре кристаллизации парафина нефти, увеличиваются размеры и число кристаллических структур, что приводит к образованию пространственной трехмерной сетки по всему объему НДС, сильно разветвленные алканы при этом образуют аморфную фазу. Формирование структурной сетки характеризуется возникновением связнодисперсной системы, обладающей вязкопластичными свойствами.

Структурно-механические свойства парафинсодержащих НДС исследовались в работе [15]. Авторами проверялась гипотеза, согласно которой парафины в рассматриваемой системе могут находиться в трех состояниях: молекулярном (в этом случае они являются компонентом дисперсионной среды), агрегированном и в виде сплошной объемной сетки (парафины входят в состав дисперсной фазы). Показано, что при увеличении содержания парафина

в нефтяной системе сначала происходит образование локализованных пространственных структур, а в дальнейшем формируется сплошная структура в виде трехмерной сетки. Полученные авторами [8] результаты подтвердили выдвинутую ими гипотезу о резком изменении свойств системы при переходе парафинов из растворенного в агрегированное состояние.

Природа и особенности структурообразования и реологическое поведение высоковязких парафинистых нефтей и природных битумов подробно изучались в работах Ратова А.Н. [16-19]. Авторы считают, что основной причиной структурообразования в высоковязких нефтях и природных битумах, обуславливающих их высокие вязкости и проявление структурно-механической прочности, являются ММВ высокомолекулярных фрагментов САК, которые связаны сильным парамагнетизмом имеющихся в их составе полиароматических структур. Отмечено, что резкие изменения реологических свойств наблюдались на фоне плавного изменения химического состава НДС, выражающегося в постепенном возрастании концентрации САК, что обусловлено единой физико-химической природой структурообразования в высоковязких нефтях и природных битумах и соответствует их генетической общности. Известно, что высокопарафинистые нефти являются тиксотропными дисперсными системами. Явление тиксотропии выражается в гистерезисе реологических кривых течения «напряжение – скорость сдвига», получаемых при повышении и снижении скорости сдвига (γ), а также в уменьшении эффективной вязкости (μ) при увеличении γ. Зависимость μ от величины γ связывают с процессом разрушения структуры при повышении скорости и ее восстановления при снижении γ. Авторы [20] считают, что явление гистерезиса обусловлено запаздыванием процесса восстановления или недостаточным разрушением нативной структуры.

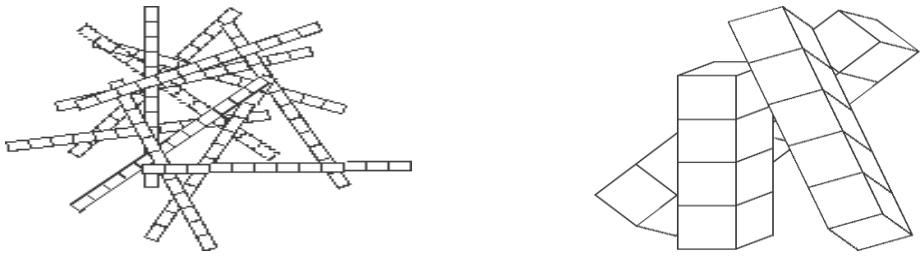
В работах [21, 22] показано, что реологическая модель Кэссона, в первом приближении, позволяет адекватно описывать течение тиксотропных систем, в частности, высокопарафинистой нефти. Гистерезис реологических кривых течения и отклонения от прямых по модели Кэссона в области низких γ

объясняется с помощью функции распределения частиц по величинам осевого отношения агрегатов.

1.4 Строение твердых углеводородов и их кристаллизация

Парафины (алканы) – предельные или насыщенные углеводороды, среди которых различают нормальные парафины (н-парафины, или цепочечные парафины), изопарафины (разветвленные) и циклопарафины (кольцевые). Нормальные парафины подразделяются на жидкие и твердые. Жидкие парафины представляют собой в основном н-алканы с числом атомов углерода от 5 до 16, с температурой кипения 180-370 °С. Твердые парафины от C_{16} и выше содержат более 75 % н-алканов и небольшое количество изо- и циклоалканов, выкипают в пределах от 300-500 °С. При переходе из жидкого состояния в твердое они образуют кристаллы. В отличие от нафтеновых углеводородов (НУ), которые образуют макрокристаллическую структуру (рис.1.1,Б), алкановые углеводороды имеют микрокристаллическую (рис.1.1,А). В зависимости от условий кристаллизации могут возникать различные модификации кристаллических структур: дендритная, сферолитная и смешанная – дендритно-сферолитная [23,24].

Важно отметить, что парафины разветвленного строения, имеющие в молекуле один или несколько третичных атомов углерода, более реакционно-способны, чем нормальные парафины, они легко вступают в реакции замещения.



А) Б)

Рисунок 1.1 – Микрокристаллическая и макрокристаллическая структуры нефтяного парафина

Реакционная способность парафиновых углеводородов также возрастает с увеличением молекулярного веса углеводородов [23].

1.5 Механизм формирования АСПО

Под механизмом образования АСПО понимают совокупность процессов, которые приводят к накоплению твердой фазы на поверхности нефтепромыслового оборудования при подготовке, хранении, транспортировке нефти.

По мере движения нефтяной системы от забоя к устью скважины и далее снижается температура и давление нефтяного потока, что является определяющими факторами образования отложений органических соединений на внутренних стенках промыслового оборудования. Снижение давления при добыче нефти сопровождается выделением газа, соответственно проявляется эффект Джоуля-Томсона [26], и как следствие температура потока снижается. При снижении температуры ухудшается растворяющая способность нефти, в результате чего в системе появляются кристаллы парафиновых углеводородов.

В работе [25] отмечено, что C.E. Reistly (1927г.) был одним из первых исследователей в области механизма образования АСПО. Он предполагал, что кристаллы парафиновых углеводородов, образовавшиеся в объеме нефти, будут оседать на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования, если скорость движения нефтяного потока незначительна (ламинарный режим движения жидкости), а толщина пленки нефти стекающей по трубам мала. Причем образование парафиновых отложений будет происходить только в том случае, если температура осадкообразующей поверхности будет ниже температуры потока.

До 1957г. разногласий в механизме формирования АСПО не возникало, однако было выполнено много работ по изучению, какой из факторов в наибольшей степени оказывает влияние на снижение растворяющей способности нефти и, как следствие, на образование кристаллов парафиновых углеводородов. И.И. Кравченко и П.П. Галонский доминирующую роль в

процессе парафинизации отводили постепенному разгазированию нефти [27, 28].

Одной из наиболее значительных работ в области исследования процесса образования АСПО является работа Н.Н. Непримерова в 1957-1958г. [29]. Автор считает, что решающая роль в формировании парафиновых отложений принадлежит кристаллам ПУ, которые возникли на поверхности газовых пузырьков, находящихся непосредственно на внутренних стенках оборудования. При отрыве пузырька газа, имеющиеся на его поверхности кристаллы ПУ совместно со САК остаются на стенках оборудования, образуя АСПО. Согласно данной теории кристаллы ПУ, находящиеся в объеме нефти, не участвуют в процессе образования нефтяных отложений.

Исследованиями Ф.Б. Джессена, И.Х. Хоувелла и В.П. Тронова [25] установлено, что формирование АСПО происходит либо в результате кристаллизации ПУ непосредственно на поверхности нефтепромыслового оборудования, либо за счет кристаллов ПУ, взвешенных в объеме нефти, которые образуют АСПО путем сокристаллизации друг с другом и поверхностью оборудования. Однако предпочтение отдавалось смешанному механизму, сочетающему особенности двух параллельно протекающих процессов.

Согласно современным представлениям существуют различные теории, позволяющие описывать образование АСПО. Наиболее распространенная теория объясняет образование АСПО с точки зрения температуры кристаллизации твердых парафино-нафтеновых углеводородов [30-32]. Такая теория не учитывает таких определяющих факторов как адгезия, адсорбция и влияние САК нефтяной системы. На практике она применима в случаях, когда эксплуатация нефтепромысловых объектов происходит при пониженных температурах (зимний период) и фактор индивидуальной кристаллизации парафино-нафтеновых углеводородов играет основную роль в процессах парафинизации нефтепромыслового оборудования.

Существует также теория, которая принимает во внимание существенное влияние САК на процесс парафинизации нефтепромыслового оборудования. Процесс образования АСПО объясняется сложным сочетанием процессов коагуляции, агрегации и мицеллообразования парафино-нафтеновых углеводородов и асфальтенов нефтяной системы. Многими исследователями показано, что смолы НДС способны как ингибировать, так и усугублять процесс парафинообразования путем образования ассоциативных комплексов с асфальтенами [33,34].

1.6 Факторы, влияющие на интенсивность образования АСПО

Многолетние исследования ученых позволили к настоящему времени выделить следующие факторы, влияющие на процесс образования нефтяных отложений [35,36,37,25]:

1.6.1 Нарушение гидродинамического равновесия системы

При движении нефтяной системы от забоя до устья скважины происходит снижение давления, вследствие чего гидродинамическое равновесие системы нарушается. Происходит увеличение объема газовой фазы, следовательно, жидкая фаза становится нестабильной и из нее начинают образовываться кристаллы ПУ. Равновесное состояние системы нарушается в пласте, следовательно, образование АСПО возможно как в пласте, так и в стволе скважины. [36].

1.6.2 Температурный фактор

При транспортировке нефть поступает в трубопровод и находится в непосредственном контакте с охлажденной металлической поверхностью нефтепровода. Вследствие разности температур возникает градиент, который направлен перпендикулярно от охлажденной поверхности к центру трубы. Температура нефтяного потока снижается, что приводит выделению кристаллов ПУ на поверхности и кристаллизации ПУ в объеме нефтяной системы. Практически важным считается не сама по себе кристаллизация ПУ, а отложение образовавшихся кристаллов на поверхности нефтепромыслового

оборудования по направлению теплопередачи. Исследование влияния температурного фактора на процесс образования АСПО изучалось в работах [38,39,40], где показано, что при увеличении разницы между температурами нефтяного потока и окружающей среды количество образовавшихся АСПО пропорционально возрастает. Максимальная скорость осадкообразования наблюдается вначале процесса, затем интенсивность роста АСПО уменьшается, т.к. увеличивается толщина отложившегося слоя АСПО, что приводит к снижению скорости теплоотдачи от нефти к среде. Таким образом, нефтяные отложения выступают в качестве теплоизоляционного материала [40].

1.6.3 Скорость движения нефтяного потока

Также во многом определяет интенсивность формирования АСПО. Так в случае низких скоростей потока (ламинарный режим течения жидкости) формирование АСПО происходит медленно. При увеличении скорости (турбулизации нефтяного потока) интенсивность образования АСПО вначале возрастает из-за увеличения массопереноса, достигает максимума, а затем снижается, вследствие того, что при высоких скоростях движения потока микрокристаллы ПУ удерживаются во взвешенном состоянии в объеме системы. Кроме того, при турбулентном движении нефти часть образовавшихся АСПО срывается потоком со стенок труб, т.к. сила касательных напряжений выше сил сцепления между кристаллами ПУ и поверхностью трубы, что объясняет резкое уменьшение количества нефтяных осадков на первых 50 м от устья скважины. Максимум интенсивности образования АСПО наблюдается при критических значениях числа Рейнольдса (переход из зоны гладкого трения в зону смешанного трения, ($10<Re<500$), когда толщина диффузионного подслоя становится сопоставимой с высотой выступов шероховатости стенки.

1.6.4 Влияние шероховатости стенок труб

Микронеровности поверхности труб могут быть очагами вихреобразования и замедлителями скорости течения нефтяного потока у стенки трубы, в результате чего образуются новые центры кристаллизации ПУ, увеличивается адгезия кристаллов ПУ на внутренней поверхности стенок,

блокируется движение образовавшихся кристаллов между выступами и впадинами поверхности. В случае если неровности поверхности труб соизмеримы с размером кристаллов ПУ, либо меньше, процесс осадкообразования затруднен. Интенсивность осадкообразования зависит от свойств материалов, из которых изготовлено нефтепромысловое оборудование: чем больше полярность материала, тем меньше интенсивность образования АСПО, вследствие низкой адгезии кристаллов ПУ. Качество обработки внутренней поверхности труб влияет на процесс формирования АСПО только на начальном этапе, т.к. неровности поверхности интенсифицируют перемешивание. С течением времени интенсивность осадкообразования не зависит от качества обработки поверхности, вследствие того, что первоначальный слой отложений уже образовался. Таким образом, с увеличением степени полярности материала и улучшением качества обработки поверхности труб адгезия кристаллов ПУ снижается, а, следовательно, процесс образования АСПО замедляется [41].

1.6.5 Компонентный состав нефти

Определяет растворяющую способность нефтяной системы по отношению к ПУ. Растворяющая способность легких нефтей выше, чем тяжелых, однако процесс образования АСПО интенсивнее. Это связано с тем, что растворяющая способность влияет, в основном, на температуру спонтанной кристаллизации ПУ, в остальном же, на процесс образования АСПО (структурообразование и агрегативную устойчивость ПУ) влияет содержание смол и асфальтенов в нефти. САК могут ингибировать процесс образования АСПО, адсорбируясь на поверхности кристаллов ПУ, они снижают поверхностное натяжение, вследствие чего происходит десольватация кристаллов и изменение характера кристаллизации. Между образовавшимися кристаллами значительно ослабляются силы коагуляционного сцепления, в результате чего не образуется объемная структурная сетка, и кристаллы ПУ остаются в подвижном состоянии в объеме нефти. Нефтяные системы, характеризующиеся повышенным содержанием нафтеновых и ароматических

углеводородов склоны к формированию менее прочных осадков, чем нефти, в состав которых входят преимущественно соединения метанового ряда нормального строения [41]. Частицы песка, глины и других механических примесей, содержащиеся в нефти, способствуют связыванию кристаллов ПУ и САК в агломераты, которые в дальнейшем осаждаются на стенках нефтепромыслового оборудования [25].

1.6.6 Обводненность нефти и объемное соотношение фаз

До сих пор не существует единого мнения о механизме образования АСПО в случае высокой обводненности нефти. Встречаются достаточно противоречивые данные, свидетельствующие как об увеличении, так и о снижении интенсивности формирования АСПО с увеличением обводненности нефти [42,43]. В работе Е.В. Кирбижековой [41] было исследовано влияние обводненности нефти на процесс образования АСПО высокопарафинистой смолистой нефти. Показано, что наличие воды в нефтяной системе не оказывает влияния на механизм осадкообразования при условии образования устойчивых обратных эмульсий. Однако, отмечено, что с ростом обводненности нефти увеличивается скорость осадкообразования и количество АСПО в обратных водонефтяных эмульсиях, при этом доля органической составляющей в осадке снижается [44].

1.7 Методы удаления и предотвращения АСПО

В практике добычи и транспортировки нефти широко применяются различные методы как для предотвращения образования АСПО, так и для удаления уже образовавшихся отложений на внутренних поверхностях нефтепромыслового оборудования. При выборе метода предупреждения или профилактического удаления отложений АСПО следует учитывать, что эффективность метода зависит от способа добычи, а также от состава и свойства добываемой продукции. Следует отметить и то, что при выборе способа обработки скважины необходимо учитывать такие основные

параметры как: интервал возможного парафинообразования и интенсивность отложений на стенках оборудования.

1.7.1 Термические методы

Термические методы основаны на способности ПУ нефти плавиться при температуре выше 50°С. Предотвращение процесса образования АСПО осуществляется за счет поддержания температуры нефтяной системы выше температуры начала кристаллизации твердых углеводородов с помощью электронагревателей (греющий кабель, электроподогрев), горения термита в призабойной зоне пласта. Удаление АСПО проводится промывкой горячим теплоносителем (нефтью или водой) или обработкой паром [35]. Недостатки термических методов заключаются в высокой энергоемкости, электро- и пожароопасности, ненадежности и низкой эффективности. Для увеличения эффективности метода необходимо своевременно корректировать и соблюдать межочистной период скважин, а также планировать объем жидкости для прокачки индивидуально для каждой скважины [45].

1.7.2 Механические методы

Механические методы используются для периодической очистки внутренних поверхностей нефтепромыслового оборудования от образовавших АСПО. Для этого применяется широкий ряд различных очистных устройств: скребки различных конструкций, эластичные шары, перемешивающие устройства. Способ механической очистки является трудоемким и малоэффективным.

1.7.3 Физические методы борьбы с АСПО

Данные методы предусматривают воздействие ультразвуковых и вибрационных колебаний; электрических, магнитных и электромагнитных полей, а также покрытие твёрдых поверхностей эмалями, стеклом, бакелитовым лаком [46,47]. Вибрационные и ультразвуковые воздействия позволяют создать колебания в области образования АСПО, которые при воздействии на кристаллы ПУ, способствуют их перемещению, и как следствие препятствуют осаждению образующихся кристаллов ПУ на внутренних поверхностях

оборудования. Воздействие магнитных полей для предотвращения формирования АСПО широкого распространения не получило, вследствие низкой эффективности действия. Однако с 2000 г. в литературе имеются данные о многочисленных положительных промысловых испытаниях магнитоактиваторов (магнитных аппаратов) для защиты оборудования от образования АСПО [48], что связано с появлением высокоэнергетических магнитов, изготовленных на основе редкоземельных материалов. Воздействие магнитного поля на движущуюся жидкость приводит к разрушению агрегатов, которые состоят из большого количества ферромагнитных микрочастиц соединений железа. Поэтому при их разрушении значительно (в 100-1000 раз) увеличивается количество центров кристаллизации. Кристаллы ПУ образуются в виде тонкодисперсной, устойчивой взвеси, а скорость роста АСПО уменьшается пропорционально снижению средних размеров образовавшихся кристаллов ПУ. По некоторым данным, после магнитной обработки в ряде условий проявляется газолифтный эффект, сопровождающийся образованием микропузырьков газа на центрах кристаллизации ПУ [48, 49].

1.7.4 Химико-механические методы

Совместное механическое и физико- химическое воздействие водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) на АСПО и очищаемую поверхность. Данные методы применяются для струйной, циркуляционной, пароводоструйной и погружной очистки трубопроводов, ёмкостей, резервуаров и деталей нефтепромыслового оборудования от образовавшихся АСПО.

1.7.5 Химические методы

Включают использование различных реагентов как для предотвращения образования АСПО (ингибиторы), так и для удаления уже существующих АСПО с внутренней поверхности нефтяного оборудования (растворители). В качестве химического способа борьбы с нефтяными осадками применяется промывка скважин растворителями (в частности, бензиновой фракцией). Наряду с высокой эффективностью данный способ имеет большие экономические затраты, поэтому обработка химическими реагентами

используется в основном на скважинах, где применение других способов борьбы с АСПО не предоставляется возможным. На практике применяют методы, дополняющие друг друга. Так, для применения ингибирующих присадок необходимо подготовить скважину и очистить от АСПО насосно-компрессорные трубы, арматуру и выкидные линии с помощью других дополнительных методов (термических, механических или химических) [50].

1.8 Использование депрессорных присадок для снижения вязкости, количества нефтяных отложений и температуры застывания нефтяных систем

Депрессорные присадки (ДП) – это, как правило, растворы активного вещества (т.е. вещества, обеспечивающего депрессорные свойства) в органическом растворителе, роль которого заключается в обеспечении растворимости и равномерного распределения депрессора в нефти и нефтепродуктах. Известные в настоящее время ДП по химической природе можно классифицировать следующим образом [51]:

- полимеры (сополимеры этилена, полиолефины)
- органические (неполимерные) соединения – алкилнафталины, САК, сложные эфиры.

При всем разнообразии ДП, как правило, можно выделить у них три общих признака:

- значительная молекулярная масса (500 – 1000);
- макромолекула, как правило, представляет сочетание полиметиленовой неполярной цепи углерода с полярными группами. В неполярных ДП обычно присутствуют высокие алкилы;
- все вещества полидисперсны по молекулярной массе и составу.

Эффективность действия депрессорных присадок оценивается по двум критериям: понижению температуры застывания и по реологическим характеристикам, придаваемым нефтям и нефтепродуктам [51].

В присутствии ДП происходит уменьшение размеров кристаллов парафинов и их формы. Тонкие кристаллы большой площади пластинчатые, формирующиеся в отсутствии депрессорной присадки, легче образуют пространственный каркас, чем мелкие компактные (каркаса нет) кристаллы, формирующиеся в присутствии ДП. Функция депрессоров в нефти состоит не только в снижении температуры застывания, но и в улучшении реологических и энергетических характеристик, снижении парафиноотложений [51].

1.9 Последние достижения в области снижения проблем с парафиновыми отложениями с использованием полимерного модификатора кристаллического парафина

Нефтяная промышленность занимается парафиновыми проблемами с момента ее создания. Ежегодно значительные средства расходуются на удаление парафинов, что, соответственно, приводит к значительным экономическим потерям. В качестве одного из материалов в химической обработке широко используются полимерные соединения, как «модификаторы парафиновых кристаллов», для улучшения свойств текучести и/или осаждения парафина для парафинистых нефтей. В работе ученых кафедры химической технологии университета Нью-Брансуики (Канада) рассмотрены последние достижения в области улучшения потока и парафинового ингибирования парафинистых нефтей с использованием традиционных модификаторов кристаллического парафина, таких как этиленвинилацетат (EVA), поли(этилен-бутен) (PEB) и полиэтиленполиат (этилен- пропилен) (PE-PEP), а также представлена разработка новых полимеров для потенциального использования в ближайшем будущем [52].

Хорошо известно, что сырая нефть представляет собой сложную смесь, содержащую парафины, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Среди них, парафины рассматриваются как основная проблема, особенно для нефтедобывающей отрасли. Растворимость высокомолекулярных парафинов тесно связана с температурой. При понижении температуры эти парафины

имеют тенденцию к выпадению осадка и образованию стабильных кристаллов парафина. Кристаллы парафинов будут осаждаться на стенке трубы и/или транспортироваться с жидкостями, что уменьшает текучесть сырой нефти и вставных трубопроводов или забивает оборудование, что приводит к дорогостоящим простоям и, как следствие, дорогостоящим методам восстановления.

Отложение парафина происходит, когда температура нефти ниже, чем температура появления парафина (WAT), и существует температурный градиент между сырой нефтью и более холодной поверхностью осаждения. Этот процесс обычно включает три этапа: (1) парафин начинает кристаллизоваться, образуя кристаллическое ядро, когда температура ниже WAT; (2) кристаллы парафина становятся больше с увеличением количества молекул парафинов, осаждающихся и растущих на ядре; (3) выращенные кристаллы осаждаются на поверхности трубопроводов и производственных объектов. Парафинистое месторождение вызывает проблемы при добыче, хранении, транспортировке, обработке и переработке нефти, которые во всем мире могут стоить до миллиардов долларов.

1.9.1 Отложение парафина: удаление и предотвращение

Много методов было создано для решения проблемы осаждения парафинов, они обычно могут быть разделены на две категории: удаление и предотвращение. Методы удаления, применяемые на нефтяных месторождениях, включают механические (скребковые), термические (горячая вода или нефть) и химические (растворители) методы; В то время как для предотвращения или ингибирования осаждения парафинов обычно используют диспергаторы и кристаллические модификаторы - эти химические вещества известны как «ингибитор парафина». В действительности обычно используется комбинация из двух или более методов. В настоящее время механический метод является наиболее распространенным методом удаления парафина, особенно в морских подводных системах. Тем не менее, эту операцию предлагается выполнять как можно реже из-за высокой стоимости.

