

На правах рукописи

Мастобаев Борис Николаевич

**ИСТОРИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И  
ТЕХНОЛОГИЙ В ТРУБОПРОВОДНОМ ТРАНСПОРТЕ  
НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

07.00.10 – ИСТОРИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ

02.00.13 – НЕФТЕХИМИЯ

**АВТОРЕФЕРАТ**

**ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**

Уфа-2003

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Научный консультант: доктор технических наук, профессор  
Шаммазов Айрат Мингазович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Гумеров Асгат Галимьянович

доктор технических наук,  
Теляшев Эльшад Гумерович

доктор технических наук,  
Джафаров Керим Исламович

Ведущая организация: ОАО «Гипротрубопровод» г. Москва

Защита состоится « 3 » июня 2003 года в 11<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного Совета Д 212.289.01 при УГНТУ по адресу: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГНТУ.

Автореферат разослан « 28 » апреля 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,  
кандидат химических наук, профессор

А.М. Сыркин

## Актуальность темы

Транспорт является важнейшей сферой общественного производства. Развитие экономики любой страны, нормальная производственная деятельность всех ее участников зависит от четкой работы транспорта по своевременной доставке сырья и готовой продукции.

Географическое расположение месторождений нефти и газа в России (СССР) и их потребителей ставит трубопроводный транспорт на первое место среди всех остальных видов, поскольку только трубопроводный транспорт сможет обеспечить равномерную и бесперебойную поставку значительных количеств нефти, газа и нефтепродуктов.

Актуальность диссертации определяется ведущей ролью трубопроводного транспорта в решении основных народнохозяйственных задач. Для ускорения научно-технического прогресса в трубопроводном транспорте необходимо глубокое изучение опыта ученых, инженеров и техников, работавших в данной отрасли в разные годы.

Обоснованием этого является тот факт, что методологический, организационный подходы, решение экономических и научно-технических задач трубопроводного транспорта, в основном, аналогичны в разные исторические промежутки времени, хотя и осуществляются на разных уровнях в соответствии с общим развитием общества.

Трубопроводный транспорт России (СССР) имеет более чем вековую историю и его появление обязано началу промышленного освоения нефтяных месторождений Баку и Грозного.

С самого начала эксплуатации нефтепроводов возникало большое количество проблем, связанных с перекачкой нефти различных месторождений. К ним в первую очередь можно отнести:

- выделение и отложение на внутренней поверхности труб асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО);

- транспорт высоковязких и высокозастывающих нефтей по трубопроводам;
- снижение затрат на перекачку нефти по трубопроводам.

Решение этих проблем проводилось и проводится в настоящее время разнообразными способами, среди которых химические методы с использованием продуктов химии и нефтехимии за последнее столетие получили широкое применение в трубопроводном транспорте и продолжают развиваться в настоящее время.

Выбранный в работе исторический период (70-е гг. XIX в. – конец XX в.) представляет значительный интерес тем, что именно в этот период происходили все события, относящиеся к предыстории и всей дальнейшей истории трубопроводов. Параллельно в этот период интенсивно идет развитие химии, возникают ее новые направления, результатами которых является получение и применение новых химических реагентов, продукции нефтехимической и химической промышленности, в трубопроводном транспорте. Именно этот период позволяет проследить все процессы, связанные с развитием трубопроводного транспорта во взаимосвязи научно-технического прогресса в области химических технологий с историческими событиями в России.

В свете сказанного химические технологии и реагенты в трубопроводном транспорте, их разработка, производство, а также использование являются важной и актуальной задачей.

Данная работа выполнена в соответствии с научно-технической программой «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» (подпрограмма 206 «Топливо и энергетика», раздел 03 «Перспективные наукоемкие технологии поиска, освоения, транспорта и переработки углеводородного сырья».)

**Цель настоящей работы** - воссоздание целостной картины развития трубопроводного транспорта России в их связи с использованием химических реагентов и технологий для совершенствования процессов перекачки нефти. В соответствии с целью исследования были поставлены следующие основные задачи:

- на основе анализа развития трубопроводного транспорта нефти выявить проблемы, возникающие при его эксплуатации;
- на основе анализа развития химической промышленности воссоздать исторические аспекты и предпосылки использования химических реагентов в трубопроводном транспорте;
- проследить развитие химических методов для решения проблем парафинизации нефтепроводов с целью их использования в инженерной деятельности;
- на основе обобщения технического материала воссоздать целостную историческую картину применения химических реагентов и технологий для транспорта высоковязких и высокопарафинистых нефтей, а также улучшения транспортабельных свойств обычных нефтей;
- выявить области применения химических реагентов при решении экологических проблем трубопроводного транспорта нефти;
- проанализировать причины, ограничившие реализацию указанных выше задач в прошлом, для решения вопросов устранения таких причин и ускорения развития трубопроводного транспорта;
- составить хронологию становления химических методов для совершенствования трубопроводного транспорта и показать развитие трубопроводного транспорта под влиянием внедрения химических технологий.
- воссоздать этапы деятельности ученых, инженеров и техников, обеспечивающих решение указанных выше проблем трубопроводного транспорта.

### **Научная новизна работы**

Настоящая работа является первым историческим исследованием развития применения химических реагентов и технологий для решения

основных задач совершенствования трубопроводного транспорта нефти в России, СССР. Она содержит выводы и обобщения по развитию технологий с использованием химических реагентов для решения проблем, возникающих при эксплуатации нефтепроводов за весь период их существования (1906-2003 гг.). Показаны предпосылки возникновения новых технологий с использованием химических реагентов.

В работе впервые определены и исследованы основные периоды развития техники и технологий транспорта нефти в России, СССР, показано эволюционное и революционное развитие технологий с использованием химических реагентов, причины их применения, составлена хронология развития магистрального транспорта нефти.

По результатам работы выявлены и в хронологическом порядке представлены химические реагенты и технологии, их применение для улучшения эксплуатации трубопроводного транспорта.

### **Практическая значимость**

По результатам исследований изданы учебные пособия для студентов горных и нефтяных ВУЗов «История развития нефтегазовой промышленности» и «История развития трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов». Материалы исследований используются проектно-конструкторскими и научно-исследовательскими организациями для разработки новых технологий совершенствования эксплуатации трубопроводного транспорта. Результаты исследований по применению химических реагентов при утилизации нефтешламов использованы при очистке прудов-шламонакопителей и позволили обеспечить возврат в оборот более 9500 тонн нефтепродуктов.

Показана роль ученых, инженеров и техников, внесших значительный вклад в развитие трубопроводного транспорта (Д.И. Менделеев, В.Г. Шухов, И.П. Илимов, А.А. Летний, Л.С. Лейбензон и другие).

## **Апробация результатов работы**

Основные положения диссертации нашли отражение в докладах: на «Симпозиуме по геохимическим и физико-химическим вопросам разведки и добычи нефти и газа» (Сольнок, Венгерская народная республика, октябрь 1988 г.); на III Симпозиуме по горной химии (Шиофок, Венгрия, октябрь 1990 г.); на V Симпозиуме по горной химии (Стамбул, Турция, ноябрь 1995 г.); на Научно-технической конференции «Проблемы нефтегазового комплекса России» (Уфа, май 1998 г.); на XIII Международной конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Тула, май 2000 г.); на 27 Симпозиуме Международного Комитета по истории и технологиям IСОНТЕС-2000, (Прага, август 2000 г.); на I Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, ноябрь 2000 г.); Международной научной конференции «История науки и техники – 2001» (Уфа, ноябрь 2001 г.); на XXIX Симпозиуме Международного Комитета по истории технологий IСОНТЕС-2002, (Гренада, Испания, июнь 2002 г.).

## **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения и восьми глав, изложенных на 362 страницах машинописного текста, включает 41 таблицу, 30 рисунков, список из 413 использованных источников, 3 приложений.

## **Основное содержание работы**

### **Исторические аспекты развития трубопроводного транспорта России**

Более 95% добываемой нефти транспортируется по магистральным нефтепроводам. Этот наиболее технически совершенный вид транспортирования нефти имеет более чем вековую историю.

В различные исторические периоды становления нефтяной промышленности России большой вклад в исследования ее развития внесли: Лисичкин С.М., Конфедератов Н.Я., Кострин К.В., Кузнецов Б.Г., Еременко

П.Т., Воробьев Н.А., Мовсумзаде Э.М., Байбаков Н.К., Джафаров К.И., Матишев В.А., Щербина Б.Е., Агапкин В.М., Матвейчук А., Блох А.М., Торочков И.М., Бейдер П.Я., Балаян Р.Д., Мацкин Л.А., Арнаутов Л.И., Карпов Я.К. и другие.