Фактические затраты на эксплуатационную очистку могут быть не очень значительными, но потенциальные затраты, связанные с использованием скребков, таких как остановленное производство, являются существенными. Поэтому в интересах обеспечения большей экономической отдачи частота чистки должна быть заметно снижена. Это основная причина того, что модификаторы кристаллов парафина настолько широко используются. Хотя этот вид химических веществ не может обеспечить полное ингибирование , они могут эффективно снижать скорость осаждения парафина и, в свою очередь, замедлять накопление парафиновых отложений.

1.9.2 Строение модификаторов кристаллов парафина

Модификаторы кристаллов парафина представляют собой материалы, которые имеют сходную химическую структуру с парафином, который выпадает в осадок. Типичные модификаторы кристаллического парафина представляют собой полимерные соединения, образованные одной или несколькими углеводородными цепями (парафинами) и полярной частью. Этот тип соединений может совместно осаждаться или кристаллизоваться с парафином, занимая положение молекул парафина на кристаллической решетке через углеводородные цепи. Тем временем, он также создает стерическое препятствие на кристалле, которое может препятствовать росту и агрегации кристаллов парафина и часто снижает температуру потери текучести сырой нефти. Этот процесс наглядно проиллюстрирован на рис. 1.2 [53,54].

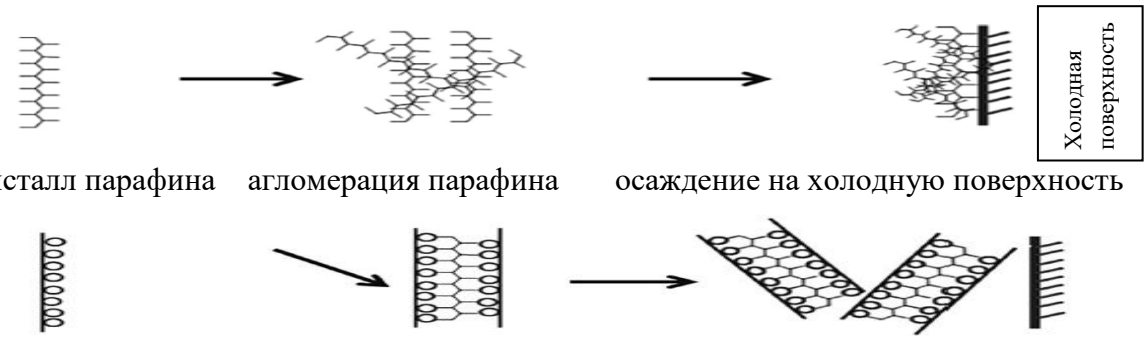


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение совместной кристаллизации модификатора с кристаллами парафина

1.9.3 Широко используемые модификаторы кристаллического парафина

Этилен-винилацетат (EVA)

По сравнению с другими полимерами этилен-винил ацетатные сополимеры (EVA) являются наиболее широко используемыми модификаторами кристаллического парафина. Этот вид сополимеров имеет линейную цепь, состоящую из полиэтиленовой части с различной длиной в зависимости от количества сополимеризованного мономера (винилацетата). Химическая структура EVA показана на рис. 1.3. Было обнаружено, что сополимеры EVA проявляют различную степень способности контролировать размер сформированных кристаллов парафина [55]. При использовании EVA, наблюдается, что полученные кристаллы значительно меньше и более многочисленны, чем кристаллы, полученные из необработанных систем.

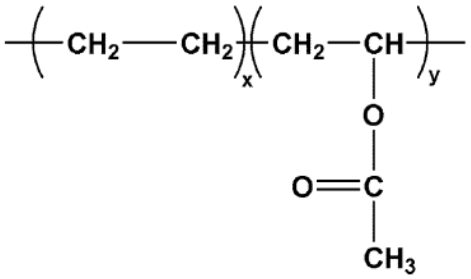
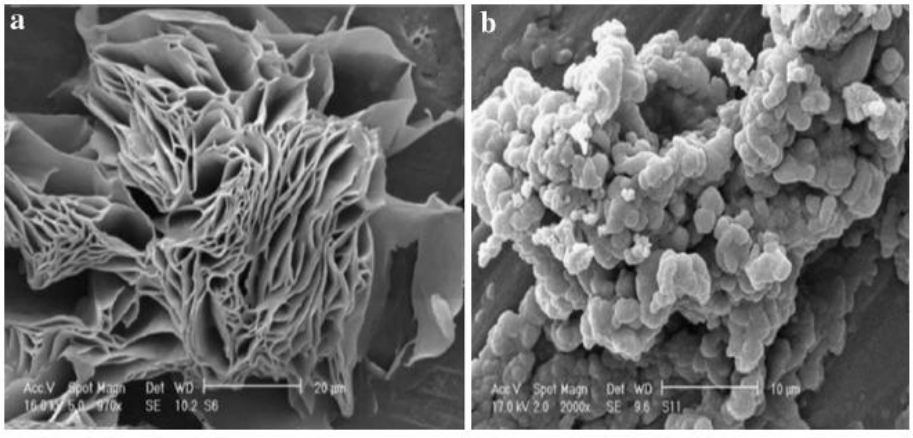


Рисунок 1.3 – Химическая структура сополимера этилена и винилацетата

Влияние сополимеров EVA, содержащих различное содержание винилацетата, на вязкость и температуру застывания на примере бразильской сырой нефти было исследовано [56]. Результаты показали, что EVA 30 (содержание винилацетата 30 мас.%) является наиболее эффективным сополимером для снижения температуры застывания по сравнению с другими оцененными сополимерами, которые имеют 20, 40 и 80 мас.% винилацетата. В дополнение к содержанию винилацетата, предполагается, что молекулярная масса и полидисперсность сополимеров EVA также влияют на фазовое поведение и снижение температуры застывания сырой нефти. [56] доказывает,

что оптимальная молекулярная масса EVA для снижения температуры застывания составляет $1{,}2 \cdot 10^4$ Да, но влияние относительного распределения молекулярной массы незначительно. Этот вывод может быть уместен для масел, не содержащих асфальтенов; Однако для асфальтеновых масел ситуации будут усложняться.

Влияние асфальтенов на характеристики EVA в отношении улучшения свойств потока синтетических систем из парафина (смесь растворителей, парафин и нефтяной асфальтовый остаток) было дано [57]. Это исследование показало, что присутствие остатков нефтяного асфальта снижает эффективность сополимеров EVA. В соответствии с предыдущими данными, содержание винилацетата в 32 мас.% является оптимальным составом для большинства случаев. Более того, этот сополимер (EVA 32) оказался более эффективным для систем, состоящих из парафинов с высоким числом атомов углерода. Также доказано, что сополимеры EVA могут заметно уменьшить размер кристаллов парафина, а также изменить частицу с пластинчатых на более компактную и сферическую морфологию. Очень похожее явление было получено [58], они использовали сканирующую электронную микроскопию (SEM) для наблюдения морфологии кристалла парафина, как показано на рис. 1.4.



А) Б)

Рисунок 1.4 – SEM-изображения кристаллов воска без EVA (А) и с 100 ppm EVA (Б)

Что касается растворителей, то хорошо известно, что парафиновые ингибиторы обычно сокристаллизуются с активными соединениями (модификаторами кристаллов), растворенными в органических, ароматических растворителях, для использования в нефтепромыслах. Другими словами, эффективность модификаторов кристаллического парафина может быть дополнительно улучшена, если существует синергический эффект между EVA и растворителем (растворителями). [58] оценил несколько растворителей и в конечном итоге предложил оптимальную формулу для ингибирования парафина, то есть 50 мас.% EVA+ 25 мас.% ацетона + 25 мас.% П-ксилола, могут в совокупности дать снижение количества осаждения парафина до 53%. Поэтому состав ингибиторов парафинов должен быть оптимизирован перед применением из-за значительного влияния растворителей.

Полиэтилен-поли (этилен-пропилен) (PE-PEP)

Доказано, что диблок-сополимеры полиэтилен-поли(этилен-пропилен) способны функционировать в качестве зародышей для контроля размера кристаллов парафина в среднем дистиллятном топливе. На рисунке 1.5 показана химическая структура PE-PEP.

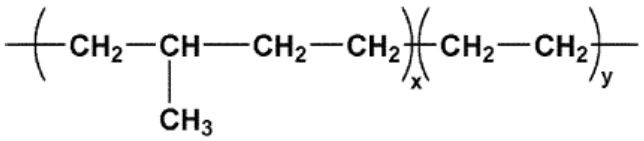


Рисунок 1.5 – Химическая структура полиэтилен-поли (этилен-пропилен)

Этот тип сополимеров подвергается самосборке с получением структуры пластины, которая, в свою очередь, служит платформой для образования кристаллов парафина, способствуя образованию нуклеации (зародышеобразования) длинноцепочечных парафинов за счет обеспечения большой площади поверхности. Впоследствии образуются экспансивные агрегаты, состоящие из ядра PE, скрытого за аморфным слоем щетки PEP, как показано на рисунке 1.6.

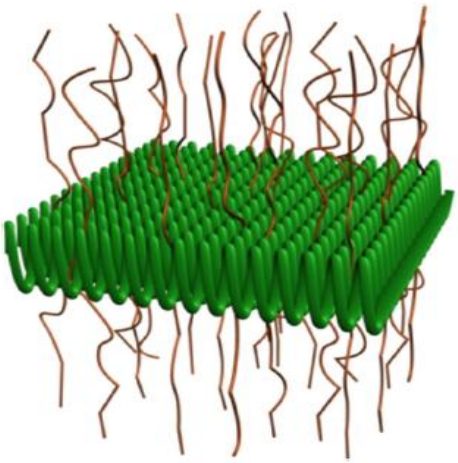


Рисунок 1.6 – «Самосборка» полиэтилен-поли (этилен-пропилена)

Эта характеристика делает сополимеры PE-PEP перспективными, улучшающими текучесть для парафинистых нефтей. Однако исследования, касающиеся применения и изучения механизма PE-PEP в улучшении потока и/или ингибировании парафинов, редко проводятся в последние годы.

Поли (этилен-бутен) (PEB)

Интересное поведение PE-PEB побудило исследователей оценить другие полимерные архитектуры, в которых полукристаллический и аморфный компоненты объединены в чередующемся потоке, как представлено на рисунке 1.7. В качестве одного из таких кандидатов поли (этилен-бутен) (PEB) привлекает значительное внимание исследователей.

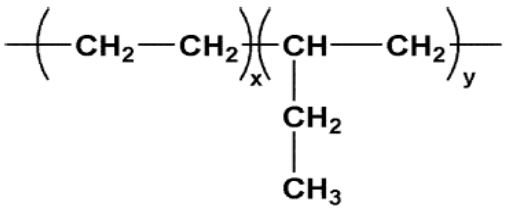


Рисунок 1.7 – Химическая структура поли (этилен-бутена)

Интенсивные исследования взаимодействия между парафином и полимерами PEB были проведены [59]. Согласно экспериментам, добавление PEB-полимеров к длинноцепочечным парафиновым растворам в декане приводит к гетерогенному зарождению при охлаждении. Парафин, как правило,

кристаллизуется в довольно сложную форму, такую как стержнеобразные или челночные структуры под воздействием PEB. Эти структуры могут уменьшить предел текучести парафинистых нефтей по сравнению с пластинчатыми кристаллами, образованными в отсутствие PEB.

Поли (малеиновый ангидрид-амид-со-альфа-олефин) (MAC)

Поли (малеиновый ангидрид-амид-со-олефин) (MAC) является другим классом полимерных добавок для парафинистых нефтей, который был коммерчески использован для замедления осаждения парафинов. Автором [40] было исследовано влияние концентрации тяжелых линейных алканов (C_{24}+) на эффективность полимеров MAC при ингибировании парафинов. Было продемонстрировано, что C_{24}+ парафины вредны для эффективности функционирования MAK в качестве модификатора кристаллов парафина. Более того, присутствие флокулированных асфальтенов в сырой нефти будет приводить к образованию участков кристаллизации, которые увеличивают температуру помутнения сырой нефти и препятствуют ингибированию кристаллизации MAC.

1.9.4 Недавние разработки полимерных модификаторов

EVA, PE-PEP, PEB и MAC могут классифицироваться как обычные модификаторы кристаллов парафина. Основываясь на вышеупомянутых обширных исследованиях, некоторые новые полимерные соединения были успешно синтезированы в последние несколько лет. Ученые [60] синтезировали новый тип гидрофобно модифицированных полибетаинов (рис.1.8), который может быть использован в качестве улучшающего текучесть для парафинистой нефти. Когда этот полимер растворяется в н-гептане, температура потери текучести сырой нефти снижается на 18 °C.

Синтетический полимер полиоктадецилметакрилат (ODMA), использовали для ингибирования парафинов. При исследовании ODMA сравнивался с некоторыми коммерческими ингибиторами парафинов в отношении депрессии WAT и осаждения парафинов. В случае ODMA осаждение парафина уменьшилось более чем на 50%. Однако это не оказывает

заметного влияния на осаждение тяжелых парафинов (C_{35} и выше), что аналогично для большинства коммерческих химикатов.

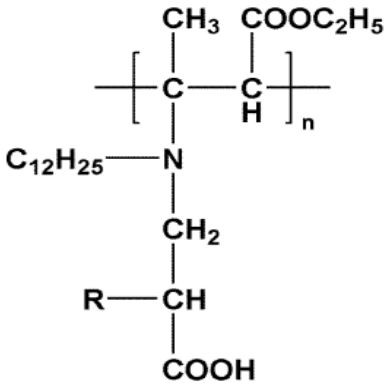


Рисунок 1.8 – Химическая структура гидрофобно модифицированных полибетаинов

Ряд новых полимерных кристаллических модификаторов, полиаминоамид (ПАА), получали путем аминолиза и поликонденсации с использованием растительного масла. Было доказано, что все полимеры ПАА эффективны для ингибирования осаждения парафинов, в которых РРС-2, полученный из масла канолы и полиэтиленполиамина, демонстрирует наивысшую эффективность ингибирования 66 ,2%.

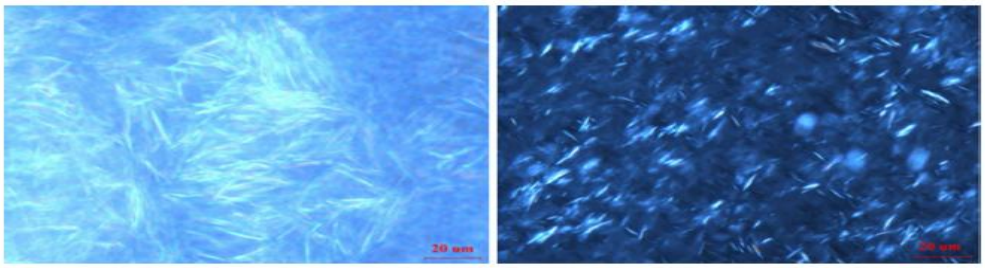


Рисунок 1.9 – Поляризационные световые микрофотографии кристалла в сырой (слева) и обработанной РРС-2 нефти (справа)

После обработки РРС-2 размер воскового кристалла в сырой нефти значительно уменьшается, как показано на рисунке 1.9.

1.10 Технология транспортировки высокопарафинистой нефти с применением депрессора температуры застывания и осаждения парафина в трубопроводе

Ученые лаборатории нефти и газа Китайского нефтяного университета занимаются изучением транспортных технологий парафинистых нефтей с применением депрессора точки застывания и осаждением парафина в промышленном нефтепроводе [61]. Результаты одного из проведенных экспериментов показывают, что обогащенная нефть приобретает очевидный эффект модификации, а температура повторного нагрева промежуточных тепловых станций должна быть выше 55 °C, чтобы избежать ухудшения качества нефти. Схемы отопления выполняются при более низкой температуре нагрева и более широком диапазоне мощности. Кроме того, для прогнозирования распределения осаждения парафина вдоль трубопровода в различных рабочих условиях была разработана применимая модель осаждения парафинов. Скорость осаждения парафина сильно различается вдоль трубопровода, и необходимо учитывать его неравномерность в промышленности.

Когда температура сырой нефти падает ниже температуры появления парафина (WAT), растворимость парафинистых компонентов будет ниже растворимости самого парафина, и они будут осаждаться, образуя кристаллы твердого парафина. Эти кристаллы могут постепенно превращаться в трехмерную сетчатую структуру, которая ухудшает текучесть сырой нефти. Под точкой потери текучести или точки гелеобразования нефти понимают полную потерю ее текучесть и проявление твердоподобных свойств. Что касается дальних нефтепроводов, подверженных воздействию холода, то температура нефти обычно значительно снижается во время транспортировки. Сырая нефть с высокой фракцией парафина имеет тенденцию к гелеобразованию при сравнительно высокой температуре, что создает трудности и риски при транспортировке.

В трубопроводах с парафинистой нефтью технология транспортировки с использованием тепла обычно применяется для обеспечения безопасности эксплуатации. Однако применение этой технологии расходует огромное количество энергии, а также инвестированный капитал и трудовые ресурсы тепловых станций. Между тем, если выход был ниже критического значения, было бы невозможно поддерживать температуру нефти на безопасном уровне. Кроме того, когда трубопровод закрыт из-за планового ремонта или чрезвычайной ситуации, он подвержен риску гелеобразования и проблеме перезапуска из-за отсутствия тепла.

Трубопроводы, использующие технологию транспортировки тепла с PPD, могут работать с более низкой температурой и меньшими тепловыми станциями, что делает транспортировку более безопасной и экономичной. Тем не менее, трубопровод в условиях низких температур может быть подвержен проблеме осаждения парафина на его стенках, данная проблема всегда была в центре внимания исследований в области обеспечения потока. Ввиду градиента концентрации от основной массы нефти (имеется в виду, что посередине трубы градиент концентрации – от центра к стенкам) до стенки трубы, компоненты парафина диффундируют к холодной стенке трубы и могут, наконец, осаждаться на нее. Это может привести к повышению давления и, в более опасном случае, блокированию всего трубопровода, что представляет большую угрозу для нефтепроводов. Поэтому надежное прогнозирование и исследовательская работа по скребкам важны для обеспечения безопасности трубопровода. Хотя добавление PPD может смягчить осаждение парафина по сравнению с необработанной нефтью при тех же температурных условиях, более низкая рабочая температура может привести к более сильному осаждению в реальных нефтепроводах.

Данное исследование, было основано на промышленном нефтепроводе. Систематическое изучение технологии транспортировки тепла с использованием PPD, и соответствующее распределение осаждения парафина вдоль трубопровода научно обосновано и проанализировано с помощью

практической модели осаждения парафина. Цель состоит в том, чтобы избежать риска гелеобразования и надлежащим образом подготовиться к решению проблемы осаждения парафинов, обеспечивая экономическую эффективность и безопасность трубопровода.

Трубопровод сырой нефти в приведенном исследовании данной статьи – это подземный трубопровод, проходящий через пустыни, луга и эродирующие равнины, транспортирующий смешанную нефть с двух нефтяных месторождений. Его расчетная производительность составляет 100 - 104 т/год, общая длина – 454,6 км, а диаметр трубы – 323,9 × 6,4 мм. Кроме начальной отопительной и насосной станций и терминала приема нефти, имеется пять промежуточных тепловых станций. Средняя температура почвы всего трубопровода составляет 25,5-39,9 °C, а средний общий коэффициент теплоотдачи (в пересчете на К) составляет от 1,36 до 2,70 Вт /($м^2$·°C).

1.10.1 Свойства исследуемой нефти

Образец нефти, используемый в данном исследовании обрабатывался выбранным PPD с концентрацией 60 ppm при оптимальной температуре обработки 70 °C. При температуре 70 °C компоненты с высокой температурой плавления, такие как парафины, асфальтены и смолы, способны полностью растворяться, чтобы обеспечить эффективную сокристаллизацию и адсорбцию с помощью PPD. Это имеет большое значение для получения хорошего эффекта модификации и сильной способности противостоять влиянию сдвига.

Плотность нефти при 20 °C составляет 854,0 кг/$м^3$. После обработки PPD нефти наблюдался хороший эффект модификации с точкой геля, уменьшающейся с 33 до 25 °C. На рисунке 1.10,А сравниваются значения кажущейся вязкости обработанной и необработанной нефти при скорости сдвига 20 $с^{-1}$. Аномальная точка также снизилась с 36 до 31 °C. Можно заметить, что значения вязкости значительно уменьшились ниже аномальной точки. Обработка PPD может уменьшить не только точку геля, но также и вязкость в больших масштабах, улучшая ее текучесть при низкой температуре. В китайском стандарте точка геля является аналогом точки застывания, как

определено в ASTM D97 или D5949. Аномальная температура – это критическая температура между ньютоновской жидкостью и неньютоновской жидкостью.

Свойство осаждения парафина имеет решающее значение для предсказания его осаждения и было измерено методом дифференциальной сканирующей калориметрии, показанной на рисунке 1.10,Б. Тип дифференциального сканирующего калориметра, используемый в этом исследовании, – TA Auto Q20 (изготовлен в США), с точностью 0,1 мВт теплового потока и 0,05 °C от температуры. Согласно результатам лабораторных исследований, транспортируемая нефть относится к парафинистой сырой нефти с содержанием парафина 20,2% мас. WAT и пик осаждения парафина наблюдается при 58,2 °C и 24,8 °C, соответственно.