Во второй половине XIX века в практику нефтяного дела внедряются новые технические решения. Это металлические резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов, первые трубопроводы (в т. ч. магистральные) и т. д. Все эти изобретения связаны с именами великих русских ученых и инженеров Д.И. Менделеева, В.Г. Шухова, С.Г. Войслава, М.И. Лазарева, К.И. Лисенко, А.А. Летнего, В.И. Калашникова и многих других.

Первый промысловый нефтепровод был построен по проекту и под руководством В.Г. Шухова в 1878 году, имел длину около 10 км, диаметр 76 мм.

В 1896 году начинается строительство керосинопровода Баку-Батуми, и в 1906 году строительство было завершено по всей длине, составляющей 835 км. Его годовая производительность составляла 900 000 тонн.

В конце XIX века, в 1898г. России вышла на первое место в мире по добыче нефти, обогнав США. В таблице 1 показан уровень добычи нефти в 1900 году.

Таблица 1

Год	Мировая добыча нефти, тыс. т.	Россия		США	
		тыс. т.	%	тыс. т.	%
1900	19614,8	10352,5	52,3	7998	40,9

К 1917 году нефте- и нефтепродуктопроводы имели общую протяженность 1278,7 км.

К 1941 году в промышленной эксплуатации находилось около 4100 км магистральных нефте- и нефтепродуктопроводов с суммарной пропускной способностью около 8 млн. тонн нефти и нефтепродуктов в год.



Анализируя работу трубопроводного транспорта за период с 1917 года, включая и годы войны, можно отметить, что трубопроводный транспорт не выполнял всех возложенных на него обязанностей. Пропускная способность отдельных магистральных нефтепроводов в системе нефтяной промышленности использовалась не в полную силу. Достаточно полно реальное положение на нефте- и нефтепродуктопроводах в рассматриваемые годы приведено в таблице 2.

Одной из главных причин создавшегося положения можно считать недостаточную проработку комплексного плана развития нефтяных районов, а также необоснованность темпов и масштабов развития месторождений и перерабатывающихся мощностей.

Таблица 2

#### Загрузка магистральных нефтепроводов

Годы	Проектная пропускная способность, млн.т	Реальная загрузка, млн.т	% к проектной пропускной способности
1940	8,0	6,0	75
1941	8,6	5,6	65
1942	8,6	3,5	41
1943	6,8	2,5	37
1944	7,7	2,6	34
1945	8,5	3,1	36

Сложившаяся ситуация стала изменяться в послевоенные годы.

В 1946-1950 гг. был подготовлен фундамент для создания в ближайшие годы трубопроводной системы СССР, связывающей главные пункты нефтедобычи и нефтепереработки с основными районами потребления. Подтверждением этого является тот факт, что уже в следующей пятилетке к концу 1955 года протяженность всех нефтепроводов составила свыше 10000 км, по отношению к 1950 году увеличилась вдвое. За пять лет было введено в

эксплуатацию столько трубопроводов, сколько их было построено с 1878 по 1950 г. Нефтепровод Озек-Саут-Грозный протяженностью 144 км, введенный в эксплуатацию в 1955г., стал первым советским трубопроводом для перекачки высоковязкой нефти с подогревом – «горячий» нефтепровод. В 1957 году начинается строительство транссибирской магистрали Туймазы-Иркутск с диаметром труб 720 мм и протяженностью 3662 км.

В 1959 году 10 сессия Совета экономической взаимопомощи приняла решение о строительстве магистрального нефтепровода из СССР в Польшу, Чехословакию, ГДР и Венгрию. Этот нефтепровод не имел себе равных в мировой практике. Общая длина нефтепровода со всеми ответвлениями превышала 6000 км.

К концу седьмой пятилетки начинается разработка месторождений Западной Сибири. В 1965 году там было добыто около 1 млн. т нефти. Одной из самых больших проблем в освоении этого региона являлось отсутствие транспортных путей доставки добываемой нефти на нефтеперерабатывающие заводы.