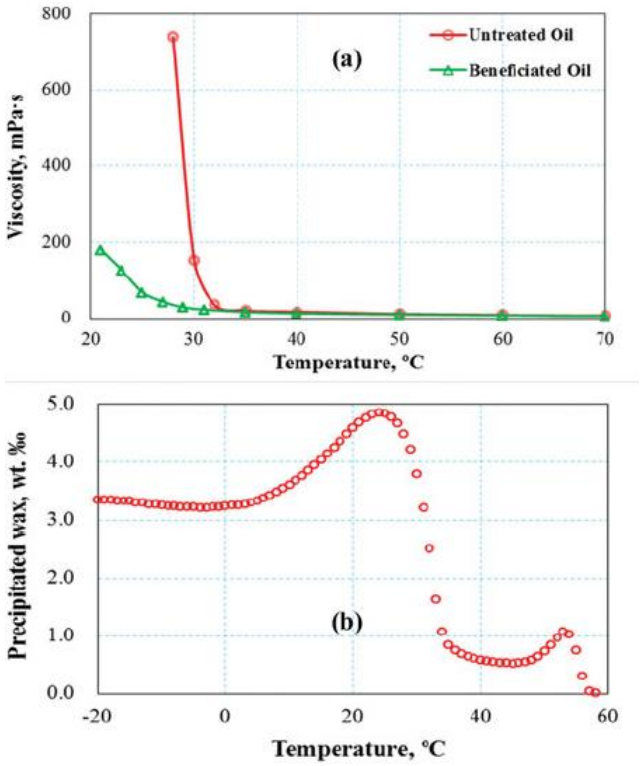


Рисунок 1.10 – Свойства нефти. (А) разница явных/видимых вязкостей между необработанной и обработанной нефтью при скорости сдвига 201/с. (Б) Количество осажденного парафина при различных температурах

1.10.2 Воздействие повторного нагрева на точку геля

В процессе транспортировки обогащенная сырая нефть может получить повторное прогревание при протекании через промежуточные тепловые пункты. Если температура повторного нагрева была ниже, чем исходная температура обработки, это может ухудшить улучшенные свойства, в результате чего точка геля снова повысится. Явление реверсии гелевых точек является серьезной угрозой безопасности эксплуатации трубопровода. Поэтому необходимо изучить влияние повторного нагрева на обработанную нефть и выяснить диапазон температур повторного нагрева, способный поддерживать улучшенные свойства. Процесс тестирования заключается в следующем. После обработки при 70 °C образцы нефти охлаждают до соответствующей температуры охлаждения и выдерживают в течение достаточного времени. Затем образцы нагревали до различных температур повторного нагревания перед испытанием на гелевую точку. Чтобы смоделировать влияние промежуточных тепловых станций при фактической транспортировке, температура минимального охлаждения устанавливалась такой же, как и минимальная температура на входе обработанной нефти. А именно, она была примерно на 5 °C выше, чем точка геля обработанной нефти без повторного нагрева. Результаты гелевых точек сравнивались, чтобы определить правильный температурный интервал повторного нагрева. На основании рисунка 1.11, нефти, охлажденные до минимальной температуры охлаждения, т.е. 30 °C, показали очевидное явление реверсии гелевой точки от 25 ° C до 32 °C, когда температура повторного нагрева была ниже 55 °C. Однако точки гелеобразования обработанных масел, охлажденных до 35 °C, почти не менялись. Поэтому температура повторного нагревания пяти промежуточных тепловых станций должна быть выше 55 °C, чтобы избежать ухудшения модифицированной эффективности.

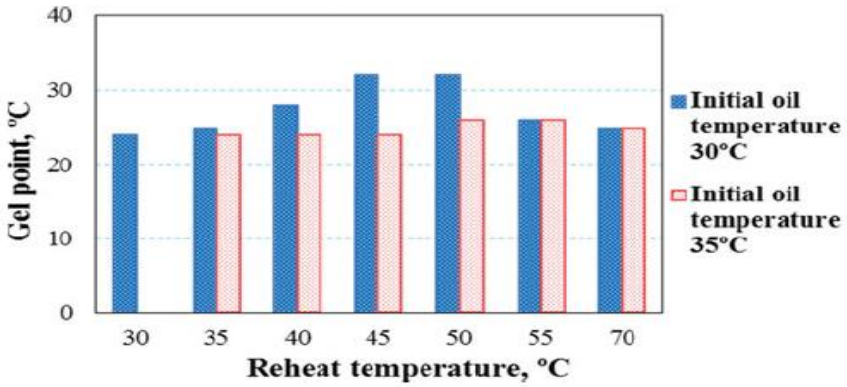


Рисунок 1.11 - Экспериментальные результаты воздействия перегрева на обработанную нефть

1.10.3 Транспортная технология с PPD

Схемы отопления обработанной нефти

Для обеспечения безопасной и экономичной эксплуатации схемы теплофикации транспорта нефти выполнялись в различных возможных температурных условиях. Оптимально подобранная схема отопления должна предотвращать гелеобразование, экономить энергию и в то же время сохранять положительный эффект. В соответствии со спецификацией нефтепровода и учитывая влияние перегрева, схемы должны отвечать следующим требованиям: (a) Температура масла на входе в тепловых пунктах должна регулироваться в пределах или выше минимально допустимого значения при 30 °C (на 5 °C выше точки геля без повторного нагрева). (b) Можно применять операцию без нагрева, если температура входной нефти всё ещё соответствует требованию на следующей станции. (c) Транспортируемая нефть должна быть сначала обработана PPD на начальной станции при оптимальной температуре термической обработки, 70 °C. Температура нефти на выходе промежуточных тепловых станций должна быть между 55 и 70 °C. Если известны такие параметры, как температура почвы, выход и общий коэффициент теплопередачи, то распределение температуры по массе нефти вдоль трубопровода можно рассчитать по следующей формуле:

$$T_m = T_0 + (T_z - T_0)\exp\left(\frac{K_\pi DL}{GC_p}\right) \quad (1.1)$$

Где T_m – средняя температура нефти расчетного участка в °C, T_0 – температура почвы в °C, T_Z – температура нефти на входе в тепловую станцию в °C, *K* - общий коэффициент теплопередачи трубопровода в Вт/(м^2·°C), D – наружный диаметр трубопровода в м, G – массовый расход масла в кг/с, Ср – удельная теплоемкость масла в Дж /(кг·°C), L - расстояние от вычисленной точки до выхода станции в метрах.

По свойствам нефти и условиям эксплуатации трубопровода схемы транспортировки тепла выполнялись при различных температурах почвы (25, 28, 31 и 34 °C), выходы (80, 120, 160 и 190 м^3/ч) и общие коэффициенты теплообмена (1,5, 1,8, 2,2 и 2,5 Вт/(м^2·°C). В некоторых рабочих условиях температура на выходе достигает максимально допустимой температуры = 70 °C, температура на входе еще ниже 30 °C. Эти невыполнимые условия работы легко отображаются при невысоких выходных параметрах и не перечислены здесь.

Исходя из предпосылки, что минимальные температуры на входе тепловых станций должны быть на 5 °C выше соответствующих точек геля, некоторые промежуточные тепловые станции могут проводить работу без нагрева, чтобы улучшить экономическую выгоду. С повышением температуры почвы, рассеивание тепла вдоль трубопровода уменьшается, а количество неотопительных станции увеличивается. Когда температура почвы выше 31 °C (выше минимально допустимой температуры на входе), нефть нужно нагреть до 70 °C на начальной станции для завершения процесса обработки PPD, в то время как другие станции могут проводить работу без нагрева. Кроме того, по мере увеличения *K* (общий коэффициент теплопередачи трубопровода) или уменьшения выхода, теплоотдача вдоль трубопровода увеличивается, приводя к уменьшению числа не нагреваемых станций и росту температуры на выходе.

1.10.4 Прогнозирование отложения парафина в трубопроводе

Модель осаждения парафина

Изучено распределение осаждения парафина по трубопроводу, работающему в соответствии с схемами нагрева. Коэффициенты осаждения

парафина в образце нефти в этом трубопроводе были предсказаны с помощью модели Unified Wax Deposition Model и выражены в виде:

$$w = 104.4\tau_w{}^{-0.3271}\,\frac{1}{\mu}\left(\frac{dC}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dr}\right)^{0.8324} \qquad (1.2)$$

Где W – скорость осаждения парафина в г/(м^2·ч), τ_W – напряжение сдвига потока нефти вблизи стенки трубы в Па, μ – вязкость масла вблизи стенки трубы в мПа·с, dT/dr – радиальный градиент температуры масла вблизи стенки трубы в °C/мм, dC/dT – изменение концентрации растворенного парафина при температуре 10^{-3}/°C, k, m и n – постоянные для конкретной нефти.

Скорость осаждения парафина с различными факторами влияния

Были изучены три рабочих параметра, чувствительных к скорости осаждения парафина, включая температуру почвы, выход нефти и *K*. С увеличением температуры почвы и выхода нефти число неотопительных станций растет, а скорость осаждения парафина падает. Однако увеличение *K* снижает как температуру нефти, так и количество неотапливаемых станций, а между тем, осаждение парафина усиливается. Скорость осаждения парафина связана не только с температурой нефти, но и с изменением температуры между нефтью и стенкой трубы. Кроме того, движущей силой молекулярной диффузии парафина является градиент концентрации парафина, вызванный градиентом температуры. Таким образом, разница температур между нефтью и стенкой трубы оказывает существенное влияние на осаждение парафина. Отмечено, что скорость осаждения парафина сильно различается в разных точках трубопровода. Если толщина парафиновых отложений оценивается только по перепаду давления между станциями, проблему серьезного осаждения парафина в некоторых участках можно игнорировать. На основе прогнозирующих результатов скорости осаждения парафина в различных рабочих условиях можно рассчитать толщину слоя осажденного парафина после различных периодов работы. Парафинистое осаждение может работать как изоляционный слой, а *K* уменьшается со временем осаждения. Таким образом, это итеративный процесс для расчета распределения толщины слоя

отложений парафина, после различного времени работы, но скорость осаждения парафина не будет явно изменяться. Удаление парафина (то есть операция скребков) необходимо, когда толщина слоя парафина достигает определенного значения. Учитывая риски и экономическую эффективность процесса скребков, важно определить оптимальную частоту чистки. Чистка необходима, когда толщина слоя парафина в самом толстом месте достигает 2 мм. Это прогнозирование предоставит полезную информацию для определения частоты скребков и ее практической работы.

В данном исследовании рассматривалось применение технологии подогрева транспорта с депрессорной присадкой и учитывался прогноз нароста парафина в реальном транспортном трубопроводе с высокопарафинистой сырой нефтью. Транспортированная нефть получила хороший эффект модификации после обработки дерпессором. Прикладная транспортная технология с PPD позволила трубопроводу работать при более низкой температуре нагрева и более широком диапазоне регулировки производительности. Скорость осаждения парафина сильно варьировалась в разных местах вдоль трубопровода, поэтому необходимо учитывать неравномерность распределения парафинов в фактическом производстве. Помимо свойств осаждения парафина сырой нефтью, на скорость осаждения парафина в значительной степени влияли температура почвы, расход нефти и общий коэффициент теплопередачи трубопровода.

1.11 Низкочастотная акустическая обработка (виброобработка) нефтей

Любой вид физического воздействия на структурированную нефтяную систему, дисперсная фаза которой представлена молекулярными кристаллами нефтяных ПУ и ассоциатами САК, приводит к трансформации этих образований, и, как следствие, к сильному изменению структурно-реологических свойств. Вибрация увеличивает массо - и теплообмен, снижает механическое сопротивление, ускоряет химические реакции, позволяет

достигать низких значений μ. При виброобработке (ВО) основные процессы структурообразования протекают в надмолекулярной структуре НДС и характеризуются разрушением и/или образованием кристаллической решетки ПУ. При этом важную роль в нефтяной системе играет соотношение компонентов дисперсной фазы (ПУ и САК) и дисперсионной среды. В начальный период ВО происходит разрушение кристаллической структуры ПУ за счет разрыва слабых дисперсионных связей и, возможно, частичное растворение ПУ, что вызывает значительное снижение напряжения сдвига и вязкости. С увеличением времени ВО существенно повышается вязкость, что может быть связано как с появлением инерционной коагуляции, так и с «эффектом вибрационного упрочнения структуры» [62].

При низкочастотной акустической обработке (НАО) структурированных систем существенную роль играет явление тиксотропии – способность системы восстанавливать свою структуру во времени после НАО. Под влиянием низкочастотных акустических или вибрационных воздействий все частицы обрабатываемой среды участвуют в относительном колебательном движении, что дает возможность осуществить перевод структурированной системы в бесструктурную. Степень изотропного разрушения связей структуры зависит от амплитуды и частоты вибрации. При НАО в материалах происходит повышение разжижженности, степень которой определяется вибрационным фоном и временем воздействия, то есть фактически продолжительностью воздействия сдвиговых напряжений и скоростью деформирования. Скорость разрушения структуры определяется начальным состоянием связей структуры и их природой. Вибрация с регулированными частотами и амплитудами позволяют разрушать структуру равномерно по объему (изотропно).

Главная отличительная особенность вибрации как одного из видов механических воздействий – возможность передачи большого импульса энергии системе при малой амплитуде. Указывается, что предельному разрушению структуры, то есть разрыву всех связей между частицами твердой

фазы в структурной сетке, соответствует минимуму реологического сопротивления, и в частности, минимум эффективной вязкости [62].

В зоне контакта виброэлемента и нефти происходит разрушение кристаллической решетки. При достижении определенных режимов вибраобработки возможен отрыв нефти от поверхности виброэлемента, аналогично отрыву, возникающему при обтекании цилиндра жидкостью, который наблюдается при числах Рейнольдса 20 и более. В зоне отрыва образуются полости разряжения, в которых происходит испарение жидких фракций нефти, иммобилизованных в ячейках парафинистой кристаллической структуры [63].

Метод виброструйной магнитной активации успешно применяется для подготовки высоковязких нефтей к транспорту, очистке резервуаров от донных осадков, при приготовлении буровых и цементных растворов, полимерных составов и водонефтяных эмульсий [63]. В процессе виброструйной обработки нефть, нефтепродукты или нефтяной осадок прокачиваются через воздушный зазор электромагнита и одновременно подвергаются воздействию электромагнитного поля, вибрации, сдвиговым напряжениям и периодической декомпрессии. Воздействие осуществляется на частоте собственных колебаний механической системы, зависящей, в том числе, и от механических свойств среды: плотности, вязкости, статического напряжения сдвига. Данная технология воздействия физическим полем в резонансном режиме работы является довольно эффективной даже при относительно низкой частоте обработки (f=50 Гц). ВО разрушает существующую в НДС коллоидно-дисперсную нефтяную структуру, что приводит к значительному изменению реологических свойств [64].

1.12 Влияние ультразвука на коллоидно-дисперсные свойства нефтяных систем

Первые успешные работы по звукохимии неводных систем дали толчок для большого количества новых исследований, в которых наблюдали

значительное увеличение скорости и повышение селективности звукохимических реакций [65].

Нефть, ее фракции и остатки в обычных условиях представляют собой не молекулярные растворы, а коллоидно-дисперсные системы. Для нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов характерны аномалии вязкости, электрофизических и других свойств в одних и тех же температурных диапазонах. Исследовано воздействие ультразвука на нефти разной химической природы и остатки их перегонки с разной глубиной отбора фракции. Показана эффективность ультразвукового воздействия как способа регулирования степени дисперсности нефтяного сырья во всех процессах его переработки. Ультразвуковое воздействие на нефтяные и другие системы может вызвать не только диспергирование, но и химические реакции. Выделение энергии в локальных микроскопических областях системы под действием ультразвука и последующее быстрое охлаждение системы приводят к резкому локальному повышению скорости химической реакции, а также к последующей «закалке» образующихся продуктов. Поскольку вся жидкость во время обработки остается практически холодной, дальнейшего разложения целевых продуктов не происходит, т.е. селективность процесса возрастает. Под действием ультразвука возможно разрушение свободных высокомолекулярных молекул линейного и разветвленного строения и алкилароматических углеводородов с длинными боковыми цепями. Разрушение вызывают силы трения, возникающие между жидкостью, колеблющейся в ультразвуковом поле и инертными макромолекулами, амплитуда ускорения которых во много раз превосходит ускорение силы земного тяготения. Разрыв молекул происходит в местах, где энергия связи меньше действующей на нее силы. Для молекул алкана таким местом является С–С связь, находящаяся ближе к центру, для алкилароматических углеводородов – β-связь боковой цепи. В результате такого разрыва в исследуемой системе образуются свободные радикалы различной молекулярной массы и различного строения. Эти радикалы обладают высокой реакционной способностью и в силу своей природы

вступают в реакции инициирования с молекулами других углеводородов или рекомбинируют с другими свободными радикалами, образовавшимися под действием ультразвука. Вследствие таких реакций возможно образование высокомолекулярных компонентов, в дальнейшем формирующих новые центры (ядра) сложных структурных единиц. При столкновении свободные радикалы способны образовывать новые углеводороды меньшей молекулярной массой по сравнению с исходной молекулой. Эти углеводороды в зависимости от своей природы по окончании ультразвуковой обработки могут стать компонентами дисперсионной среды или попасть в имеющиеся или вновь образующиеся сольватные оболочки дисперсных частиц [65].

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовались нефти месторождений Томской области и Ямало-Ненецкого автономного округа. Выбранные нефти характеризуются различным содержанием САК и ПУ. Характеристики исследуемых образцов нефтей приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика исследуемых образцов НДС

Месторождение	Обозначение	Температура застывания, °С	Содержание, % мас.			ПУ/САК
			ПУ	Смолы	Асфальтены	
Верхне-Салатское	ВС	14,6	16,5	4,2	следы	3,8
Восточно-Уренгойское	ВУ	9,4	11,0	2,3	0,2	4,4
Арчинское	АР	5,0	12,1	17,5	2,5	0,6

В качестве модифицирующих добавок использовали полимерные присадки Difron 3004 (Россия, г.Москва), К-210 (Россия, г. Дзержинск), Flexoil WM 1470 (США) (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Характеристика полимерных присадок

Название присадки	Химический состав	Фирма-производитель
Difron 3004	Сополимер на основе акрилатов и метакрилатов в органическом растворителе	ООО «Компания топливный регион», Россия
Flexoil WM 1470	Сополимер на основе акрилатов и метакрилатов	Champion Technologies, США
К-210 (на стадии внедрения)	Сополимер на основе акрилатов додециламина	г. Дзержинск

Новый экспериментальный ингибитор асфальтосмолопарафиновых отложений К-210, получен в результате совместных работ ИХН СО РАН

(г. Томск) и Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева (ДПИ НГТУ) (г. Дзержинск). Присадка К-210 разработана на основе новых упорядоченных амфифильных азотсодержащих полимеров с использованием ароматических растворителей.

Присадки в концентрации 0,05 % мас. вводились в исследуемые нефти при комнатной температуре.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Определение реологических параметров нефти (динамическая вязкость, напряжение сдвига, внутренняя энергия разрушения дисперсных систем)

Реологические свойства нефтей и нефтепродуктов определяются следующими характеристиками: кинематической ν и динамической η вязкостью, а также напряжением сдвига τ. Кроме того, часто используются такие параметры, как эффективная вязкость, значения которой соответствуют динамической вязкости при определенной скорости течения и пластическая вязкость μ – динамическая вязкость дисперсной системы с разрушенной структурой. Важными параметрами при перекачке нефтяных флюидов являются статическая вязкость η_0, соответствующая вязкости тиксотропных систем, например, парафинистых нефтей и газоконденсатов, в условиях покоя и предельное напряжение сдвига τ_0, характеризующее давление, которое нужно создать в трубопроводе в момент начала течения. Реологические параметры нефти определялись на ротационном вискозиметре Brookfield LVDV-III Ultra компании Брукфилд (США), предназначенном для измерения вязкости жидкости при заданных скоростях сдвига. Автономное программирование включает: ввод данных, установка температур, запуск программы, просмотр результатов на встроенном дисплее. Диапазон измерения: 100-40000000 сПз или (мПа·с), скорость шпинделя может изменяться от 0,01 до 250 об/мин, в число скоростей – 54, точность ± 1.0% диапазона, воспроизводимость ± 0,2%.

Рисунок 2.1 – Ротационный вискозиметр Brookfield LVDV-III

Принцип работы реометр LVDV-III Ultra – вращение специального измерительного шпинделя, погруженного в тестируемую жидкость, посредством калиброванной спиральной пружины. Вязкое трение жидкости о шпиндель определяется по закручиванию приводной пружины, которое измеряется датчиком угла вращения. Диапазон измерения вязкости жидкости реометром LVDV-III+Ultra (в сантипуазах или миллипаскаль-секундах) зависит от скорости вращения шпинделя, его размеров и формы, а также размеров и формы контейнера с жидкостью, в которой вращается шпиндель, и линейного диапазона момента кручения калиброванной пружины.

Возможность компьютерного программирования осуществляется с использованием программы RheoCalc, обеспечивающей возможность одновременного выполнения функций при проведении испытаний. По завершении испытания, программа RheoCalc может проанализировать данные, создать наложение нескольких графиков для сравнения результатов, распечатать данные таблицы, запустить расчет математических моделей для сравнительного анализа и выполнить другие важные сберегающие время процедуры.

2.2.2 Расчет внутренней энергии разрушения дисперсной системы после различных видов обработки

Исследование реологических параметров структурообразующих нефтей производилось на ротационном вискозиметре (см.2.2.1), где при определенных температурах и фиксированных значениях скоростей сдвига определялись соответствующие им напряжения сдвига. Построение графика зависимости напряжения сдвига от скорости дает так называемую кривую течения, характеризующую реологические параметры нефти. Причем для данных высокопарафинистых нефтей кривые течения, полученные постепенным увеличением скорости сдвига и последующим снижением скорости сдвига, не совпадают, образуя петлю гистерезиса. При исследовании зависимости скорости сдвига от напряжении сдвига выявлено, что увеличение скорости сдвига постепенно разрушает структуру, образованную кристаллами парафинов, снижая ее неравновесность постепенно превращая систему в равновесную при больших скоростях сдвига.

Для характеристики прочности структур, формирующихся при температурах фазовых переходов, были сняты кривые течения прямого и обратного хода при температуре, близкой к температуре застывания нефтей. Для исследуемых нефтей кривые течения прямого и обратного хода снимались при температуре = 20 °С. По площадям петлей гистерезиса рассчитаны величины внутренней энергии разрушения дисперсной системы ΔW.

Величины внутренней энергии разрушения дисперсной системы рассчитаны в соответствии с уравнением (3.1):

$$\Delta W = \Sigma W_i(\text{пр.ход}) - \Sigma W_i(\text{обр.ход}), \qquad (2.1)$$

Где W – внутренняя энергия разрушения дисперсной системы, Дж;

ΣW_i(пр.ход) – сумма внутренней энергии дисперсной системы прямого хода, Дж;

ΣW_i(обр.ход) – сумма внутренней энергии разрушения дисперсной системы обратного хода, Дж.

2.2.3 Метод экспресс-анализа для определения температуры помутнения и застывания, а также динамической вязкости нефти и нефтеподобных систем при низких температурах

Метод экспресс-анализа основан на определении температуры застывания или помутнения нефтей и нефтепродуктов, а также динамической вязкости при низких температурах с помощью экспресс-анализа на приборе “Кристалл” (ИХН СО РАН, г. Томск) в лабораторных и заводских условиях (рисунок 2.2).

Рисунок 2.2 – Измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов ИНПН «Кристалл»

Принципы работы прибора ИНПН в зависимости от модификации:

А. Определение температуры помутнения, предельной температуры фильтруемости, температуры застывания дизельных топлив, температуры начала кристаллизации авиационных керосинов.

Принцип измерения температуры помутнений основан на просвечивании пробы инфракрасным светом в ближнем диапазоне волн и определении оптической плотности образца. При появлении кристаллов оптическая плотность падает, при застывании – становится максимальной. Текущая информация отображается на жидкокристаллическом дисплее.

Обработка результатов измерения осуществляется встроенным микропроцессором. Криостат изготовлен на элементах Пельтье. Охлаждение

радиатора батареи Пельтье – водяное. Точность измерения температуры пробы составляет ± 0,2 °С.

Б. Определение температуры застывания нефтей и нефтепродуктов

Образец нефти охлаждается до заданной температуры. На застывшую поверхность образца автоматически устанавливается груз, температура в криостате постепенно повышается. За температуру застывания принимается температура, при которой началась подвижка груза в образце. Скорость охлаждения и точность измерения температуры в пробе поддерживаются микропроцессором.