В 1971-1975 годах было построено около 19000 км трубопроводов (наибольший показатель за все пятилетки). Выделяется из всех нефтепроводов Усть-Балык-Курган-Уфа-Альметьевск диаметром 1020-1220 мм и протяженностью 2100 км, пущенный в эксплуатацию в мае 1973 года.

В 1973 году Западная Сибирь выходит по объему добычи на первое место в СССР, и добыча продолжает наращиваться. В связи с этим уже в 1974 году начинается строительство еще одного сибирского нефтепровода Нижневартовск-Куйбышев диаметр 1220 мм длиной 2150 км.

В конце 1991 года СССР исчезает с политической карты мира. 15 новых государств разделили общее имущество, в том числе и нефтепроводы. Только в России осталась единая нефтепроводная система. Все остальные страны получили лишь локальные магистральные нефтепроводы или транзиты, обслуживающие Россию.

## **Исторические аспекты создания и применения химических реагентов для трубопроводного транспорта**

В реферируемой диссертационной работе на основе анализа развития химической промышленности воссоздаются исторические аспекты и предпосылки использования химических реагентов в трубопроводном транспорте.

Одним из приоритетных положений в области технической политики нефтепроводной отрасли на рубеже веков являются: поддержание объемов перекачки в меняющихся сообразно современным экономическим условиям режимах, повышение эксплуатационной надежности магистральных трубопроводных систем, переживающих стадию старения.

Такая программа предусматривает выполнение крупномасштабных мероприятий, среди которых можно выделить применение современных технологий по повышению эффективности работы магистральных нефтепроводов для решения следующих задач: подготовка нефти, транспорт высоковязких и высокозастывающих нефтей, очистка трубопроводов от асфальто-смоло-парафиновых отложений, гашение турбулентности в потоке нефти, решение экологических проблем.

В настоящее время около 45% всей нефти добывается в обводненном состоянии.

Для обеспечения нормального протекания процессов транспорта в перекачиваемой нефти содержание солей не должно превышать 40 мг/л, а содержание воды 0,1 %. Обеспечить подобные концентрации солей и воды возможно только при проведении обессоливания и обезвоживания нефти на сборных пунктах нефтепромыслов, перед закачкой нефти в магистральный трубопровод.

Процессы обезвоживания и обессоливания аналогичны, так как вода удаляется из нефти вместе с растворенными в ней минеральными солями. Для

проведения более полного обессоливания в нефть подают дополнительно пресную воду, растворяющую минеральные соли.

Механические способы обезвоживания могут быть использованы в виде отстаивания, центрифугирования и фильтрации.

Повысить эффективность разделения нефтяных эмульсий можно за счет комбинированного использования гравитационного отстаивания в сочетании с термическими, химическими и электрическими методами. Из отмеченных выше методов широко применяются химические методы обезвоживания и обессоливания нефти.

Для обеспечения разрушения нефтяных эмульсий применялись и используются в настоящее время деэмульгаторы различного типа.

Для совершенствования процессов транспорта нефти и нефтепродуктов и решения отмеченных выше задач было предложено использовать химические вещества (присадки и реагенты), существенно улучшающие реологические свойства перекачиваемых нефтей и нефтепродуктов, обеспечивающие более полную очистку полости труб, снижающие энергозатраты на перекачку.

Первым шагом к использованию химических веществ в трубопроводах стало применение продуктов нефтепереработки, а именно керосиновых и бензиновых дистиллятов для отмывки трубопроводов с одновременным пропуском большого количества скребков.

Эффективное совместное использование механических и химических средств в дальнейшем дало толчок целому направлению использования химических веществ - для очистки полости трубопроводов.

Начало разработки месторождений высоковязких нефтей Узень и Жетыбай и необходимость решения проблемы их транспортировки стали следующим этапом теоретических и практических исследований применения химических реагентов в трубопроводном транспорте. В результате экспериментов, проведенных в НИИТранснефть в 1964 г., В.Н. Степанюгиным, О.И. Целиковским и Л.С. Абрамзоном был предложен способ перекачки мангышлакских нефтей совместно с водными растворами поверхностно-

активных веществ (ПАВ). К концу 60-х годов наибольшее распространение получает "горячая" перекачка, связанная со значительными энергозатратами, в связи с чем продолжался поиск более экономичных способов транспортировки высоковязких и высокозастывающих нефтей. Развитие же химической промышленности и научные разработки в этой области способствовали созданию депрессорных присадок, которые существенно изменяли реологические свойства перекачиваемых нефтей с повышенным содержанием парафина. Депрессорные присадки в 70-х годах были успешно использованы при пуске нефтепровода Гурьев-Куйбышев, второй очереди нефтепровода Узень-Шевченко и на отдельных участках второй нитки нефтепровода Узень-Гурьев.