В. Определение динамической вязкости нефтей и нефтепродуктов

Принцип действия прибора «ИНПН» при определении динамической вязкости основан на измерении крутящего момента при постоянной сдвиговой скорости – 85 об./мин. Измерение и анализ результатов осуществляется микропроцессорным блоком в автоматическом режиме, начиная с заданной температуры и через определенный температурный интервал – 2 или 5 °С. В памяти прибора сохраняется до 30 точек, которые в ручном режиме выводятся на дисплей после окончания измерения. Точность измерения температуры пробы составляет ± 0,2 °С, точность определения динамической вязкости – 2 %.

В методике учтены требования международного стандарта ASTM D2602, международного стандарта ASTM D4684 и ГОСТ 1747-91. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Результат округляют до целого числа.

2.2.3 Метод низкочастотной акустической обработки нефтей

На лабораторном аналоге вибратора электромагнитного активационного ВЭМА-0,3 (частота 50 Гц, виброускорение 100g) проводили в течение 1, 3 и 5 минут низкочастотную акустическую обработку (НАО) исследуемых нефтей объемом 250 мл. Реологические и энергетические характеристики нефти определялись до и после НАО.

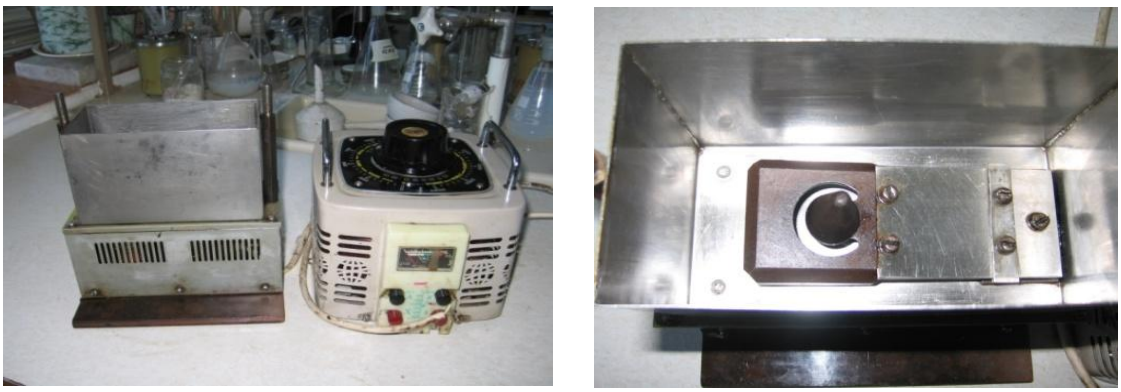


Рисунок 2.3 – Лабораторная установка ЛВ-1

Для реализации технологии ВСМА на практике применяется серийно выпускаемый на ООО «НПО Сибэлектромотор» (г. Томск) промышленный вибратор ВЭМА-0,3 (Рисунок 2.4)

Рисунок 2.4 – Вибратор электромагнитный активационный ВЭМА-0,3

Область механических, электромеханических и акустических воздействий устройства на среду, образованная поверхностью моторной части и активатором, представлена на рис. 2.5. Данная область характеризуется следующим комплексом физических воздействий: знакопеременным давлением под активатором, сдвиговой скоростью, магнитным полем, акустическим полем. Более эффективным является использование комплексного метода воздействия, сочетающего химические добавки с воздействием разного рода физическими полями.

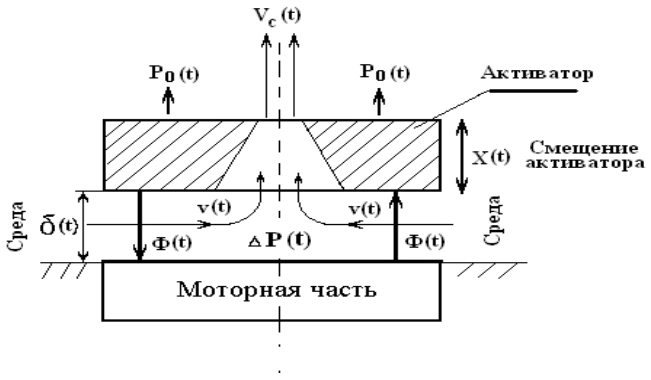


Рисунок 2.5 – Область воздействия на среду физических полей, создаваемых вибратором ЛВ-1

Под влиянием низкочастотных акустических или вибрационных воздействий все частицы обрабатываемой среды участвуют в относительном колебательном движении, что дает возможность осуществить перевод структурированной системы в бесструктурную. Степень изотропного разрушения связей структуры зависит от амплитуды и частоты вибрации. При НАО в материалах происходит повышение разжижженности, степень которой определяется вибрационным фоном и временем воздействия, то есть фактически продолжительностью воздействия сдвиговых напряжений и скоростью деформирования. Скорость разрушения структуры определяется начальным состоянием связей структуры и их природой. Вибрация с регулированными частотами и амплитудами позволяют разрушать структуру равномерно по объему (изотропно).

Технология ВСМА реализует резонансно-колебательный принцип работы механической системы, который позволяет при минимальных энергозатратах оказывать комплексное воздействие на нефтепродукты: акустическое воздействие; мощное омагничивание; интенсивное перемешивание с высокими сдвиговыми скоростями. Смысл этого заключается в следующем: колебательная система - “упругий элемент-активатор-нефть” имеет собственную резонансную частоту колебаний, при которой все инерционные силы сопротивления компенсируются упругими силами, и амплитуда колебаний определяется только потерями на трение жидкости при

движении ее относительно активатора. При этом нефть как бы “добровольно” участвует в движении, и сама приобретает физико-механические свойства, позволяющие участвовать в движении с минимальными энергозатратами. Энергия, необходимая для создания режима, передается подвижным элементам посредством магнитного поля и поэтому весь объем нефтепродукта подвергается активному омагничиванию. В результате воздействия ВСМА разрушается надмолекулярная структура нефти, снижается вязкость продукта, снижается температура застывания нефтепродукта.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ5Б	Мельник Надежде Сергеевне

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ
Уровень образования	Магистратура	**Направление/специальность**	Химическая технология топлива и газа

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
1. *Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих*	*Бюджет научного исследования составляет 606199,5 руб.*
2. *Нормы и нормативы расходования ресурсов*	*Коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды – 30%*
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. *Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ*	*1.1 Потенциальные потребители результатов исследования* *1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения* *1.3. Диаграмма Исикава*
2. *Разработка устава научно-технического проекта*	*2.1. Устав проекта* *2.2. Организационная структура проекта*
3. *Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок*	*- План проекта (календарный план НТИ)* *- Бюджет проекта исследования (планируемые затраты на выполнения НТИ)* *- Организационная структура проекта (выбор организационной структуры научного проекта)*
4. *Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности*	*4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования*
Перечень графического материала *(с точным указанием обязательных чертежей)*:	
1. Оценка конкурентоспособности технических решений *2. Диаграмма Исикава* *3. Оценка степени готовности проекта к коммерциализации* *4. Организационная структура проекта* *5. Календарный план-график проведения НИОКР* *6. Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта*	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З. В.	к.т.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Мельник Надежда Сергеевна		

4. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1 Потенциальные потребители результатов исследования

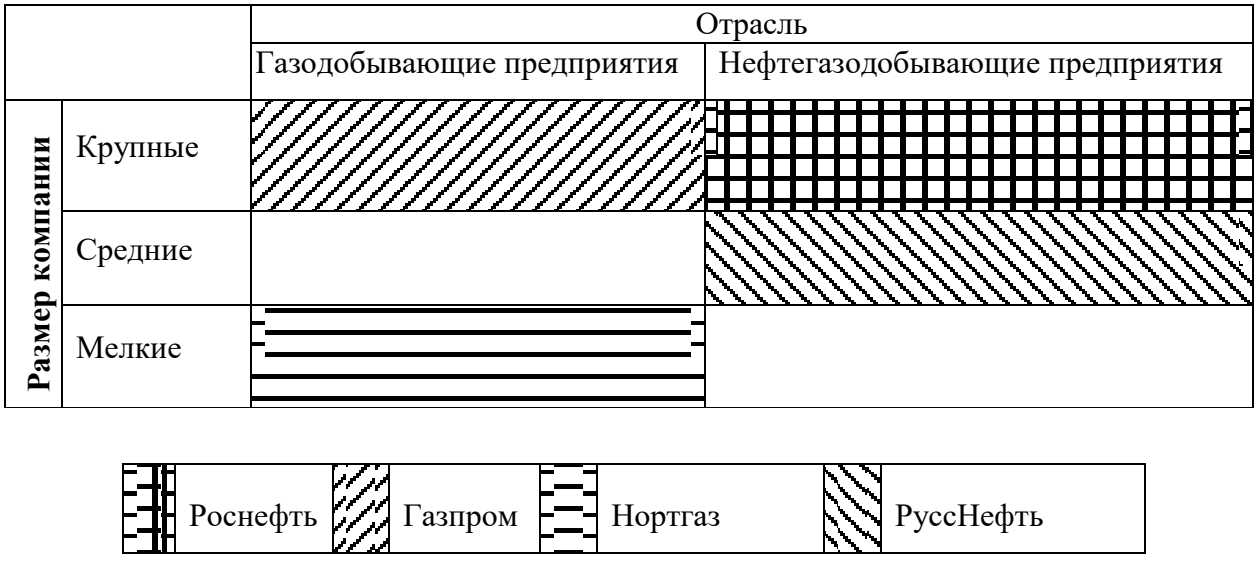
Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга). Можно применять географический, демографический, поведенческий и иные критерии сегментирования рынка потребителей, возможно применение их комбинаций с использованием таких характеристик, как возраст, пол, национальность, образование, любимые занятия, стиль жизни, социальная принадлежность, профессия, уровень дохода.

Целесообразно выбрать два наиболее значимых критерия: размер компании и отрасль, по которым будет производиться сегментирование рынка.

Таблица 4.1 – Карта сегментирования рынка



Как видно из таблицы 4.1, наиболее перспективным сегментом в отраслях газодобычи и нефтедобычи для формирования спроса является сегмент крупных и средних нефтедобывающих компаний.

1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим конкурентам.

Основные направления деятельности Института химии нефти СО РАН включают химию нефтей России, состав, строение, свойства, процессы и механизмы превращения нефтей, поверхностные явления, научные основы способов повышения нефтеотдачи и переработки углеводородного сырья. Лаборатория реологии нефти Института химии нефти СО РАН, в которой проводилась данные исследования, предлагает услуги по исследованию нефтей, в частности, реологических характеристик нефтей, исследования поведения нефти при ее магнитной обработке, низкочастотной акустической обработке и другие. Институт оказывает услуги по анализу нефтей и нефтепродуктов в соответствии ГОСТам в лаборатории углеводородов (аттестат № РОСС RU. 0001/510476), анализу объектов окружающей среды в лаборатории анализа окружающей среды (аттестат № РОСС RU.0001/510337).

По разработкам Института производятся приборы для научных исследований и контроля качества нафтепродуктов, станции очистки воды от нефти и нефтепродуктов, светокорректирующие полимерные пленки для сельского хозяйства, нефтепоглощающие материалы для ликвидации разливов нефти, лечебно-косметическая продукция из природного сырья.

В настоящий момент в России, в частности в г.Томске, можно выделить два наиболее влиятельных научных предприятия-конкурентов в области реологии нефти, занимающихся анализом нефтепродуктов, изучением влияния

химического и физического воздействия на реологические и энергетические параметры нефтей: ОАО «ТомскНИПИнефть», ООО «Научно-технологический центр ОЙЛТИМ».

В таблице 4.2 приведена оценочная карта, включающая конкурентные технические разработки в области улучшения реологических и энергетических характеристик парафинистых нефтей

Таблица 4.2 – Оценочная карта

Критерии оценки	**Вес критерия**	**Баллы**			**Конкуренто-способность**		
		$Б_ф$	$Б_{к1}$	$Б_{к2}$	$К_ф$	$К_{к1}$	$К_{к2}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии разработки							
1. Эффективность исследования	0,3	5	4	4	1,5	1,2	1,2
2. Адекватность разработки	0,3	5	5	4	1,5	1,5	1,2
Экономические критерии оценки эффективности							
3. Цена	0,2	5	4	2	1	0,8	0,4
4. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
5. Финансирование научной разработки	0,1	4	5	5	0,4	0,5	0,5
Итого:	**1**				**4,9**	**4,4**	**3,7**

$Б_ф$ – продукт проведенной исследовательской работы;

$Б_{к1}$ – ОАО «ТомскНИПИнефть»

$Б_{к2}$ – «Научно-технологический центр ОЙЛТИМ».

Таким образом, на основании таблицы 4.2 можно сделать вывод, что результаты, полученные в ходе исследовательской работы могут составить серьезную конкуренцию уже имеющимся на российском рынке методикам. Главными преимуществами, изученного метода является довольная высокая

производительность прибора, его эффективность и срок службы при относительно низкой цене.

4.3 Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы (Cause-and-Effect-Diagram) - это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Область применения диаграммы:

- Выявление причин возникновения проблемы;
- Анализ и структурирование процессов на предприятии;
- Оценка причинно-следственных связей.

Построение диаграммы начинают с формулировки проблемной области/темы, которая является объектом анализа и наносится на центральную горизонтальную стрелку диаграммы. Затем выявляются факторы/группы факторов, влияющие на объект анализа. Часто, для выявления таких факторов используется прием 6М:

- персонал (Manpower);
- оборудование (Machine);
- сырье, материалы, комплектующие (Material);
- технология проведения работ (Method);
- средства измерения и методы контроля (Measurement);
- производственная среда (Media).

Выявленные факторы подводят к стрелкам диаграммы первого уровня. Далее к каждой стрелке подводят стрелки второго уровня, к которым, в свою очередь, подводят стрелки третьего уровня и т. д. до тех пор, пока на диаграмму не будут нанесены все стрелки, обозначающие факторы, оказывающие заметное влияние на объект анализа.

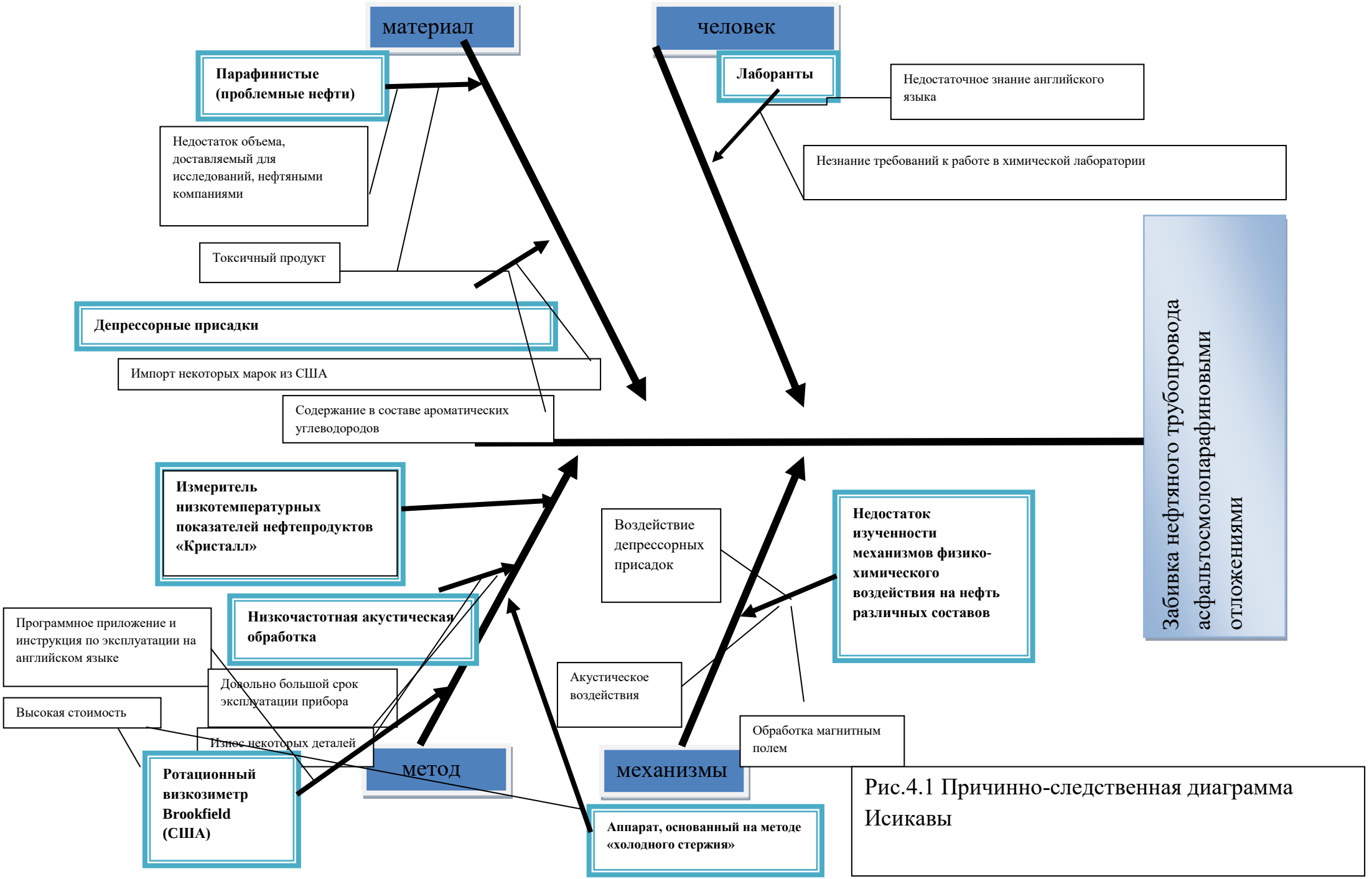


Рис.4.1 Причинно-следственная диаграмма Исикавы

4.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На любой стадии жизненного цикла научной разработки полезно оценивать степень ее готовности к коммерциализации и уровень собственных знаний для ее проведения. В таблице 4.3 отразим показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

При проведении анализа по таблице по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$Б_{сум} = \sum Б_i \ , \qquad (4.1)$$

где $Б_{сум}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

$Б_i$ – балл по *i*-му показателю.

Таблица 4.3 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	4
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2

Продолжение таблицы 4.3

Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	4
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	2
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	4
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	5
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	5
Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
ИТОГО БАЛЛОВ	60	60

Значение $Б_{сум}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так как в данном случае, значение $Б_{сум}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации.

Данные исследования влияния депрессорных присадок и низкочастотного акустического воздействия на вязкостно-температурные и энергетические характеристики высокопарафинистых нефтей должны учитываться при разработке и эксплуатации месторождений высокопарафинистых малосмолистых нефтей. Комплексные физико-химические методы могут находить свое применение при переработке сырья.

4.4.1 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

На основании анализа методов коммерциализации проекта, а также с учётом степени готовности разработки, для успешного продвижения методик обработки высокопарафистых нефтей эффективным методом является инжиниринг, так как уже на данной стадии имеются предприятия – партнёры, заинтересованные в разработке и внедрении данного проекта.

1.5 Инициация проекта

В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать, и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Устав проекта документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

Устав научного проекта имеет следующую структуру:

- **Цели и результат проекта.** В данном разделе приведем информацию о заинтересованных сторонах проекта, иерархии целей проекта и критериях достижения целей. Информацию по заинтересованным сторонам проекта представим в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	**Ожидание заинтересованных сторон проекта**
Министерство науки и образования РФ, грант Российского научного фонда (проект 15-13-00032)	Выполнения контрактных обязательств

В таблице 4.5 представим информацию о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 4.5 – Цели и результат проекта

Цели проекта	Исследование влияния депрессорных присадок и низкочастотного акустического воздействия на вязкостно-температурные и энергетические характеристики высокопарафинистых нефтей

Продолжение таблицы 4.5

Ожидаемые результаты проекта:	Полученные результаты могут учитываться при разработке и эксплуатации месторождений высокопарафинистых малосмолистых нефтей. Комплексные физико-химические методы могут находить свое применение при подготовке и переработке сырья.
Критерии приемки результата проекта:	Снижение вязкостно-температурных характеристик и энергетических параметров нефтей
Требования к результату проекта:	- Низкие материальные и энергетические затраты - Расчет необходимых концентраций депрессорных присадок - Возможность применения комплексной физико-химической обработки - Выбросы вредных веществ в ПДК

- **Организационная структура проекта.** На данном этапе работы решаются следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Эту информацию представим в табличной форме (таблица 4.6).

Таблица 4.6 - Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	**Роль в проекте**	**Функции**	**Трудо-затраты, час.**
Попок Е.В., НИ ТПУ, Доцент	Руководитель магистерской диссертации от НИ ТПУ	Координирует деятельность магистранта	96
Криницына З.В., НИ ТПУ, Доцент	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела финансовый менеджмент	12

Продолжение таблицы 4.6

ФИО, основное место работы, должность	**Роль в проекте**	**Функции**	**Трудо-затраты, час.**
Раденков Т.А. НИ ТПУ, Ассистент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела социальная ответственность	12
Сыскина А.А., НИ ТПУ, Доцент	Эксперт проекта	Координирует деятельность магистранта при выполнении раздела на иностранном языке	10
Мельник Н.С., НИ ТПУ, студент	Магистрант	Выполняет работы по проекту	1200
ИТОГО:			1330

- **Ограничения и допущения проекта**

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованны в рамках данного проекта. Ограничения проекта отображены в таблице 4.7

Таблица 4.7 – Ограничения проекта

Фактор	**Ограничения/допущения**
Бюджет проекта	
Источник финансирования	Министерство науки и образования РФ
Сроки проекта	
Дата утверждения плана управления проектом	01.10.2015
Дата завершения проекта	01.06.2017

4.6 Планирование научно-исследовательских работ

4.6.1 План проекта

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Линейный график представляется в виде таблицы 4.8.

Таблица 4.8 – Календарный план проекта

Код работы	**Название**	**Длит-ть, дни**	**Дата начала работ**	**Дата окончания работ**	**Состав участников**
1	Составление и утверждение задания	5	10.02.2016	14.02.2016	Попок Е.В.
2	Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	8	15.02.2016	22.02.2016	Мельник Н.С.
	Выбор направления исследований	3	23.02.2016	27.02.2016	Попок Е.В. Мельник Н.С.
	Патентный поиск	2	28.02.2016	29.02.2016	Мельник Н.С.
	Календарное планирование работ по теме	2	1.03.2016	02.03.2016	Попок Е.В. Мельник Н.С.
3	Проведение теоретических расчетов и обоснований	9	03.03.2016	11.03.2016	Мельник Н.С.
	Проведение экспериментов	33	12.03.2016	13.04.2016	Мельник Н.С.
	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	16	14.04.2016	29.04.2016	Мельник Н.С.
4	Оценка эффективности полученных результатов	5	30.05.2016	04.05.2016	Попок Е.В. Мельник Н.С.
	Анализ результатов	11	05.05.2016	15.05.2016	Попок Е.В. Мельник Н.С.
	Оформление дипломной работы	16	16.05.2016	31.05.2016	Попок Е.В. Мельник Н.С.
Итого:		110	12.02.2016	31.05.2016	

На основе таблицы 4.8 построим календарный план-график в таблице 4.9 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования.

Таблица 4.9 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	$T_{кi}$, кал. дн	Продолжительность выполнения работ											
			февр		март			апрель			май			
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Составление и утверждение задания	Руководитель	5												
Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	Магистр	9												

Продолжение таблицы 4.9

Вид работ	Исполнители	$T_{кi}$, кал. дн	Продолжительность выполнения работ											
			февр		март			апрель			май			
			2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Выбор направления исследований	Руководитель Магистр	3												
Календарное планирование работ по теме	Руководитель Магистр	2												
Изучение литературы и составление формализованной схемы превращения	Магистр	8												
Разработка математической модели	Магистр	9												
Расчет на разработанной модели	Магистр	7												
Сопоставление результатов экспериментов с результатами расчета	Магистр	7												
Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель Магистр	4												
Анализ результатов	Руководитель Магистр	11												
Оформление дипломной работы	Руководитель Магистр	16												

– руководитель руководитель – магистр

4.7 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения. В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных исследований
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

4.7.1 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в таблицу 4.10.

Таблица 4.10 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	**Марка, размер**	**Количество**	**Цена за единицу, руб.**	**Сумма, руб.**
Нефть		10 (л)	20,87	208,7
Присадка	Difron 3004	1	3000	3000
Присадка	Flexoil 1470	1	7000	7000
Присадка	К 210	1	1500	1500
Всего за материалы				11708,7
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				585,5
Итого по статье $С_м$				12294

4.7.2 Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене.

Таблица 4.10 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб	Сумма амортизационных отчислений ,,руб.
Перестальтический насос	Etatron F PER 230V, 2201	1	3451,0	3451,0	
Реовискозиметр	BROOKFIELD LVDV-III Ultra (США)	1	157475,81	157475,81	13122,98
Измеритель низкотемпературных показателей нефтепродуктов	«Кристалл»	1	210000,0	210000,0	26250
Вибрационное устройство (установка низкочастотного акустического воздействия)	ЛВ-1	1	39000,0	39000,0	
Итого				**449299,8**	

Для оборудования нужно рассчитать величину годовой амортизации по следующей формуле:

$$A_{год} = \frac{C_{перв}}{T_{пи}}, \quad (4.2)$$

Где $C_{перв}$– первоначальная стоимость, руб.; $T_{пи}$– время полезного использования, год.

Результаты расчетов приведены в таблице 4.10.

4.7.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Для расчета основной заработной платы используем месячный оклад руководителя, консультанта ЭЧ, консультанта СО.

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных

производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда). Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = З_{осн} + З_{доп}\,, \tag{4.3}$$

Где $З_{осн}$ – основная заработная плата; $З_{доп}$ – дополнительная заработная плата (12 – 20 % от $З_{осн}$).

Основная заработная плата ($З_{осн}$) руководителя от предприятия рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_р\,, \tag{4.4}$$

Где $З_{осн}$ – основная заработная плата одного работника; $З_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб; $T_р$ – продолжительность работ, выполняемых научно – техническим работником, раб. дни.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_м \cdot M}{F_д}, \tag{4.5}$$

Где $З_м$ – месячный должностной оклад работника, руб.;M – количество месяцев работы без отпуска в течение года; при отпуске в 24 раб. дня М =11,2 месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней М=10,4 месяца, 6-дневная неделя; $F_д$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно – технического персонала, раб. дни.

В таблице 4.11 приведен баланс рабочего времени каждого работника НТИ.

Таблица 4.11 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Консультант ЭЧ	Консультант СО
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней выходные/праздничные дни:	118	118	118
Потери рабочего времени отпуск: невыходы по болезни:	 0 0	 0 0	 0 0
Действительный годовой фонд рабочего времени	247	247	247

Месячный должностной оклад работника:

$$З_м = З_б \cdot (1 + k_{пр} + k_д) \cdot k_р \,, \quad (4.6)$$

Где $З_б$ – базовый оклад, руб.; kпр – премиальный коэффициент , (определяется Положением об оплате труда); $k_д$ – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда); $k_р$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Расчет основной заработной платы

Категория	$З_б$, руб.	$k_д$	$k_р$	$З_м$, руб	$З_{дн}$, руб.	$Т_р$, раб. дн.	$З_{осн}$, руб.
Руководитель							
ППС3	23264,9	0,35	1,3	40830	1851,4	11	20365,4
Консультант ЭЧ							
ППС3	23264,9	0,35	1,3	40830	1851,4	11	20365,4
Консультант СО							
ППС4	14584,3	0,35	1,3	25596	1160,6	1,4	1624,8

Общая заработная исполнителей работы представлена в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнитель	$З_{осн}$, руб.	$З_{доп}$, руб.	$З_{зп}$, руб.
Руководитель	20365,4	4073	24438,4
Консультант ЭЧ	20365,4	4073	24438,4
Консультант СО	1624,8	325	1950

4.7.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходом отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.
Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (4.7)$$

Где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На 2016г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2016 году водится пониженная ставка – 20%. Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 4.14

Таблица 4.14 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	20365,4	4073
Консультант ЭЧ	20365,4	4073

Продолжение таблицы 4.14

Консультант СО	1624,8	325
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,20	
Итого:	**10165,36**	

4.7.5 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$З_{накл} = k_{нр} \cdot (суммастатей\ 1 \div 5), \qquad (4.8)$$

Где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов $k_{нр}$ допускается взять в размере 16%. Результаты расчета накладных расходов на НТИ приведены в таблице 4.15.

4.7.6 Бюджет затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции. Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание	Аналог 1	Аналог 2
1. Материальные затраты НТИ	12294	Таблица 4.10	13500	14600
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	449299,8	Таблица 4.11	485623	547623

Продолжение таблицы 4.15

3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	42355,6	Таблица 4.14	47154	84569,2
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	8471	Таблица 4.14	10145,6	9215,2
5. Отчисления во внебюджетные фонды	10165,36	Таблица 4.14	15897	17264
6. Накладные расходы	83613,72	16 % от суммы ст. 1-5	91571,136	107723,42
7. Бюджет затрат НТИ	606199,5	Сумма ст. 1-6	663890,74	912394,81

На основании таблицы 4.15 можно сделать вывод, что основные затраты НТИ приходятся на специальное оборудование для проведения экспериментальных работ.

4.8 Организационная структура проекта

В качестве организационной структуры магистерской диссертации выберем проектную структуру. Проектные структуры управления комплексными видами деятельности требуют непрерывной координации квалифицированных сотрудников различных функциональных и линейных подразделений при жестких ограничениях по срокам, качеству работ и затратам на материальные, финансовые и трудовые ресурсы. На рисунке 4.2 отразим организационную структуру проекта.

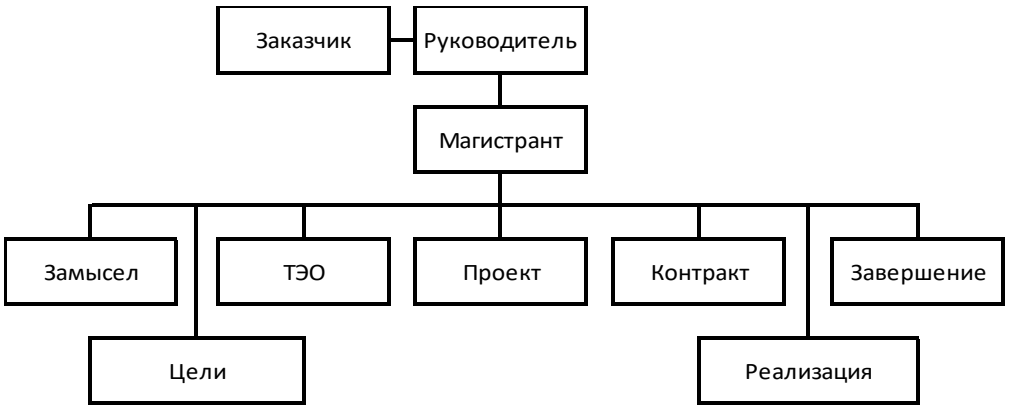


Рисунок 4.2 – Проектная структура научного исследования

4.9 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.i}} = \frac{\Phi_{\text{p}i}}{\Phi_{\max}}, \tag{4.9}$$

Где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.i}}$ – интегральный финансовый показатель разработки; $\Phi_{\text{p}i}$ – стоимость *i*-го варианта исполнения; $\Phi_{\max}$ – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^{p} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{606199,5}{912394,18} = 0,66 \tag{4.10}$$

$$I_{\phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{663890,74}{912394,18} = 0,72 \tag{4.11}$$

$$I_{\phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{912394,18}{912394,18} = 1 \tag{4.12}$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$\text{I}_{\text{pi}} = \sum a_i \cdot b_i, \tag{4.13}$$

Где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i-го варианта исполнения разработки; a_i – весовой коэффициент *i*-го варианта исполнения разработки; b_i^a, b_i^p – бальная оценка *i*-го варианта исполнения

разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания.

Таблица 4.16 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения

Объект исследования / Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	3	3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	5	4	4
3. Конкурентоспособность	0,15	5	4	4
4. Энергосбережение	0,20	5	4	4
5. Надежность	0,25	5	5	5
6. Материалоемкость	0,15	4	3	3
ИТОГО	1	4,85	4	4

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{испi.}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{р-исп1}}{I_{финр}^{исп.1}}, \quad I_{исп.2} = \frac{I_{р-исп2}}{I_{финр}^{исп.2}} \text{ и т.д.} \qquad (4.14)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта (таблица 4.17) и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($Э_{ср}$):

$$Э_{ср} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}} \qquad (4.15)$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^{р}$) и аналога ($I_{финр}^{а}$)определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{финр}}^{\text{р}} = \frac{I_m^p}{I_\text{ф}^p} = \frac{4{,}85}{0{,}66} = 7{,}35, \quad (4.16)$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{а1}} = \frac{I_m^{a1}}{I_\text{ф}^{a1}} = \frac{4}{0{,}72} = 5{,}5, \quad (4.17)$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{а2}} = \frac{I_m^{a2}}{I_\text{ф}^{a2}} = \frac{4}{1} = 4, \quad (4.18)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$Э_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^{\text{р}}}{I_{\text{финр}}^{a1}} = \frac{5{,}5}{7{,}35} = 0{,}75, \quad (4.19)$$

$$Э_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^{\text{р}}}{I_{\text{финр}}^{a2}} = \frac{4}{7{,}35} = 0{,}54, \quad (4.20)$$

где $Э_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта;

$I_{mэ}^{p}$ – интегральный показатель разработки;

$I_{mэ}^{a}$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 4.17 –Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,62	0,72	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,85	4	4
3	Интегральный показатель эффективности	7,35	5,5	4
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения		0,75	0,54

Вывод: сравнительный анализ интегральных показателей эффективности показывает, что предпочтительным является разработка по текущему проекту исполнения, так как данный вариант исполнения является наиболее экономичным и ресурсоэффективным.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ5Б	Мельник Надежде Сергеевне

Институт	*ИПР*	**Кафедра**	**ХТТиХК**
Уровень образования	*Магистр*	**Направление/специальность**	*«Химическая технология топлива и газа»*

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. *Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:* – *вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения)* – *опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы)* – *негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу)* – *чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера)*	При проведении исследования в лаборатории реологии нефти Института химии нефти СО РАН над парафинистыми нефтями, использовался прибор низкочастотного акустического воздействия ВЭМА-0,3 (частота 50 Гц, виброускорение 100g), который является основным источником шума и вибрации. Депрессорные присадки, нефть, толуол, гексан – использованные химические реагенты, которые, в недопустимых концентрациях могут привести к отравлению, химическому ожогу**.** Лаборатория реологии нефти относится к категории А, то есть к помещениям с применением горючих веществ пожарной и взрывной природы.
2. *Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме*	- Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. 123 – ФЗ. 2013. - ГН 2.2.5.1313. – 03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. Минздрав России, 1998. - СН 2.2.4/2.1.8.562 – 96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки. -СН 2.2.4/2.1.8.566. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. М.: Минздрав России, 1997.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. *Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:* – *физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;* – *действие фактора на организм человека;* – *приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);* – *предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)*	1. Вредные факторы, которые может создать объект исследования: в процессе исследования использовались высокопарафинистые нефти, гексан, толуол, депрессорные присадки. Для предотвращения вредного воздействия данных веществ на организм необходима: индивидуальная защита: использование фильтрующего промышленного противогаза марки А. Коллективная защита: герметизация аппаратуры и коммуникаций, надлежащая вентиляция помещений.
2. *Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности* – *механические опасности (источники, средства защиты;* – *термические опасности (источники, средства*	2. Выявление опасных факторов при разработке и эксплуатации научного исследования: - пожаровзрывобезопасность (помещение лаборатории СО РАН Института химии нефти относится к категории А, то есть к помещениям

защиты); – *электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);* – *пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)*	с применением горючих веществ. В лаборатории на случай возгорания имеются следующие средства пожаротушения: ящик с песком для тушения ЛВЖ; асбестовое одеяло для тушения загораний с малой площадью тушения; углекислотный огнетушитель марки ОУ-2 для тушения твердых и жидких веществ, материалов, электроустановок с напряжением до 1000 V.
3. Охрана окружающей среды: – *анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);* – *анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);* – *анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);* – *разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.*	Химическая лаборатория не является особо опасным объектом воздействия на окружающую среду. - выбросы в атмосферу состоят из газов CO_2, O_3, O_2, а также из паров органических растворителей; - химическое загрязнение водостоков в результате удаления неорганических и органических отходов в канализационную сеть; В лаборатории приняты некоторые меры: для слива отработанных нефтей имеются специальные емкости, они находятся в вытяжном шкафу, которые затем утилизируют; слив органических жидкостей (толуол и другие); на всех сосудах обязательно наличие этикеток с названием стока.
4. Защита в чрезвычайных ситуациях: – *перечень возможных ЧС на объекте;* – *выбор наиболее типичной ЧС;* – *разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;* – *разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС;* – *разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий*	- перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения – пожары; - разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий: 1. Использование огнетушителя, песка, асбестового одеяла 2. Отключение воды и электричества 3. Организационная эвакуация персонала;
5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – *специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;* – *организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны*	- "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 03.07.2016) -организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: технический перерыв, проветривание, полная изоляция от лабораторных источников шума и вибрации.
Перечень графического материала:	
При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)	Расчет освещения лаборатории реологии нефти по методу коэффициента использования светового потока

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	13.03.2017

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Раденков Т.А.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Мельник Надежда Сергеевна		

5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Работа по данной теме проводилась в химической лаборатории реологии нефти и связана со многими вредными факторами, прежде всего это реактивы (толуол, гексан, депрессорные присадки), оказывающие негативное воздействие на организм, а так же еще ряд других факторов. Целью данного раздела является анализ и разработка вопросов по технике безопасности, индивидуальной защиты и обоснование мер предосторожности при работе с токсичными и агрессивными веществами.

5.1 Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды

Данное исследование, проводимое в лаборатории реологии нефти, проводится с применением таких сред и химических реагентов как: нефть, толуол, гексан, депрессорные присадки и следствием этого является то, что длительная работа с данными веществами и несоблюдение использования допустимых концентраций может привести к отравлению, химическому ожогу и т.д. Большинство ядовитых веществ попадает в организм человека через органы дыхания. Это опасно из-за большой всасывающей способности слизистой оболочки носа и дыхательной поверхности легких [66,67]

Используемые жидкие углеводороды относятся к ядовитым (токсичным) веществам: нефть – горючее ископаемое, маслянистая жидкость от черного до бурого цвета, иногда с красноватым, зеленоватым, оранжевым оттенком, но обычно темно-бурая. Сложная смесь парафиновых, нафтеновых и реже ароматических углеводородов; содержание углерода около 82-87%, водорода – 11,5-14,5%. В качестве примесей (4-5%) в нефтях находятся соединения, содержащие кислород, серу, азот, смолитые, асфальтеновые вещества.

Длительная работа с нефтью оказывает неблагоприятное воздействие на организм в целом. Наркотическое действие углеводородов, составляющих основную массу естественных нефтяных газов (летучих веществ) – сравнительно слабое. Значительно сильнее действуют пары менее летучих

жидких составных частей нефти. Именно они определяют характер действия сырых нефтей – их пары вызывают наркоз и судороги. Высокое содержание ароматических углеводородов может угрожать хроническими отравлениями с изменениями крови и кроветворных органов. Сернистые соединения в нефти могут быть причиной острых и хронических отравлений. Летучие и безсернистые нефти вызывают повышенную заболеваемость органов дыхания; функциональные изменения со стороны центральной нервной системы: астеновегетативный синдром, церебро-астенический синдром. Типичны также нарушения нервной парасимпатической системы; возможны паленевриты, нарушение желудочной секреции с наклонностью к ее понижению, поражение печени, повышенное содержание холестерина в крови. При контакте кожи с нефтью отмечают ее сухость, пигментацию, кератозы, фолликулиты и угри.

Индивидуальная защита: для предотвращения кожных поражений необходимо использовать предохранительные мази; для смывания нефти и масел – сульфированное касторовое масло или прованское масло. При высоких концентрациях использовать шланговые противогазы с принудительной подачей воздуха (ПШ-1, ДПА-5 и другие). При меньших концентрациях – фильтрующий противогаз марки А. Для защиты от сероводорода противогаз марок К, КД. Коллективная защита включает предварительные и периодические медицинские осмотры, герметизацию сосудов для хранения нефти во избежание улетучивания легких фракций.

Толуол – бесцветная подвижная горючая жидкость с запахом бензина. Порог восприятия толуола 0,0018 мг/л. В высоких концентрациях обладает более или менее наркотическим действием. На нервную систему действует сильнее, чем бензол, сильнее сказывается и раздражающее действие паров. Хронические отравления характеризуются поражением ряда органов и систем – нервной, сосудистой, др., а также печени. При остром отравлении наблюдаются: головная боль, тошнота, рвота, расстройство равновесия, парестезии, потеря сознания. При контакте с кожей – раздражение с легким отеком. Смертельная концентрация паров 30-35 мг/л. ПДК составляет 50 мг/м^3.

Индивидуальная защита: при умеренных концентрациях паров толуола - фильтрующий противогаз марки А, при высоких концентрациях – шланговые изолирующие противогазы с принудительной подачей воздуха (ПШ-1 и другие); соблюдение мер личной гигиены, применение ожиряющих и защитных кремов, мазей и паст; спецодежда из хлопчатобумажной ткани с хлорвиниловым или силикатно-казеиновым покрытием или со съемными накладками из непроницаемого для растворителей материала. Коллективная защита предусматривает полную герметизацию оборудования, вентиляцию помещения.

Гексан – оказывает токсическое действие на организм. Быстро накапливается в организме и столь же быстро выводится через легкие. Известны случаи полиневрита при вдыхании. При контакте с кожей – сухость. Предельно допустимая концентрация (ПДК) 300 мг/м^3(в пересчете на углерод). При пребывании в замкнутом пространстве эта концентрация должна быть в 4 раза ниже. Индивидуальная защита: использование фильтрующего промышленного противогаза марки А. Коллективная защита: герметизация аппаратуры и коммуникаций, надлежащая вентиляция помещений [68,69].

Таблица 5.1 – Предельно допустимые концентрации токсичных веществ в воздухе рабочей зоны (ГН 2.2.5.1313-03) [5]

Наименование	ПДК рабочей зоны, мг/м³	Класс опасности	Примечание
Гексан	900/300	4	Канцероген, обладает наркотическим действием
Толуол	50	3	Более слабый канцероген, чем бензол; пары при вдыхании также оказывают наркотическое действие
Нефть сырая	-/10	3	При вдыхании вызывает наркотическое опьянение; содержит токсичные и канцерогенные вещества

- Шум лабораторной установки вибратора электромагнитного активационного ВЭМА-0,3 (частота 50 Гц, виброускорение 100g) – это беспорядочное сочетание звуков различной частоты и интенсивности,

возникающих при механических колебаниях в упругой среде (твердой, жидкой или газообразной). Длительное воздействие шума снижает остроту слуха и зрения, повышает кровяное давление, утомляет центральную нервную систему, в результате чего ослабляется внимание, увеличивается количество ошибок в действиях рабочего, снижается производительность труда. Воздействие шума приводит к появлению профессиональных заболеваний и может явиться причиной несчастного случая.

Органы слуха человека воспринимают звуковые колебания с частотой 16–20000 Гц. Колебания с частотой ниже 20 Гц (инфразвук) и выше 20000 Гц (ультразвук) не вызывают слуховых ощущений, но оказывают биологическое воздействие на организм. Гигиенические нормативы шума определены ГОСТ 12.1.003 - 83* ССБТ.

Для снижения шума в помещениях проводятся следующие основные мероприятия:

уменьшение уровня шума в источнике его возникновения;

звукопоглощение и звукоизоляция;

установка глушителей шума;

рациональное размещение оборудования [71].

- Вибрация лабораторной установки – процесс распространения механических колебаний в твердом теле. Вибрация по способу передачи телу человека подразделяется на общую (воздействие на все тело человека) и локальную (воздействие на отдельные части тела). При воздействии общей вибрации наблюдаются нарушения сердечной деятельности, расстройство нервной системы, спазмы сосудов, изменения в вестибулярном аппарате. Локальная вибрация, возникающая при работе с ручным механизированным инструментом (в данном случае это мышь), вызывает спазмы периферических сосудов, различные нервно-мышечные и кожно-суставные нарушения.

Частотный диапазон расстройств зрительных восприятий лежит между 60 и 90 Гц, что соответствует резонансу глазных яблок.

Для снижения вибрации используют следующие методы:

- виброизоляция;

- вибродемпфирование, под которым понимают превращение энергии механических колебаний в тепловую.

Важным для снижения опасного воздействия вибрации на организм человека является правильная организация труда и отдыха, постоянное медицинское наблюдение, лечебно-профилактические мероприятия [72].

5.2 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды

- Несчастные случаи в лаборатории могут быть вызваны термическими ожогами, ранениями и отравлениями. Для оказания первой помощи в лаборатории должна быть аптечка: бинты, вата, раствор уксусной кислоты 8%, 3-5% раствор йода, 1% раствор борной кислоты, 2,5 % раствор двууглекислого натрия и другие. В тяжёлых случаях необходимо обратится к врачу. При термических ожогах (огнём, паром, горячими предметами) первой степени (покраснение) на обожженное место следует наложить вату смоченную 96%-ным спиртом этиловым. При ожогах второй степени (появление пузырьков) поступают так же или накладывают вату, обработанную 3-5 % раствором марганца. В случае ожога третьей степени (разрушение тканей) раны накрывают стерильной салфеткой и немедленно вызывают врача. При химических ожогах кислотами, обожженное место обильно промывают водой, прикладывают примочки из 5% -ого раствора соды или фурацилина. При ожогах второй степени – повязку со с стрептоцидовой или синтомициновой эмульсией [73].