Созданные полимерные вещества на основе акриламида нашли широкое применение в совершенствовании процессов очистки полости трубопроводов. С помощью водорастворимых полимеров, полиакриламида (ПАА) и его производных, стало возможным удаление парафиносмолистых отложений, механических примесей и водных скоплений из трубопроводов, в которых использование механических средств очистки недостаточно эффективно или невозможно.

Применение высоковязких полимеров на магистральных нефтепроводах Западной Сибири, сооружаемых, как правило, в болотистых условиях и в зимнее время, позволило решить проблему удаления жидких скоплений и механических примесей, так как монтажные выступы, вмятины, сужения и строительные детали не позволяли очистить трубопровод механическими разделителями.

В период роста цен на электроэнергию и в условиях ее дефицита актуальными стали разработки в области сокращения энергозатрат на перекачку. Одним из перспективных способов решения данной проблемы является использование полимерных противотурбулентных присадок, промышленные испытания которых были проведены на нефтепроводах Лисичанск-Тихорецк в 1985 г. (добавка CDR-102), Александровское-Анжеро-

Судженск в 1991 г. (добавка ВИОЛ), Тихорецк-Новороссийск в 1993 г. (добавка ВИОЛ).

Решение задач экологической безопасности трубопроводного транспорта также невозможно представить без использования химических реагентов, на всех этапах удаления нефтяных загрязнений.

Таким образом, химические присадки и реагенты на всем протяжении развития трубопроводного транспорта, способствовали совершенствованию процессов транспорта нефти и заняли достойное место в решении практических задач нефтепроводной отрасли. Исследование и применение химических реагентов в процессе развития трубопроводного транспорта представлено на рисунке 1 и рисунке 2.

Проведенные исследования позволили выделить сформировавшиеся за последнее столетие следующие основные группы химических реагентов, способствующих совершенствованию процессов трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов (рисунок 3), и показать возможность их применения на объектах трубопроводного транспорта для решения различных задач (рисунок 4).

Первыми реагентами, которые нашли свое применение в начале 50-х годов в трубопроводном транспорте, стали поверхностно-активные вещества, которые использовались для гидротранспорта высоковязких и высокостаывающих нефтей и нефтепродуктов и очистки трубопроводов и емкостей.

Первые сведения о поверхностно-активных веществах *анионного типа* относятся еще к VIII в., когда началось производство солей карбоновых кислот из растительных и животных жиров, известных под названием мыла. *Катионные ПАВ* приобрели промышленное значение, начиная с 1935 г.

История же создания *неионогенных ПАВ*, является именно тем случаем, когда необходимость практически использовать какое-либо сырье или полупродукт, ставший избыточными в своем производстве, может привести к новым изобретениям, имеющим промышленное значение.

В 1934 г. фирма Rohm а. Наас (Филадельфия) получила оксиэтилированные алкилфенолы, которые в настоящее время являются важнейшими представителями неионогенных поверхностно-активных веществ, которые нашли свое применение и в нефтяной промышленности.

С тех пор как в 1930 г. был открыт новый класс поверхностно-активных соединений - оксиэтилированные вещества, этот класс соединений привлек к себе внимание многих исследователей и непрерывно пополнялся новыми типами соединений.

В связи с увеличивающимся спросом на эти соединения непрерывно возрастало их производство. В нашей стране уже в 1959 г. производились неионогенные ПАВ, среди которых особенно хорошо известны оксиэтилированные алкилфенолы, выпускаемые под марками ОП-7, ОП-10 и др.

Вначале основным потребителем оксиэтилированных веществ являлась текстильная промышленность. К 1960 г. появились новые потребители, из которых наиболее значительным является нефтяная промышленность.

Дальнейшее развитие химической промышленности привело к созданию высокомолекулярных соединений - полимеров. В таблице 3 приведены полимерные соединения, используемые в трубопроводном транспорте. Наибольшее распространение из них получили полиакриламид и его производные.