- Электробезопасность. Электробезопасность лабораторных установок должна обеспечиваться в любых возможных нормальных и аварийных эксплуатационных ситуациях. Источниками электрической опасности являются:

- оголенные части проводов или отсутствие изоляции;

- отсутствие заземления;
- замыкания;
- статическое напряжение.

Электробезопасность обслуживающего персонала и посторонних лиц должна обеспечиваться выполнением следующих мероприятий:

- соблюдение соответствующих расстояний до токоведущих частей или путем закрытия;
- ограждения токоведущих частей;
- применение блокировки аппаратов и ограждающих устройств для предотвращения ошибочных операций и доступа к токоведущим частям;
- применение предупреждающей сигнализации, надписей и плакатов;
- применение устройств для снижения напряженности электрических и магнитных полей до допустимых значений;
- использование средств защиты и приспособлений, в том числе для защиты от воздействия электрического и магнитного полей в электроустановках, в которых их напряженность превышает допустимые нормы.

Для контроля предельно допустимых значений напряжений прикосновения и токов измеряют напряжения и токи в местах, где может произойти замыкание электрической цепи через тело человека. Класс точности измерительных приборов не ниже 2,5. Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

Все электрооборудование с напряжением свыше 36В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены [74].

Пожаровзрывобезопасность. Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

В зависимости от характеристики используемых в производстве веществ их количества, по пожаровзрывоопасности помещение лаборатории СО РАН Института химии нефти относится к категории А, то есть к помещениям с применением горючих веществ.

В лаборатории проводят пожарную профилактику, которая предусматривает правила обращения с горючими веществами, недопущение утечки вредных продуктов переработки, соблюдение правил пожарной безопасности и проверку наличия первичных средств пожаротушения. К первичным средствам пожаротушения относятся: внутренние пожарные краны, огнетушители, песок, войлок, асбест, кошма [75].

Применяемые химические реагенты относятся к пожароопасным веществам, поэтому необходимо предусмотреть средства пожаротушения. В лаборатории на случай возгорания имеются следующие средства пожаротушения: ящик с песком для тушения ЛВЖ; асбестовое одеяло для тушения загораний с малой площадью тушения; углекислотный огнетушитель марки ОУ-2 для тушения твердых и жидких веществ, материалов, электроустановок с напряжением до 1000 V. Так же разработана схема эвакуации людей в случае пожара. На 3 этаже, где располагается лаборатория предусмотрены 4 эвакуационных выхода, пожарный кран. Помещение оборудовано по всему периметру автоматической пожарной сигнализацией. Для предотвращения при пожаре короткого замыкания имеется рубильник, с помощью которого можно обесточить всю лабораторию. Имеется городской телефон для вызова пожарной бригады. На левой стене от входа имеется план эвакуации из данного корпуса.

Рисунок 5.1 – План эвакуации и размещения основного противопожарного оборудования

В случае пожара и других ЧС, из здания Института химии нефти СО РАН

существует 5 путей эвакуационного выхода через:

- Административное здание;
- Торец лабораторного корпуса (2 выхода);
- Механическую мастерскую;
- Грузовой лифт (при наличии открытых в нем дверей).

5.3 Охрана окружающей среды

Отходы, получаемые при работе в лаборатории, имеют мало примесей, но тем не менее они вносят свой вклад в загрязнение окружающей среды. Поэтому в лаборатории приняты некоторые меры: для слива отработанных нефтей имеются специальные емкости, которые находятся в вытяжном шкафу, которые затем утилизируют; слив органических жидкостей (толуол и другие); на всех сосудах обязательно наличие этикеток с названием стока.

Отходы легковоспламеняющихся и горючих жидкостей уничтожают путем сжигания на открытом воздухе раз в месяц или чаще в месте,

согласованном с органами пожарной охраны. Жидкость наливают в металлический или фарфоровый сосуд вместимостью не менее 1 л, помещенный в ямку глубиной не менее 3/4 высоты сосуда или зафиксированный от падения иным образом. Располагаются относительно сосуда таким образом, чтобы ветер дул в спину, и металлическим прутом длиной не менее 1,5 м с факелом на конце поджигают содержимое сосуда.

Химическая лаборатория не является особо опасным объектом воздействия на окружающую среду. В настоящее время очень актуальным вопросом является вопрос обезвреживания отходов отработанных веществ.

Выбросы в атмосферу состоят из газов CO_2, O_3, O_2, а также из паров органических растворителей. Для таких выбросов существуют следующие методы очистки:

- для первой группы перечисленных веществ – адсорбционные и электрохимические методы. В условиях лаборатории наиболее применим адсорбционный метод;
- для второй группы – адсорбционные методы с последующей десорбцией и сжиганием паров (каталитическое сжигание в печах)

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

При возникновении ЧС, мероприятия представляют собой проведение спасательных работ и неотложных аварийно-восстановительных работ в очаге поражения. Данные мероприятия определены в ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях и проводятся на основании положения комплекса государственных стандартов по предупреждению и ликвидации чрезвычайной ситуации [76].

Химический взрыв – взрыв, возникающий за счет протекания химической реакции веществ или разложения вещества. Характеризуется значительной разрушительной мощностью и поражающей способностью. Может приводить к пожару в лаборатории. К химическому взрыву может

привести накопление горючих газов (в первую очередь, водорода и монооксида углерода) до взрывоопасных концентраций.

При работе со взрывчатыми веществами необходимо соблюдать меры безопасности. В данном случае необходимо не допускать разгерметизации установки, чтобы горючие газы не смешивались с воздухом. Для этого требуется периодически опрессовывать установку инертным газом и не допускать разбора или разъединения узлов во время работы.

Физический взрыв – взрыв, возникающий за счет быстрого разрушения емкостей или из-за быстрого выделения тепла в какой-либо точке. Обычно (но не всегда) имеет меньшую мощность, чем химический и меньшие разрушительные последствия. К физическому взрыву может привести неконтролируемое повышение давления в герметичной системе (например, при закупоривании отводных трубок высоковязкими веществами или катализаторным шламом). Также к физическому взрыву может привести механическое повреждение баллона со сжатым газом.

При возникновении ЧС мирного времени (опасные природные явления, техногенные аварии) на территории Томской области наиболее вероятны следующие природные явления, создающие чрезвычайные ситуации и опасность при работе в химической лаборатории [77]:

– Шторм со скоростью ветра 24,5–32,6 м/с и ураганы со скоростью ветра свыше 33 м/с могут привести к значительным и катастрофическим разрушениям и поломкам стволов деревьев, что может быть причиной нарушения и повреждения линий электропередач.

– Продолжительные сильные дожди с количеством осадков 100 мм и более за период более 12 ч и менее 48 ч.

Основную опасность для лабораторных помещений, оборудованных высоковольтными приборами на территории г. Томска могут также представлять грозовые явления, при прямом попадании молнии может возникнуть пожар, произойти разрушение оборудования, поражение и гибель людей. Поэтому в случае грозовых явлений предусмотрена молниезащита

(система, обеспечивающая перехват молнии и отвод её в землю, тем самым, защищая здание (сооружение) от повреждения и пожара).

Для Института химии нефти одна из наиболее вероятных ЧС это опасные гидрологические явления в виде затопления подвальных помещений, подъездных и эвакуационных путей. Данные вредоносные факторы могут повлиять на целостность сооружения и привести к разрушению здания. Для предотвращения ЧС разработаны инженерно-технические меры, включающие в себя:

1. Ливневые коммуникации
2. Плановый вывоз снега
3. Укрепления грунта насаждениями.

Наряду с другими техногенными авариями и катастрофами (пожары, взрывы, радиация, обрушение здания) в случае использования высоковольтного лабораторного оборудования необходимо рассмотреть опасность, возникающую от электричества.

Возникновение пожара считается производственной аварией, так как он наносит значительный материальный ущерб и может вызвать остановку технологического процесса. Любой пожар легче всего ликвидировать в начальной стадии, приняв меры к локализации очага, чтобы не допустить образования площади горения. Успех быстрой локализации очага пожара в начальной стадии зависит:

- от наличия огнетушительных средств и умения применять их;

- от наличия пожарной связи и сигнализации для оповещения о возникновении пожара и вызова пожарной помощи.

При загорании электрических аппаратов или веществ около проводов находящихся под током во время тушения пожаров всегда имеется опасность поражения током. Поэтому в здании или его части, где производится тушение пожара, электрическая сеть должна быть отключена.

В случае поступления сигнала об эвакуации необходимо: обесточить все электроприборы, находящиеся на рабочем месте, перекрыть кран подачи воды,

выключить освещение. Выходя из лаборатории необходимо выключить общий рубильник.

В случае стихийного бедствия или военного конфликта необходимо эвакуироваться. При стихийном бедствии необходимо оповестить всех работников об угрозе возникновения бедствия. К числу мероприятий по предотвращению и максимальному снижению последствий от стихийных бедствий относятся: строгое соблюдение специфических мер безопасности, оповещение населения, специальная подготовка и оснащение формирований, оказание своевременной медицинской помощи пострадавшим.

5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

В 2014 году правительством РФ подписано генеральное соглашение с общероссийскими объединениями профсоюзов и работодателей на 2014-2017 годы [78]. По традиции в данном соглашении затронуты проблемы охраны труда и стратегии их решения. В частности, в соглашении говорится о стремлении к совершенствованию нормативной правовой базы и улучшения здоровья работников.

В лаборатории должны быть разработаны и утверждены подробные инструкции по охране труда для персонала по отдельным участкам работ лаборатории, учитывая специфику участков. Утвержденные инструкции должны быть вывешены на видном месте каждого участка работы. Лица, вновь принятые на работу в лабораторию, допускаются к работе только после соответствующего инструктажа по охране труда и пожарной безопасности в соответствии с профилем их работы и проверки знаний по охране труда и пожарной безопасности. Инструктаж, последующее обучение и проверка знаний по охране труда и пожарной безопасности производятся в соответствии с действующими нормативно-правовыми актами в области охраны труда. Все рабочие места в лаборатории должны пройти аттестацию

по условиям труда в соответствии с приказом Минздравсоцразвития России от 26.04.2011 N 342н.

Персонал лаборатории должен быть обеспечен рабочей одеждой и средствами индивидуальной защиты в соответствии с действующими нормативно-правовыми актами.

В случае выявления в процессе работы недостатков в эксплуатации или неисправности аппаратов, приборов и оборудования работники должны известить об этом заведующего лабораторией.

Лаборатория должна обеспечить обучение персонала приемам первой помощи. Следует иметь материалы и процедуры для уменьшения неблагоприятных эффектов и несчастных случаев, происходящих с людьми в лаборатории, при работе с химическими, токсическими материалами. Необходимо располагать правилами лечения и, если требуется, немедленного оказания экстренной медицинской помощи, соответствующей опасностям, которые вероятны в лаборатории [80].

Пример расчета освещения лаборатории реологии нефти по методу коэффициента использования светового потока

Цель и методы расчета искусственного освещения

Расчет электрического освещения проводится с целью определения основных параметров осветительной установки: количества и мощность источников света, типа и числа светильников, их размещение, при которых будет обеспечена нормируемая освещенность на рабочих местах.

Для расчета искусственного освещения используют следующие методы расчета:

- метод коэффициента использования светового потока;
- точечный метод;
- метод удельной мощности.

Метод коэффициента использования предназначен для расчета общего равномерного освещения горизонтальных поверхностей при отсутствии

крупных затеняющих предметов. При расчете по этому методу учитывается как прямой, так и отраженный свет.

Точечный метод служит для расчета освещения как угодно расположенных поверхностей и при любом распределении освещенности. Поэтому при расчете общего локализованного освещения и местного освещения применяется точечный метод.

Для ориентировочного расчета освещенности может быть использован ***метод удельной мощности***, который является упрощенной формой метода коэффициента использования [79].

Определить электрическую мощность осветительной установки, количество светильников, высоту подвеса светильников для создания общего освещения в лаборатории реологии нефти. Выбрать тип светильника.

Дано: Длина лаборатории А = 10 м, ширина В =5 м, высота h = 5 м. Потолок побелен, стены окрашены голубой краской. Напряжение 220 В. Минимальный размер объекта различения менее 0,15 мм, контраст объекта с фоном средний, фон средний.

Расчет ведем по методу светового потока, используем люминесцентные лампы.

Решение:

Выбираем светильник типа ПВЛП, в котором применяются две лампы типа ЛБ-30.

Необходимое количество светильников равно:

$$N = \frac{E_{min} * S * k * z}{\Phi_л * \eta},$$

Где $\mathbf{E_{min}}$ - минимальная, нормируемая общая освещенность в зале,

E_{min} = 750 лк;

S - площадь пола S = A * B = 10*5 = 50 м^2;

k- коэффициент запаса. Для помещений с нормальными условиями k = 1,4;

$\Phi_л$ - световой поток, создаваемый одной лампой, лм. Для ламп типа ЛБ-30 световой поток равен $\Phi_л = 2100$ лм;

z - коэффициент неравномерности освещения для люминесцентных ламп **z** = 1,1

η - коэффициент использования светового потока.

Значение коэффициента использования **η** зависит от индекса помещения ***i***, коэффициентов отражения **$\rho_{ст}$** стен и потолка **$\rho_п$** помещения, а также высоты подвеса светильников $\boldsymbol{H_p}$. Коэффициенты отражения стен и потолка: $\rho_{ст} = 0,5$, $\rho_п = 0,7$. Высота подвеса светильников определяется как расстояние между уровнем рабочей горизонтальной поверхности и светильником.

В данном случае:

$$H_р = h - (h_{раб} - h_{св}),$$

Где **h** - высота помещения, h = 5 м;

$h_{раб}$ - уровень (высота) рабочей поверхности, $h_{раб} = 1,5$ м;

$h_{св}$ - расстояние между светильником и потолком, $h_{св} = 0,5$ м.

Тогда: **$H_р$** = 5 - (1,5 + 0,5) = 3 м.

Индекс помещения ***i*** , определяется по формуле:

$$\boldsymbol{i} = \frac{A * B}{H_p * (A + B)} = \frac{10 * 5}{3 * (10 + 5)} = 1,1$$

Определяем группу светильника – 5.

Находим коэффициент использования светового потока (η) = 0,39

Таким образом, количество ламп равно:

$$\boldsymbol{N} = \frac{750 * 50 * 1,4 * 1,1}{2100 * 0,39} = 72 \text{ шт.}$$

Количество светильников:

$$\boldsymbol{N}_{св} = \frac{72}{2} = 36 \text{ шт.}$$

Электрическая мощность осветительной установки для создания общего освещения равна:

$$\boldsymbol{W} = W_Л * n = 36 * 30 = 2160 \text{ Вт}$$

Список публикаций студента

1). Рыжова Н.С. Влияние условий обработки на кинетику осадкообразования высокопарафинистой нефти / Лоскутова Ю.В., Попок Е.В., Юдина Н.В. // «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (ЛЕВИНТЕРСКИЕ ЧТЕНИЯ), г.Самара. – 3-5 ноября 2016. – С. 225.

2). Loskutova Y.V. The influence of processing conditions on the sedimentation kinetics of highly waxy crude oil / Ryzhova N.S., Yudina N.V., Beshagina E.V. // Procedia Chemistry. – 2015. – V. 15. – P. 49-53.

3). Рыжова Н. С. Изучение влияния низкочастотного акустического воздействия и присадки комплексного действия на кинетику релаксационных процессов в высокопарафинистой нефти / Лоскутова Ю. В. // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск. – 4-8 апреля 2016. – Т. 2. – С. 547-548.

4). Рыжова Н.С. Изучение влияния низкочастотного акустического воздействия и присадки комплексного действия на кинетику релаксационных процессов в высокопарафинистой нефти // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П.Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, Томск. – 17-20 Мая 2016. – С. 379-380.

5). Рыжова Н.С Влияние условий физико-химической обработки на кинетику осадкообразования высокопарафинистой нефти / Лоскутова Ю.В. // [Электронный ресурс] Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск. – 26-29 Апреля 2016. – Т.2. – С. 398-400. – Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Arch/Proceedings_2016_vol_2.pdf.

6). Лоскутова Ю.В. Влияние условий обработки на кинетику осадкообразования высокопарафинистой нефти / Рыжова Н. С., Юдина Н.В., Бешагина Е.В. // Химия нефти и газа: материалы IX Международной конференции, Томск, ИОА СО РАН. – 22-25 Сентября 2015. – С. 470-475.

7). Рыжова Н. С. Влияние температурных условий на кинетику осадкообразования высокопарафинистой нефти и эффективность ингибиторов парафиноотложения / Чучковская М.С., Лоскутова Ю.В. // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летнему юбилею Победы советского народа над фашистской Германией, Томск. – 6-10 Апреля 2015. – Т. 2. – С. 232-234.

8). Рыжова Н.С. Изучение кинетики осадкообразования высокопарафинистой нефти, обработанной присадкой и магнитным полем / Чучковская М.С. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск. – 25-29 Мая 2015. – Т. 2. – С. 75-77.

Список использованных источников

1. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М. : Агар, 2003. – 317 с.

2. Сафиева, Р. З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1) : учебное пособие / Р.З. Сафиева. – М. : РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. – 112 с.

3. Рогачев, М. К. Реология нефти и нефтепродуктов : учебное пособие / М. К. Рогачев, Н. К. Кондрашева. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2000. – 89 с.

4. Dickie, J. P. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods / J. P. Dickie, T. F. Yen // Anal Chem. – 1967. – V. 39. – P. 1847–1852.

5. Groezin, H. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources / H. Groezin, O. C. Mullins // Energy & Fuels. – 2000. – V. 14. – P. 677–684.

6. Mostowfi, F. Asphaltene nanoaggregates studied by centrifugation / F. Mostowfi, K. Indo K., O. C. Mullins // Energy & Fuels. – 2009. – V. 23. – P. 1194–1200.

7. Mullins, O. C. The modified Yen model / O. C. Mullins // Energy & Fuels. – 2010. –V. 24. – P. 2179–2207.

8. Sabbah, S. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes / S. Sabbah, A. L. Morrow, A. D. Pomerantz // Energy & Fuels. – 2011. – V. 25. – P. 1597–1604.

9. Ганеева, Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 10. – С. 1034–1050.

10. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1978. – 368 с.

11. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. – М. : Химия, 1990. – 226 с.

12. Сафиева, Р. З. Физикохимия. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р. З. Сафиева. – М. : Химия, 1998. – 448 с.

13. Унгер, Ф. Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / Ф. Г. Унгер, Л. Н. Андреева Л.Н. – Новосибирск : Наука, 1995. – 192 с.

14. Иктисанов В. А. Реологические исследования парафинистой нефти при различных температурах / В. А. Иктисанов, К. Г. Сахабутдинов К.Г. // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61, № 6. – С. 776–779.

15. Структурно-механические свойства парафинонаполненных нефтяных дисперсных систем / З. И. Сюняев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1979. – № 10. – С. 12–14.

16. Особенности структурообразования в высоковязких парафинистых нефтях / А. Н. Ратов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 1. – С. 22-24.162

17. Ратов, А. Н. Механизмы структурообразования и аномалии реологических свойств высоковязких нефтей и битумов / А. Н. Ратов // Российский хим. журн. – 1995. – Т. 39, № 5. – С. 106–113.

18. Ратов, А. Н. Физико-химическая природа структурообразования в высоковязких нефтях и природных битумах и их реологические различия / А. Н. Ратов // Нефтехимия. – 1996. – Т. 36, № 3. – С. 195–208.

19. Ратов, А. Н. Структурообразование в высоковязких нефтях и природных битумах / А. Н. Ратов, Б. М. Ужинов // Химия и технология топлив и масел. –1997. – № 3. – С. 36–38.

20. Cheng, D. C. -H. Phenomenological characterization of the rheological behavior of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids / D. C. -H. Cheng, F. Evans // British Journal of Applied Physics. – 1965. – V. 16. – P. 1599–1617.

21. Кирсанов, Е. А. Высокопарафинистая нефть как дисперсная система. Выбор уравнения течения / Е. А. Кирсанов, С. В. Ремизов, В. Н. Матвеенко // Коллоидный журнал. – 1994. – Т. 56, № 3. – С. 393–399

22. Кирсанов, Е. А. Высокопарафинистая нефть как дисперсная система. Влияние Механической предыстории образца на коэффициенты уравнения

Кэссона / Е. А. Кирсанов, С. В. Ремизов, В. Н. Матвеенко // Вестник Московского университета. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 363–368

23. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Хамидуллин Р.Ф. Состав и структура асфальтено-смоло-парафиновых отложений // Технологии нефти и газа. 2006. №4. С. 34-41.

24. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2004. – 288 с.

25. Тронов, В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними / В.П. Тронов. – М.: Недра, 1966. – 192 с.

26. Мазепа, Б.А. Борьба с парафиновыми отложениями при добыче нефти за рубежом / Б.А. Мазепа. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 92 с.

27. Torrey, P.D. Production curtailment makes paraffin problem more difficult / P.D. Torrey // Oil and Gas. – 1942. – V.41, № 7.

28. Галонский, П.П. Борьба с парафином при добыче нефти. Теория и практика / П.П. Галонский. – М.: Гостоптехиздат, 1960 – 88 с.

29. Непримеров, Н.Н. Экспериментальное исследование некоторых особенностей добычи парафинистых нефтей / Н.Н. Непримеров. – Казань: Изд-во КГУ, 1958. – 48 с.

30. Иванова, Л.В. Удаление асфальтосмолопарафиновых отложений разной природы / Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". – 2011. – № 2. – С. 257 – 270.

31. Иванова, Л. В. Исследование состава асфальтосмолопарафиновых отложений различной природы и пути их использования / Л. В. Иванова, В.Н. Кошелев, О.А. Стоколос // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". – 2011. – № 2. – С. 250 – 256.

32. Агаев, С.Г. Парафиновые отложения Верхне-Салатского месторождения нефти Томской области / С.Г. Агаев, Е.О. Землянский, С.В. Гультяев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 3. – С. 8 – 12.

33. Прозорова, И.В. Особенности осадкообразования и состава парафиновых углеводородов нефти Верхне-Салатского месторождения / И.В.

Прозорова, О.В. Серебренникова, Ю.В. Лоскутова, Н.В. Юдина, Л.Д. Стахина, Т.Л. Николаева // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 31, № 2. – С. 155 – 159.

34. Бешагина, Е.В. Кристаллизация нефтяных парафинов в присутствии поверхностно-активных веществ / Е.В. Бешагина, Н.В. Юдина, Е.В. Лоскутова // Нефтегазовое дело. – 2007. – № 1. – 8 с.

35. Персиянцев, М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях / М.Н. Персиянцев. – М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2000. – 653 с.

36. Люшин, С.В. О влиянии скорости потока на интенсивность отложения парафинов в трубах / С.В. Люшин, Н.Н. Репин // Сб. борьба с отложениями. – М.: Недра. 1965. – 340 с.

37. Mehrotra, Anil K. Deposition from “Waxy” Mixtures under Turbulent Flow in Pipelines: Inclusion of a Viscoplastic Deformation Model for Deposit Aging / Anil K. Mehrotra, Nitin V. Bhat // Energy & Fuels. – 2010. – V. 24. – P. 2240 – 2248.