Данные о промышленных методах получения акриламида и акриловой кислоты (патент США 1945 г.) – промежуточных продуктов в процессе получения полиакриламида - были опубликованы в 1945 г. Акриламид вместе с акриловой кислотой получали омылением акрилонитрила серной кислотой при температуре 80-100°С. Получение полиакриламида за рубежом описывается в патентах 1954-1965 годов.

## События в областях развития трубопроводного транспорта и химической промышленности

91

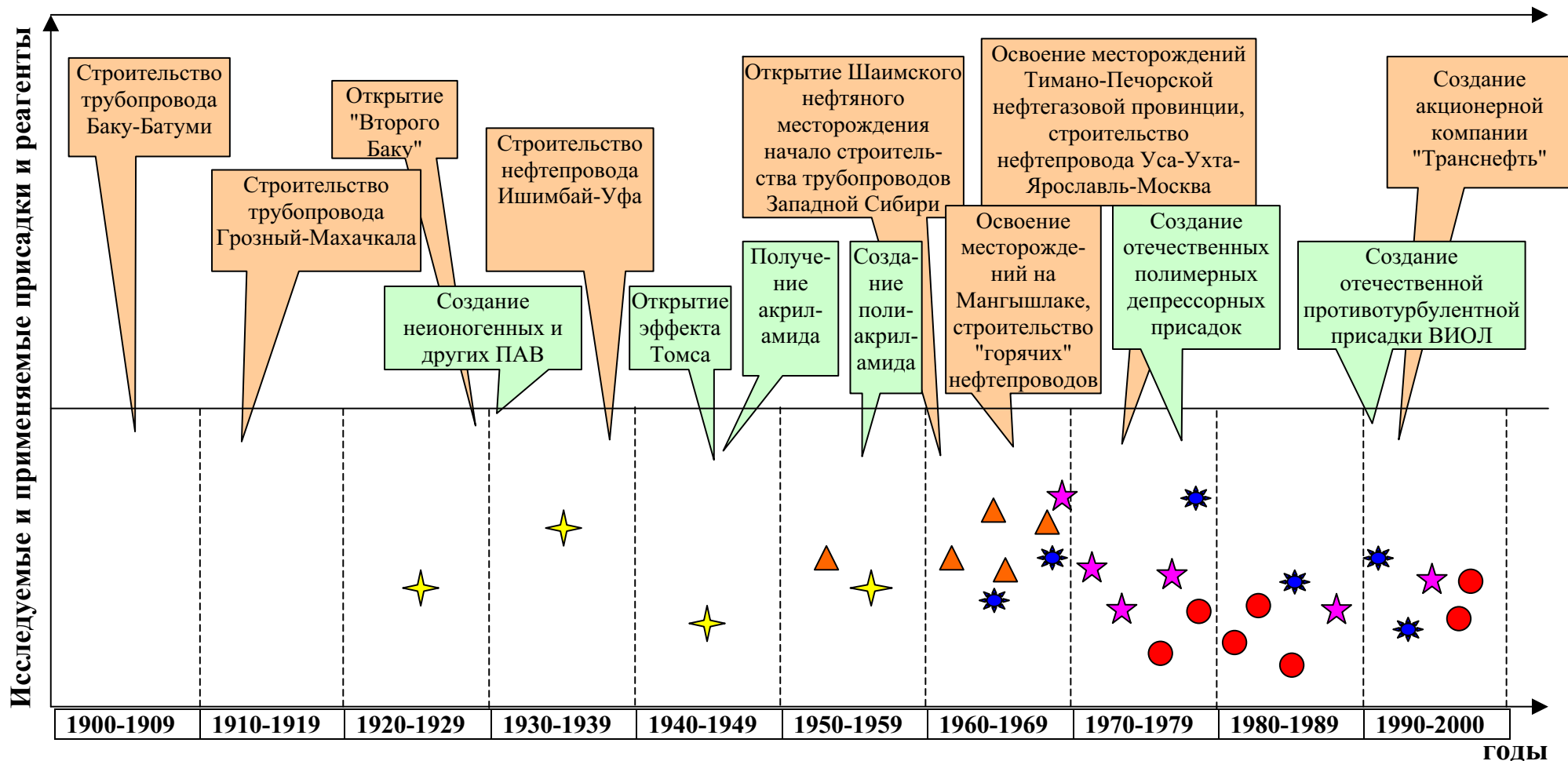


Рис.1. Исследование и применение реагентов в процессе развития трубопроводного транспорта и химической и нефтехимической промышленности