38. Чеботников, В.А. Моделирование образования АСПО на стенках насосно- компрессорных труб в зависимости от различных параметров режима работы / В.А. Чеботников, Р.М. Галикеев // Нефтепромысловое дело. – 2010. – №4. – С. 44-47.

39. Агаев, С.А. Парафиновые отложения в условиях добычи и депрессорные присадки для их ингибирования / С.А. Агаев, Е.О. Землянский, А.Н. Гребнев, С.В. Гультяев, Н.С. Яковлев // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 8. – С. 1373 – 1378.

40. Huang, Zhenyu. The effect of operating temperatures on wax deposition / Zhenyu Huang, Yingda Lu, Rainer Hoffmann, Lene Amundsen, H. Scott Fogler // Energy & Fuels. – 2011. – V. 25 – P. 5180 – 5188.

41. Ararimeh, Aiyejina. Wax formation in oil pipelines / Aiyejina Ararimeh, Dhurjati Prasad Chakrabarti and al. // International journal of multiphase flow. – 2011. – P. 671 – 694.

42. Иванова, Л.В. Влияние химического состава и обводненности нефти на количество асфальтосмолопарафиновых отложений / Л.В. Иванова, А.А. Васечкин, В.Н. Кошелев // Нефтехимия. – 2011. – Т.51, № 6. – С. 1 – 7.

43. Zhang, Y. Effect of emulsion characteristics on wax deposition from water-in-waxy crude oil emulsions under static cooling conditions / Y.Zhang, J. Gong, Y. Ren, P. Wang // Energy & Fuels. – 2010. – V.24. – P. 1146 – 1155.

44. Кирбижекова, Е.В. влияние содержания и минерализации водной фазы эмульсий на состав асфальтосмолопарафиновых отложений: диссертация … кандидата химических наук: 02.00.13 / Кирбижекова Екатерина Владимировна. – Томск, 2013. – 136 с.

45. Тронов, В.П. Об условиях формирования АСПО на поздней стадии разработки / В.П. Тронов, А.И. Гуськов, Г.М. Мельников // Проблемы нефтегазового комплекса России. Горное дело: Тезисы докладов Международной Научно-технической конференции. – Уфа: Изд-во УГНТУ. – 1998. – С. 106 – 108.

46. Шайдаков, В.В. Физико-химическое воздействие на добываемую продукция нефтяных скважин / В.В. Шайдаков, М.В. Голубев, Н.Н. Хазиев, А.В. Емельянов, Э.Р. Хайруллина, А.И. Халикова // Нефтегазовое дело. – 2004. – № 1 – С.10 – 13.

47. Ковач, В.И. Магнитная активация жидкости как метод защиты от коррозии и парафиноотложений / В.И. Ковач, В.В. Аливанов, В.В. Шайдаков // Нефтяное хозяйство. – 2002. –№ 10. – С. 126-128.

48. Борсуцкий, З.Р. Исследование механизма магнитной обработки нефтей на основе результатов лабораторных и промысловых испытаний / З.Р. Борсуцкий, С.Е. Ильясов // Нефтепромысловое дело – 2002. – № 8. – С. 28 – 37.

49. Лоскутова, Ю.В. Влияние магнитного поля на реологические свойства нефтей: диссертация … кандидата химических наук: 02.00.13 / Лоскутова Юлия Владимировна. – Томск, 2003. – 139 с.

50. Сваровская, Н.А. Подготовка, транспорт и хранение скважинной продукции / Н.А. Сваровская. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 268 с.

51. Уэнг, С.Л. Выбор оптимальной депрессорной присадки/ Фламберг А., Кикабхан Т.// Нефтегазовые технологии. – 1999. – №2. – С. 90-92.

52. Wei, B. Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier /Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2015. – V.5. – № 4. – P. 391– 401.

53. Paso K.G. Bulk stabilization in wax deposition systems/ Fogler H.S. // Energy&Fuels – 2004. – V.18. – P. 1005–1013.

54. Al-Yaari M. Paraffin wax deposition: mitigation & removal techniques/ In: SPE-55412 presented at SPE Saudi Arabia section Young Professionals Technical Symposium // Dhahran, Saudi Arabia. – 2011. – P. 14 –16.

55. Vieira LC. Effect of pressure on the performance of poly(ethylene-vinyl acetate) as wax deposition inhibitors by calorimetric method / Buchuid M.B., Lucas E.F // J Appl Polym Sci. – 2012. – V.126. – P. 143 – 149.

56. Machado ALC. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions / Lucas E.F, Gonza´lez G.J // Pet Sci Eng. – 2001. – V.32. – P. 159–165.

57. Brar AS. Influence of ethylene-co-vinyl acetate copolymers on the flow properties of wax synthetic systems / Kumar R // J Appl Polym Sci. – 2002. –V.85. – P.1337–1348.

58. Jafari Ansaroudi HR. Study of the morphology of wax crystals in the presence of ethylene-co-vinyl acetate copolymer / Vafaie-Sefti M, Masoudi S, Jafari Behbahani T, Jafari H // Pet Sci Technol. – 2013. –V.31. –P.643–651.

59. Lashkarbolooki M. Mitigation of wax deposition by wax-crystal modifier for Kermanshah crude oil / Esmaeilzadeh F, Mowla D // J Dispers Sci Technol. – 2011. –V.32. –P.975–985.

60. Didukh AG. Synthesis and characterization of novel hydrophobically modified polybetain / Koizhaiganova RB, Bimendina LA, Kudaibergenov SE // 2004.

61. S. Li. Transportation technology with pour point depressant and wax deposition in a crude oil pipeline / Q. Huang, K. Fan, D. Zhao & Z. Lv // Petroleum Science and Technology. – 2016. –V.34. – №14. – P.1240-1247.

62. Лоскутова Ю.В. Изменение реологических свойств нефтяных дисперсных систем при вибрационной обработке / Прозорова И.В., Юдина Н.В., Рикконен С.В. // Коллоидный журнал. – 2005. – № 5. – С.663–667.

63. Лоскутова Ю.В. Применение технологии виброструйной магнитной активации для вовлечения в процесс переработки нефтяных остатков / Сербиненко М.В., Юдина Н.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 11. – С.46–49.

64. Лоскутова Ю.В. Комплексная виброакустической обработки нефтяных систем / Прозорова И.В., Юдина Н.В., Волкова Г.И., Рикконен С.В., Данекер В.А. // Oil&Gas Journal. – 2010. – № 12. – С.64–69.

65. Плисс А.А. Влияние ультразвука на физико-химические свойства нефти / Золотов В.П., Якимов А.В. // Интервал. – 2007. – № 3. – С.36–40.

66. ГОСТ Р ИСО 26000:2012 «Руководство по социальной ответственности» (утвержден Приказом Федерального агента по техническому регулированию и метрологии 20 ноября 2012 года № 1611–ст. и введен в действие 15 марта 2013 года).

67. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и правительством Российской Федерации на 2014-2016 годы//Российская газета. – 2013. – № 259.

68. ГОСТ Р ИСО 26000:2012 «Руководство по социальной ответственности» (утвержден Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии 29 ноября 2012 года № 1611–ст. и введен в действие 15 марта 2013 года).

69. СанПиН 2.1.6.1338-03 Предельно Допустимые Концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

70. Кушелев В.П. Охрана труда в нефтеперерабатывающей промышленности. / Орлов Г.Г., Сорокин Ю.Г. // М: Недра.– 1983. – 472с.

71. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки: санитарные нормы СН

2.2.4/2.1.8.562-96 утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России 31 октября 1996 г. № 36. Москва.

72. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.566-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 31 октября 1996 г. № 40. Москва.

73. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).

74. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н, зарегистрировано в Минюсте России 12.12.2013 N 30593.

75. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон от 22 июля 2008 г. №123-ФЗ (ред. от 23.06.2014).

76. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения. – введ. 01.01.1995.- М.: Издательство стандартов, 1994. – 11 с.

77. Евсеева Н.С. Опасные метеорологические явления как составная часть природного риска (на примере юга Томской области) / Ромашова Т.В. // Вестник Томского государственного университета. – 2011. – № 353. – С.199–204.

78. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 – 2017 годы.

79. ГОСТ 12.0.009-2009 «Система управления охраной труда на малых предприятиях. Требования и рекомендации по применению».

80. Справочная книга для проектирования электрического освещения./Под ред. Г.М.Кнорринга. - Л.: Энергия, 1976.

Приложение А

Part 1

«Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier»

Part 2

« Transportation technology with pour point depressant and wax deposition in a crude oil pipeline»

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5Б	Мельник Надежда Сергеевна		

Консультант кафедры ХТТ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Попок Е.В.	к.т.н.		

Консультант-лингвист кафедры ИЯ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина А.А.	к.ф.н.		

Томск - 2017

Part 1

Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier

The petroleum industry has addressed wax problems since its inception. Every year, considerable resources are expended on wax removal, which accordingly cause significant economic loss. As one of the materials in chemical treatments, polymeric compounds referred to as ‘‘wax-crystal modifier’’, is being widely used to improve flow properties and/or combat wax deposition for waxy crude oils. This part reviews the recent achievements with regard to the flow improvement and wax inhibition of waxy oils using traditional polymeric wax crystal modifiers, such as ethylene–vinyl acetate (EVA), poly(ethylene–butene) (PEB), and polyethylene poly(ethylene–propylene) (PE-PEP), as well as the development of novel polymers for potential use in the near future. The goal of this review is to assist people to understand the advances in this topic.

It is well known that crude oil is a complex mixture containing paraffins, aromatic hydrocarbons, resins, and asphaltenes. Among them, paraffins are considered as a major challenge, especially for the upstream petroleum industry. The solubility of high-molecular paraffins is strongly related to the temperature. With the decreasing temperature, these paraffins tend to precipitate and form stable wax crystals. The wax crystals will deposit on the pipe wall and/or transport with fluids, which would reduce the flowability of crude oils and plug pipelines or seize equipments, leading to costly downtime and expensive remediation techniques.

Wax deposition occurs when the oil temperature is lower than the wax appearance temperature (WAT) and a temperature gradient exists between the crude oil and colder deposition surface (Jennings and Breitigam 2010; Venkatesan et al. 2012). This process usually includes three stages: (1) paraffin begins to crystallize forming a crystal nucleus when the temperature is below WAT; (2) paraffin crystals become larger with more paraffin molecules precipitating and growing upon the nucleus; (3) the grown crystals deposit on the surface of pipelines and production

facilities. Wax deposit gives rise to problems during crude production, storage, transportation, handling, and processing, which could cost up to billions of dollars a year worldwide.

Wax deposition: removal and prevention

Numerous methods have been established to handle wax deposition problem, which can be generally divided into two categories: removal and prevention. The removal techniques applied in oilfields include mechanical (pigging), thermal (hot water or oil), and chemical (solvents) methods; while, for the prevention or inhibition of wax deposition, dispersants and crystal modifiers are usually employed, and these chemicals are known as ‘‘wax inhibitor’’. In reality, a combination of two or more methods is usually used. Currently, the mechanical method, pigging, is the most common wax removal technique, especially in the offshore subsea systems. However, this operation is suggested to be performed as seldom as possible due to the high cost. The actual cost of operating pigging may be not very significant, but the potential cost associated with using pigging such as deferred production is substantial. Therefore, in the interest of having more economic return, pigging frequency must be markedly reduced. This is the main reason that wax crystal modifiers are being so extensively used. Although this kind of chemicals cannot provide complete wax inhibition, they can effectively reduce the wax deposition rate and in turn delay the build-up of wax deposits.

Structure of wax crystal modifiers

Wax crystal modifiers are materials that have similar chemical structure to the wax that is precipitating. The typical wax crystal modifiers are polymeric compounds constituted by one or more hydrocarbon chain(s) (wax-like) and polar portion. This type of compounds can co-precipitate or co-crystallize with wax by occupying the position of wax molecules on the crystal lattice through the hydrocarbon chains; meanwhile, it also places a steric hindrance on the crystal which can interfere the

growth and aggregation of wax crystals, and frequently reduce the pour point of crude oils. This process is clearly illustrated in Fig. 1 (Al-Yaari 2011).

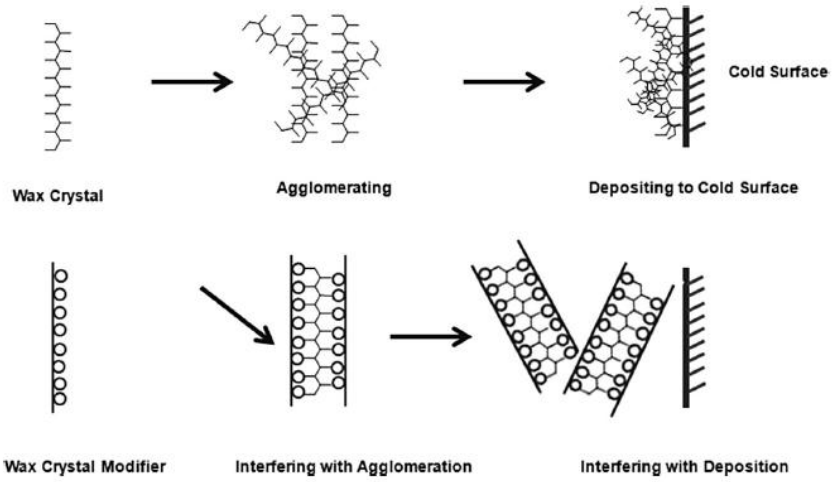


Fig. 1 Schematic representation of wax crystal modifier co-crystallization with wax crystals (source: Al-Yaari 2011)

Widely used modifiers of crystalline paraffin

Ethylene–vinyl acetate (EVA)

Compared to other polymers, ethylene–vinyl acetate copolymers (EVA) are the most extensively used wax crystal modifiers. This kind of copolymers has a linear chain composed of polyethylene portion with varying length depending on the quantity of co-polymerized monomer (vinyl acetate). The chemical structure of EVA is shown in Fig. 2. It has been recognized that the EVA copolymers exhibit varying degree of capacity in controlling the size of formed wax crystals (Vieira et al. 2012). When EVA is successfully used, the produced crystals are considerably smaller and more numerous than those crystallized from untreated systems.

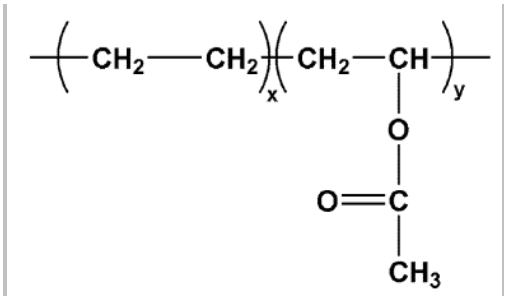


Fig. 2 Chemical structure of ethylene–vinyl acetate copolymer

The influence of EVA copolymers containing different content of vinyl acetate on the viscosity and pour point of a Brazilian crude oil was investigated by Machado et al. (2001). The results revealed that EVA 30 (vinyl acetate content: 30 wt%) is the most efficient copolymer for pour point depression compared to other evaluated copolymers which have 20, 40, and 80 wt% of vinyl acetate. In addition to the content of vinyl acetate, it seems that the molecular weight and polydispersity of EVA copolymers also affect the phase behavior and pour point depression of crude oils. Jiang et al. (2006) found that the optimum molecular mass of EVA for pour point depression is $1.2 \cdot 10^4$ Da, but the influence of the relative molecular mass distribution is negligible. This conclusion might be appropriate for asphaltene-free oils; however, for the asphaltene oils, the situations would become more complicated.

The effect of asphaltene on the EVA performance with respect to flow properties enhancement of wax synthetic systems (a solvent mixture, paraffin, and petroleum asphalt residue) was given by Brar and Kumar (2002). This study proved that the presence of petroleum asphalt residue would reduce the efficiency of the EVA copolymers. Consistent with previous reports, the vinyl acetate content of 32 wt% is the optimum composition for most of the cases. Moreover, this copolymer (EVA 32) was found to be more efficient for the systems composed of high carbon number paraffins. This pioneer work was followed by Ashbaugh et al. (2005) who suggested that at the same dosage of EVA, the efficiency of flowability improvement decreases with the decreasing wax carbon number, which is somehow consistent with Brar and Kumar's findings. They also stated that the EVA copolymers could remarkably reduce the size of wax crystals, as well as change the particle from plate-like to a more compact and spherical morphology. Very similar phenomenon was obtained by Jafari Ansaroudi et al. (2013) who used scanning electron microscopy (SEM) to observe the morphology of wax crystal as shown in Fig. 3.

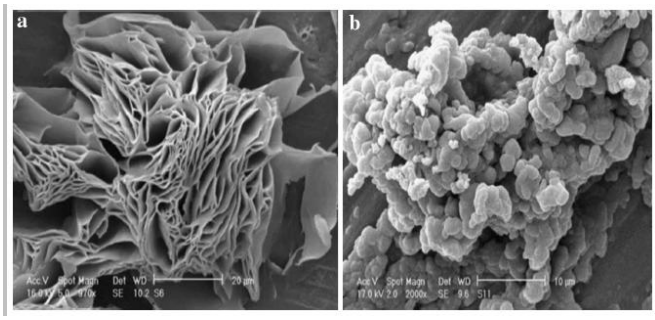


Fig. 3 SEM images of wax crystals without EVA (a) and with 100 ppm EVA (b) (source: Jafari Ansaroudi et al. 2013)

In terms of solvents, it is well known that wax inhibitors are usually formulated with active compounds (crystal modifiers) dissolved in organic (aromatic) solvents for oilfield use. In other words, the performance of the wax crystal modifiers may be further improved if a synergistic effect exists between EVA and solvent(s). Lashkarbolooki et al. (2011) evaluated several solvents and eventually proposed an optimum formulation for wax inhibition, i.e., 50 wt% EVA + 25 wt% Acetone + 25 wt% p-xylene, which could give up to 53 % reduction in the amount of wax deposition. Therefore, the formulation of wax inhibitors must be optimized before application due to the significant influence of solvent(s).

Polyethylene-poly(ethylene-propylene) (PE-PEP)

Polyethylene-poly(ethylene-propylene) diblock copolymers have been demonstrated to be able to function as nucleators for wax crystal size control in middle distillate fuels. Figure 4 shows the chemical structure of PE-PEP.

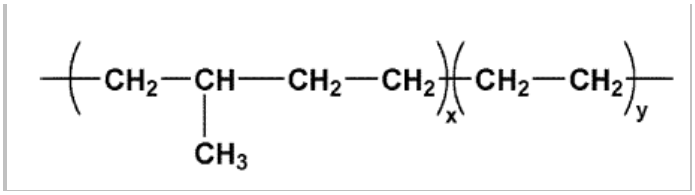


Fig. 4 Chemical structure of polyethylene-poly(ethylene-propylene)

This type of copolymers undergoes self-assembly to yield plate structure, which in turn serves as wax crystal nucleation platform promoting nucleation of long-chain paraffins through providing large PE surface area. Afterwards, expansive aggregates are formed consisting of a PE core cloaked behind the amorphous PEP brush layer as illustrated in Fig. 5.

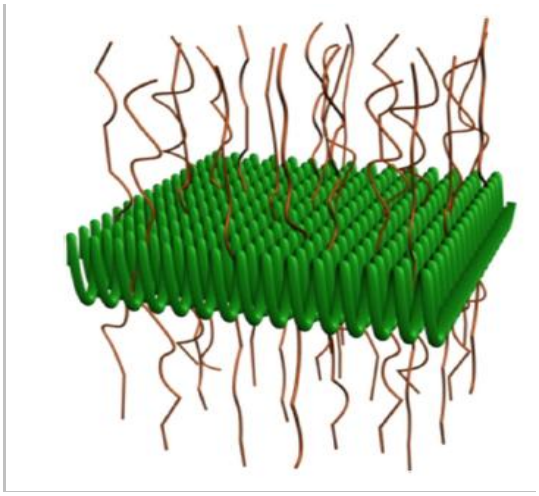


Fig. 5 Self-assembly of polyethylene-poly(ethylene–propylene)

This characteristic makes PE-PEP copolymers promising flow improvers for waxy crude oils. However, researches addressing the application and mechanism of PE-PEP in flow improvement and/or wax inhibition are rarely reported in recent years.

Poly(ethylene–butene) (PEB)

The interesting behaviors of PE-PEP aroused researchers to evaluate other polymer architectures, in which semi-crystalline and amorphous are combined in an alternating pattern as presented in Fig. 6. As one of such candidates, poly(ethylene–butene) (PEB) has attracted significant research attention.

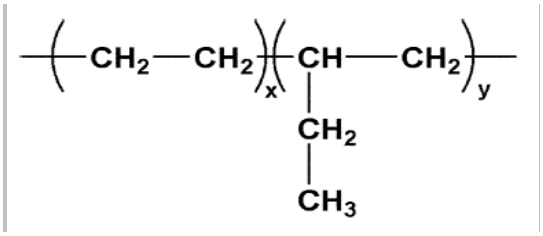


Fig. 6 Chemical structure of poly(ethylene–butene)

Intensive investigations of the interaction between wax and PEB polymers were conducted by Guo et al. (2004b). According to their experiments, the addition of PEB polymers to long-chain wax solutions in decane leads to heterogeneous nucleation on cooling. Wax tends to crystallize into quite complex shape such as rod-like or shuttlelike structures under the interference of PEB. These structures can

reduce the yield stress of waxy oils compared to the plate-like crystals formed in the absence of PEB.

Poly(maleic anhydride amide co-a-olefin) (MAC)

Poly(maleic anhydride amide co-a-olefin) (MAC) is another class of polymeric additives for waxy crude oils, which has been commercially used to retard wax deposition. Del Carmen Garcı´a (2000) investigated the effect of heavy linear alkanes (C24+) concentration on the effectiveness of MAC polymers on wax inhibition. It was demonstrated that C24+ waxes are deleterious for the efficiency of MAC functioning as a wax crystal modifier. Moreover, the presence of flocculated asphaltenes in crude oil would generate crystallization sites, which increase the cloud point of the crude oil and interfere with the crystal inhibition of MAC.

Newly developed polymers

EVA, PE-PEP, PEB, and MAC could be classified as the conventional wax crystal modifiers. Based on the above extensive investigations, some novel polymeric compounds have been successfully synthesized in the past few years.

Didukh et al. (2004) synthesized a new type of hydrophobically modified polybetaines (Fig. 7), which could be employed as flow improver for waxy oil. When this polymer dissolved in n-heptanes, the pour point of crude oil was decreased by 18 °C.

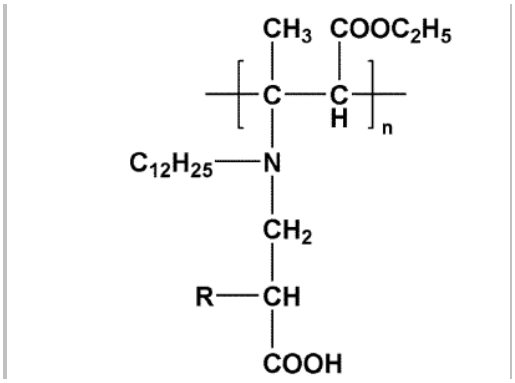


Fig. 9 Chemical structure of the hydrophobically modified polybetaines

A synthetic polymer, polyoctadecylmethacrylate (ODMA), was used for wax inhibition by Wang et al. (2003). In this study, the ability of ODMA compared to some commercial wax inhibitors with respect to WAT depression and wax deposition

was evaluated. In the case of ODMA, the wax deposition was decreased by more than 50 %. However, it has no discernible effect on heavy paraffin (C35 and above) deposition, which is similar for most of the commercial chemicals.

A series of novel polymeric crystal modifiers, polyaminoamide (PAA), were prepared by aminolysis and polycondensating using vegetable oil. Through evaluations, it was proved that all the PAA polymers are effective in inhibiting wax deposition, in which PPC-2 derived from canola oil and polyethylene polyamine shows the highest inhibition efficiency of 66.2 %.

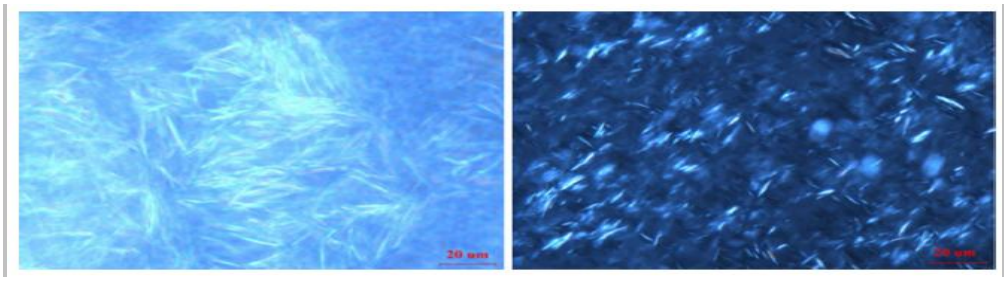


Fig. 10 Polarizing light micrographs of crystal in crude (left) and in PPC-2 treated crude (right) (source: Chen et al. 2011)

After treated with PPC-2, the size of wax crystal in simulated crude was significantly reduced as shown in Fig. 10.

Part 2

Transportation technology with pour point depressant and wax deposition in a crude oil pipeline

1. Introduction

When crude oil temperature drops below its wax appearance temperature (WAT), the solubility of wax components will be lower than their actual content and wax components will precipitate forming wax crystals. These crystals can gradually develop into a three-dimensional network structure, which deteriorates the flow ability of crude oil. Under pour point or gel point, oil will totally lose its flow ability and show up solid-like properties, as described by Visintin et al. (2008). As to long-distance oil pipelines exposed to cold surroundings, oil temperature usually drop significantly during transportation. Crudes with high wax fraction tend to gel at a comparatively high temperature, which brings about difficulties and risks to the transportation operation.

In waxy crude oil pipelines, heating transport technology is commonly used to guarantee operating safety. However, as being reported by Zhang et al. (2013), the application of this technology spends a huge amount of energy, as well as the invested capital and manpower of heat stations. Meanwhile, if the output was below the critical value, it would be impossible to maintain oil temperature at a safe level. Besides, when the pipeline is shut down due to plan or emergency, it will be faced with gelation risk and restart problem because of the lack of heat application.

Pour point depressant (PPD) is a kind of macromolecular polymers. The cocrystallization of wax molecules and PPD can change the appearance and distribution of precipitated wax crystals, as studied previously by Chen et al. (2010), Yi et al. (2011), and Jin et al. (2014). In addition, the effects of the asphaltenes, resins, solid particles, and light components of the crude oils on the modification effect cannot be ignored. Proper treating process with PPD can effectively reduce the pour point and improve the flow ability of beneficiated oil. Pipelines applying heating

transportation technology with PPD are able to run with lower temperature and less heat stations, making the transportation safer and more economical, see Zhang et al. (2013). Nevertheless, waxy crude pipeline with low oil temperature has to face wax deposition problem, which has always been a focus in the research scope of flow assurance, such as the work of Hamouda and Ravny (1992), Hsu et al. (1994), Singh et al. (2001), and Aiyejina et al. (2011). Driven by the concentration gradient from bulk oil to pipe wall, wax components diffuse towards the cold pipe wall and may finally deposit onto it. This can result in pressure rise and more severely a blockage of the whole pipeline, which is a big threat to oil pipelines. Therefore, reliable prediction and scientific pigging operation are important to guarantee the pipeline safety. Although the addition of PPD can mitigate wax deposition compared with untreated oil under the same temperature conditions, reported by Seth et al. (2011) and Mahto et al. (2014), lower operating temperature may lead to more severe deposition in actual oil pipelines.

This part is a study based on an industrial crude oil pipeline. The heating transportation technology with PPD to be adopted is systematically studied, and the corresponding wax deposition distribution along the pipeline is scientifically predicted and analyzed with a practical wax deposition model. The objective is to avoid gelation risk and make adequate preparations to deal with wax deposition problem, ensuring the economic efficiency and safety of the pipeline.

2. Information of waxy crude pipeline and beneficiated oil

2.1 Brief introduction of the waxy crude pipeline

N crude oil pipeline is a long-distance buried pipeline passing through deserts, grasslands, and peneplains of erosion, transporting mixed crude from two oil fields. Its designed output is 100×10^4 t/a with a total length of 454.6 km and a pipe diameter of 323.9×6.4 mm. Besides the initial heating and pumping station and the terminal oil receiving station, there are five intermediate heat stations. The average soil temperature of the whole pipeline falls in 25.5~33.9°C and the average total heat transfer coefficient (in terms of *K*) is between 1.36 and 2.70 W/($m^2 \cdot$°C).

2.2 Properties of beneficiated oil

2.2.1 Oil sample

The oil sample collected at site was treated by the select PPD with the concentration of 60 ppm at the optimum treating temperature of 70°C. At 70°C, components with high melting point, such as paraffins, asphaltenes, and resins, are able to fully dissolve in order to produce effective cocrystalization and adsorption with PPD. This is of great importance to obtain good modification effect and a strong ability to resist the influence of shearing.

The oil density at 20°C is 854.0 kg/m^3. After PPD treatment, the oil obtained good modification effect with gel point decreasing from 33 to 25°C. Figure 1a compares the apparent viscosity values of the beneficiated and untreated oil at the shear rate of 20 sec^{-1}. The abnormal point also dropped from 36 to 31°C. It can be discerned that the viscosity values were reduced dramatically below abnormal point. PPD treatment can reduce not only gel point but also viscosity in a large scale, improving its flow ability at low temperature, in accordance with the result of Sharma et al. (2014).

It is worthwhile to give some explanations to the terms of gel point and abnormal point. In Chinese standard, gel point is a counterpart of pour point as defined in ASTM D97 or D5949. Abnormal temperature is the critical temperature between Newtonian fluid and non-Newtonian fluid.

The wax precipitation property is critical to wax deposition prediction and was measured with the method of differential scanning calorimetry in Wang et al. (2015) and Li et al. (2014 a), shown in Figure 1b. The type of the differential scanning calorimeter used in this study is TA Auto Q20 (made in US), with 0.1 μWof the heat flux accuracy and 0.05°C of the temperature-controlled accuracy. According to the laboratory results, the transported oil belongs to waxy crude oil with a wax content as high as 20.2%. The WAT and wax peak are 58.2°C and 24.8°C, respectively.

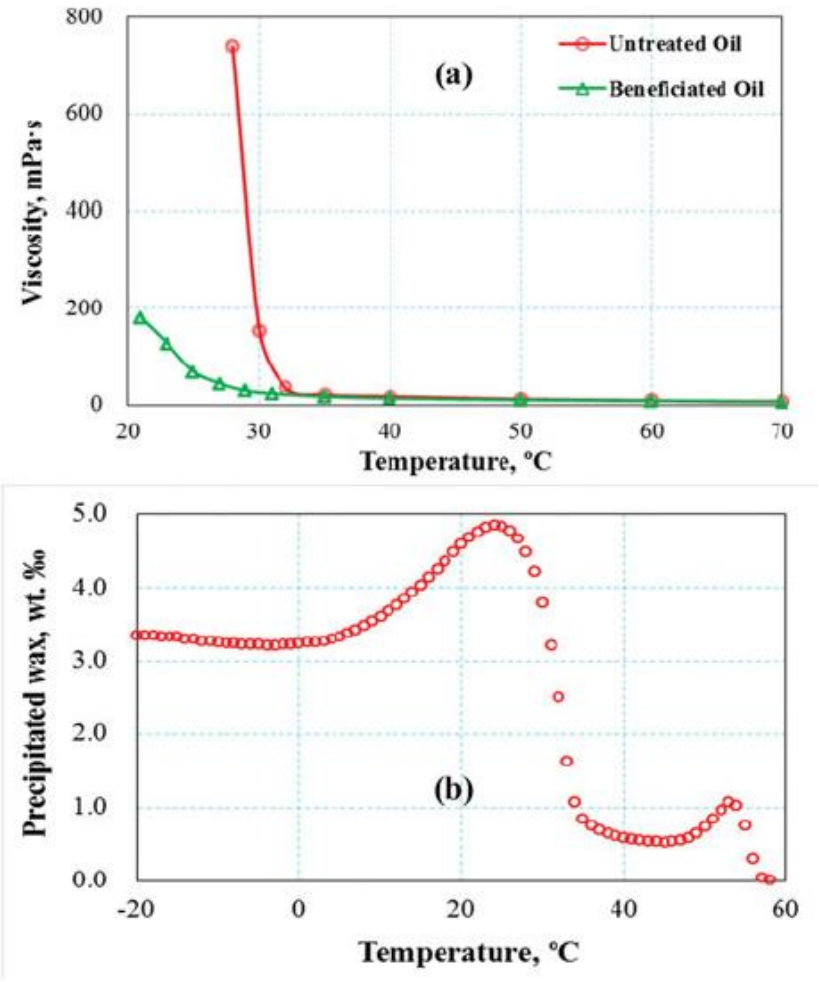


Figure 1. Oil properties. (a) The discrepancy of apparent viscosities between the untreated and the beneficiated oil at the shear rate of 201/s. (b) Precipitated wax amount at different temperatures.

2.2.2 Impact of reheat on gel point

In transportation process, beneficiated crude oil may experience necessary reheat when flowing through intermediate heat stations. If the reheating temperature was lower than the original treatment temperature, it may deteriorate the improved properties causing gel point rising again. The phenomenon of gel point reversion is a severe threat to the pipeline operation safety.

Therefore, it is necessary to study the impact of reheat on the beneficiated oil and find out the reheating temperature range capable to maintain the improved properties. The test process is as follows. After treated at 70°C, the beneficiated oil samples were cooled to the corresponding cooling temperature and kept for sufficient time. Then, the samples were heated to different reheating temperatures before gel

point test. In order to simulate the effect of intermediate heat stations in actual transportation, the minimum cooling temperature was set the same as the minimum allowed inlet temperature of the beneficiated oil; namely, it was about 5°C higher than the gel point of the beneficiated oil without reheat. Gel point results were compared to determine the proper reheating temperature range, shown in Figure 2.

Based on Figure 2, oils cooled to the minimum cooling temperature, i.e., 30°C, showed an obvious phenomenon of gel point reversion from 25°C to 32°C when the reheating temperature was below 55°C. However, the gel points of beneficiated oils cooled to 35°C almost kept constant. Therefore, the reheating temperature of the five intermediate heat stations should be above 55°C to avoid the deterioration of modified effectiveness.

3. Transportation technology with PPD

3.1 Heating schemes of beneficiated oil

In order to ensure the safe and economical operation, heating transportation schemes of beneficiated oil were made under various possible thermal conditions. A good heating scheme should avoid gelation, save energy, and at the same time maintain the treatment effect. According to the specification of the oil pipeline and meanwhile taking the impact of reheat into consideration, the schemes should meet the following requirements. (a) The inlet oil temperature of heat stations should be controlled at or above the minimum allowed value at 30°C (5°C above gel point without reheat). (b) Nonheating operation could be adopted if the requirement of inlet oil temperature was still met at the next station. (c) Transported oil should be first treated with PPD at the initial station at the optimum heating treatment temperature, 70°C/day). The outlet oil temperatures of intermediate heat stations should be between 55 and 70°C.

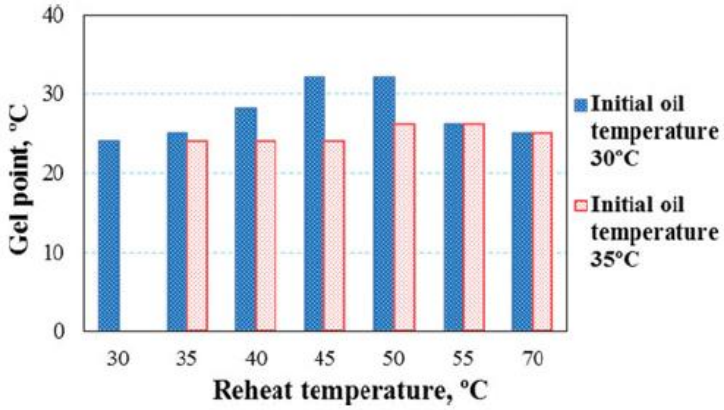


Figure 3. The experiment results of the reheat impact on beneficiated oil

If parameters, such as soil temperature, output, and total heat transfer coefficient were known, temperature distribution of the bulk oil along the pipeline could be calculated using the following formula:

$$T_m = T_0 + (T_z - T_0)exp\left(\frac{K\pi DL}{GC_p}\right) \quad (1)$$

where T_m is the average oil temperature of the calculated section in °C, T_0 is the soil temperature in °C, T_Z is the inlet oil temperature of the heat station in °C, K is the total heat transfer coefficient of the pipeline in W/(m^2·°C), D is the external diameter of the pipeline in m, G is the mass flow rate of oil in kg/s, Cp is the specific heat capacity of oil in J/(kg·°C), and L is the distance from the calculated point to the station outlet in m.

According to oil properties and pipeline operating conditions, heating transportation schemes were made under different soil temperatures (25, 28, 31, and 34°C), outputs (80, 120, 160 and 190 m^3/h) and total heat transfer coefficients (1.5, 1.8, 2.2, and 2.5 W/(m^2·°C)). Under some operating conditions, although the outlet temperature has reached the highest allowed outlet temperature 70°C, the inlet temperature is still lower than 30°C. These infeasible operating conditions are easy to appear under low outputs and are not listed here.

On the premise that the minimum temperatures at the inlet of heat stations should be 5°C above the corresponding gel points, some intermediate heat stations

can conduct nonheating operation to improve the economic benefit. With the increase of soil temperature, the heat dissipation along the pipeline reduces and the number of non-heating station increases. When soil temperature is above 31°C (higher than the minimum allowed inlet temperature), beneficiated oil only needs to be heated to 70°C at the initial station to complete the PPD treatment process, while other stations can conduct non-heating operation. In addition, as the increase of *K* or the decrease of the output, the heat dissipation along the pipeline increases, leading to a decreasing number of nonheating stations and a growth in the outlet temperature.

3.2 Comparison with the heating schemes of untreated oil

According to Table 1, it can be deduced that PPD treatment reduced the minimum allowed inlet temperature, so the number of feasible operating conditions with low outputs increased significantly. For this pipeline, the minimum allowed inlet temperature of the untreated oil is 36 °C. Applying transportation technology with PPD, there were 51 feasible operating conditions in the total 64 conditions studied, while the number of feasible conditions for untreated oil is 25.

Table 1. Heating schemes for the beneficiated oil under possible operating conditions.

			Heating Temperature,°C					
Soil Temp.,°C	Output, m^3/h	*K*, $W/(m^2 \cdot °C)$	Initial	1#	2#	3#	4#	5#
25	120	1.5	70	59	60	57	55	55
	160	1.5	70	55	55	55	55	55
		1.8	70	55	55	55	55	55
	190	1.5	70	55	55	55	67	/
		1.8	70	55	55	55	55	55
		2.2	70	55	55	55	55	55
		2.5	70	62	63	60	55	55
	80	1.5	70	64	65	61	55	55
	120	1.5	70	55	55	55	55	55
		1.8	70	55	55	55	55	55
		2.2	70	62	63	59	55	55
28	160	1.5	70	/	63	/	55	/
		1.8	70	55	55	55	70	/
		2.2	70	55	55	55	55	55
		2.5	70	55	55	55	55	55
	190	1.5	70	/	55	/	55	/
		1.8	70	/	64	/	55	/
		2.2	70	55	55	55	55	55
		2.5	70	55	55	55	55	55
31/34	80/120/160/190	1.5/1.8/2.2/2.5	70	/	/	/	/	/

/ = the station can conduct nonheating operation.

This can provide the evidence of the significance of transportation technology with PPD in the engineering application. The pipeline is able to run with lower heating temperature and wider adjusting range of output, which can improve the economic efficiency and safety of the pipeline.

4. Prediction of wax deposition in pipeline

4.1 Prediction model of wax deposition

The corresponding wax deposition distribution along the pipeline operating in accordance with the heating schemes was studied. The wax deposition rates of the oil sample in this pipeline were predicted by Unified Wax Deposition Model (Huang et al., 2008a; Wang et al., 2014; and He et al., 2014) and are expressed as

$$W = 104.4\tau_w^{-0.3271}\frac{1}{\mu}\left(\frac{dC}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dr}\right)^{0.8324} \quad (2)$$

where W is wax deposition rate in g/(m^2·h), τ_W is the shear stress of the oil flow near the pipe wall in Pa, μ is the viscosity of the oil near the pipe wall in mPa·sec, dT/dr is the radial oil temperature gradient near the pipe wall in °C/mm, and dC/dT is the change of dissolved wax concentration with temperature in 10^{-3}/°C, k, m, and n are constants for a specific oil.

4.2 Wax deposition rate with various influence factors

Besides properties of waxy crudes, operating conditions are among the predominant factors affecting the formation rate and the nature of the wax deposit, as in the previous studies of our laboratory by Wang et al. (2015) and Li et al. (2014 b). In this case, three operating parameters sensible to wax deposition rate
were studied, including soil temperature, output and K, shown as below. (a) Soil temperature of 25°C, 28°C, 31°C, and 34°C. (b) Output of 80 m3/h, 100 m3/h, 120 m3/h, 160 m3/h, and 190 m3/h. (c) Total heat transfer coefficient (K) of 1.5 W/(m2·°C), 1.8 W/(m2·°C), 2.2 W/(m2·°C), and 2.5 W/(m2·°C).

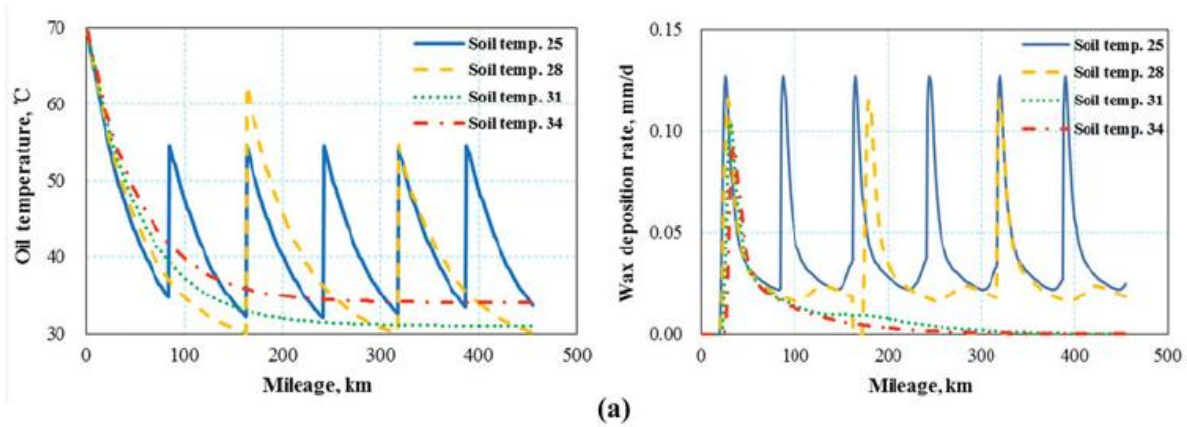


Figure 3. Oil temperature and predictive wax deposition rate distribution with (a) different soil temperatures under the output of 160 m^3/h and K of 1.5 W/(m^2·°C), (b) different outputs under the soil temperature of 28 °C and K of 1.5 W/(m^2·°C), (c) different values of K under the soil temperature of 28 °C and the output of 160 m^3/h.

Figure 3 illustrates the oil temperature and predictive wax deposition rate along the pipeline with different soil temperatures, output and *K*. Overall, with the increase of soil temperature and output, the number of non-heating stations grows and

the wax deposition rate presents a dropping tendency. However, an increase in *K* reduces both oil temperature and the number of nonheating stations, and meanwhile, the wax deposition is intensified.

Comparing these oil temperature and wax deposition rate distributions, it can be found that the wax peaks show up where the oil temperature is between 50 and 55°C. This is because that wax deposition rate is not only related to oil temperature but also influenced by the temperature difference between oil and pipe wall. As can be found in Figure 1b, there is a small wax precipitation peak at about 54°C, so the precipitated wax amount grows around this temperature. In addition, the driving force of wax molecular diffusion is wax concentration gradient caused by temperature gradient. Thereby, the temperature difference between oil and pipe wall exerts significant effect on wax deposition. In the temperature range between 50 and 55°C, both the precipitate amount of wax crystals and the temperature difference between oil and pipe wall are at a high level.

It is worthy to note that the wax deposition rate varies severely at different locations along the pipeline. If the wax thickness is only judged by pressure drop between stations, the severe wax deposition problem in some sections can be ignored. Huang et al. (2008b) noted this important issue.

Based on the predictive results of wax deposition rate under various operating conditions, the distribution of wax deposit layer thickness after different running periods can be calculated. Wax deposit can work as an insulation layer and *K* is decreasing with the deposition time. So, it is an iteration process to calculate the distribution of wax deposit layer thickness after different running time, but wax deposition rate will not change obviously.

Wax removal (i.e., pigging operation) is needed when wax layer thickness reaches a certain value. Considering the risks and economic efficiency in pigging process, it is important to determine the optimal pigging frequency. According to the productive practices from the accessible literature of Bansal et al. (2012), pigging is necessary when the wax layer thickness at the thickest location reaches to 2 mm. This

prediction will provide useful information for the determination of pigging frequency and its practical operation.

5. Conclusions

The present study dealt with the application of heating transportation technology with PPD and concerns the prediction of wax deposition of a real transportation pipeline with highly waxy crude oil.

The transported oil obtained good modification effect after PPD treatment. The reheat of beneficiated oil caused a reversion of gel point, so the impact of reheat was taken into consideration when making heating schemes. Applied transportation technology with PPD, the pipeline was allowed to run under lower heating temperature and wider adjusting range of output.

Wax deposition rate varied severely at different locations along the pipeline, so it is necessary to consider the non-uniformity of wax distribution in the actual production. Besides the wax precipitation properties of crude oil, the wax deposition rate was influenced greatly by soil temperature, oil output, and the total heat transfer coefficient of pipeline. Wax peaks appeared when both the wax crystals amount and the oil/wall temperature difference were at a high level.

In this part we provide useful information and serve as a good reference for the safe and economically efficient operation of long-distance waxy crude pipelines.