- ★ - светлые нефтепродукты; ▲ - поверхностно-активные вещества; ★ - полимерные депрессорные присадки;
- ★ - противотурбулентные присадки; ● - водорастворимые полимеры



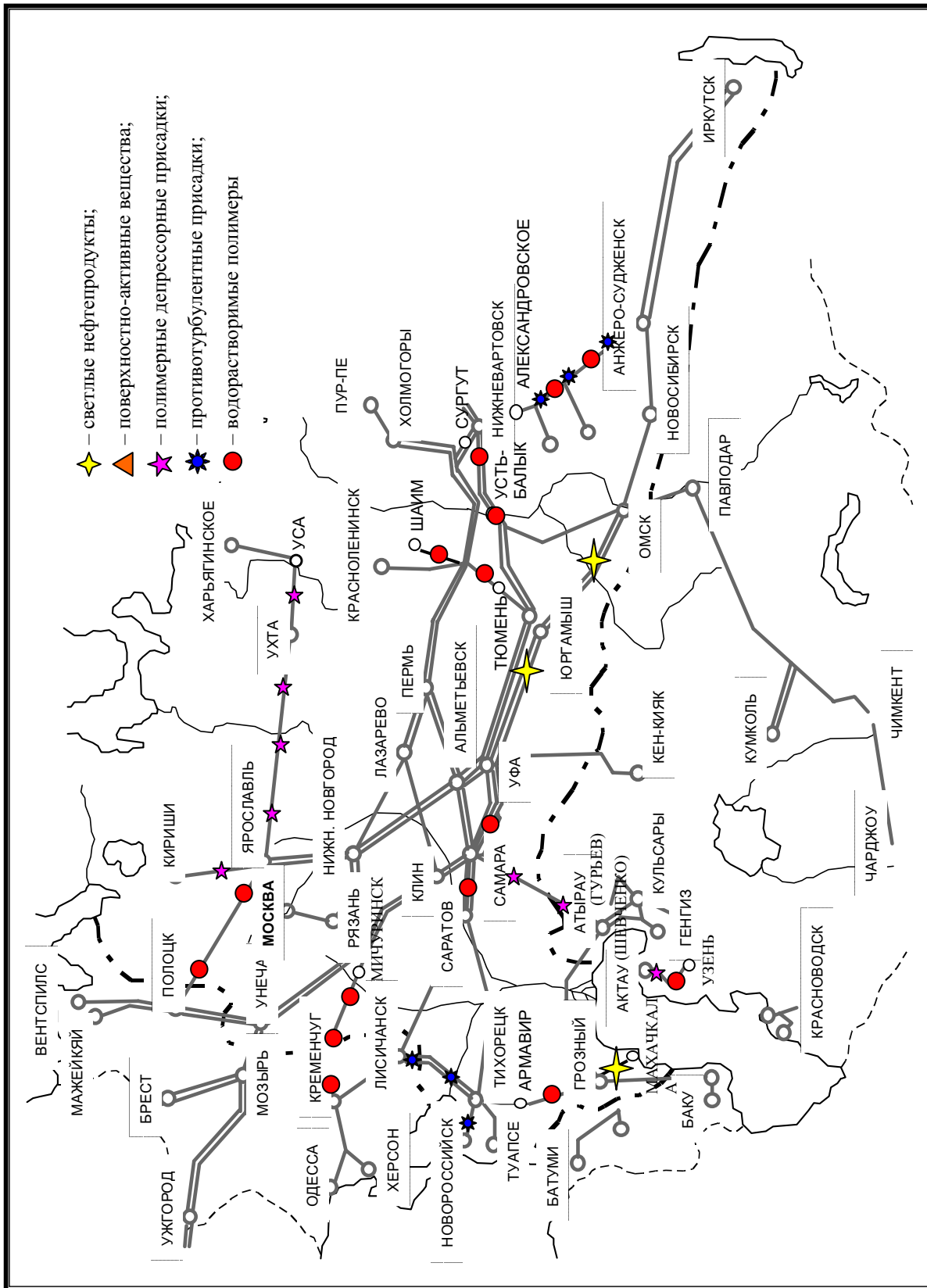


Рис. 2. Трубопроводы ОАО АК «Граннефть» и применяемые на них реагенты

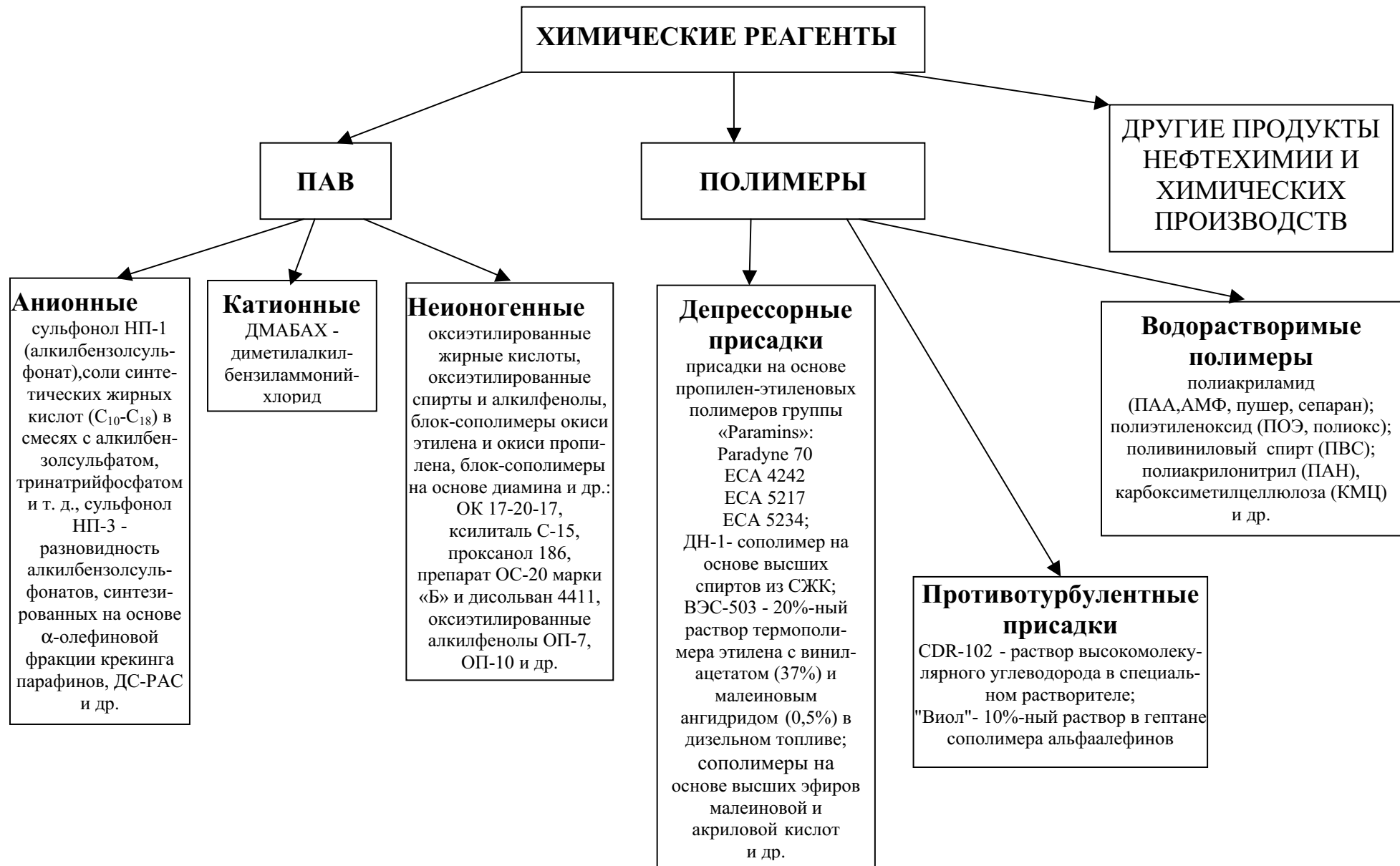


Рис.3. Основные группы химических реагентов для трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов

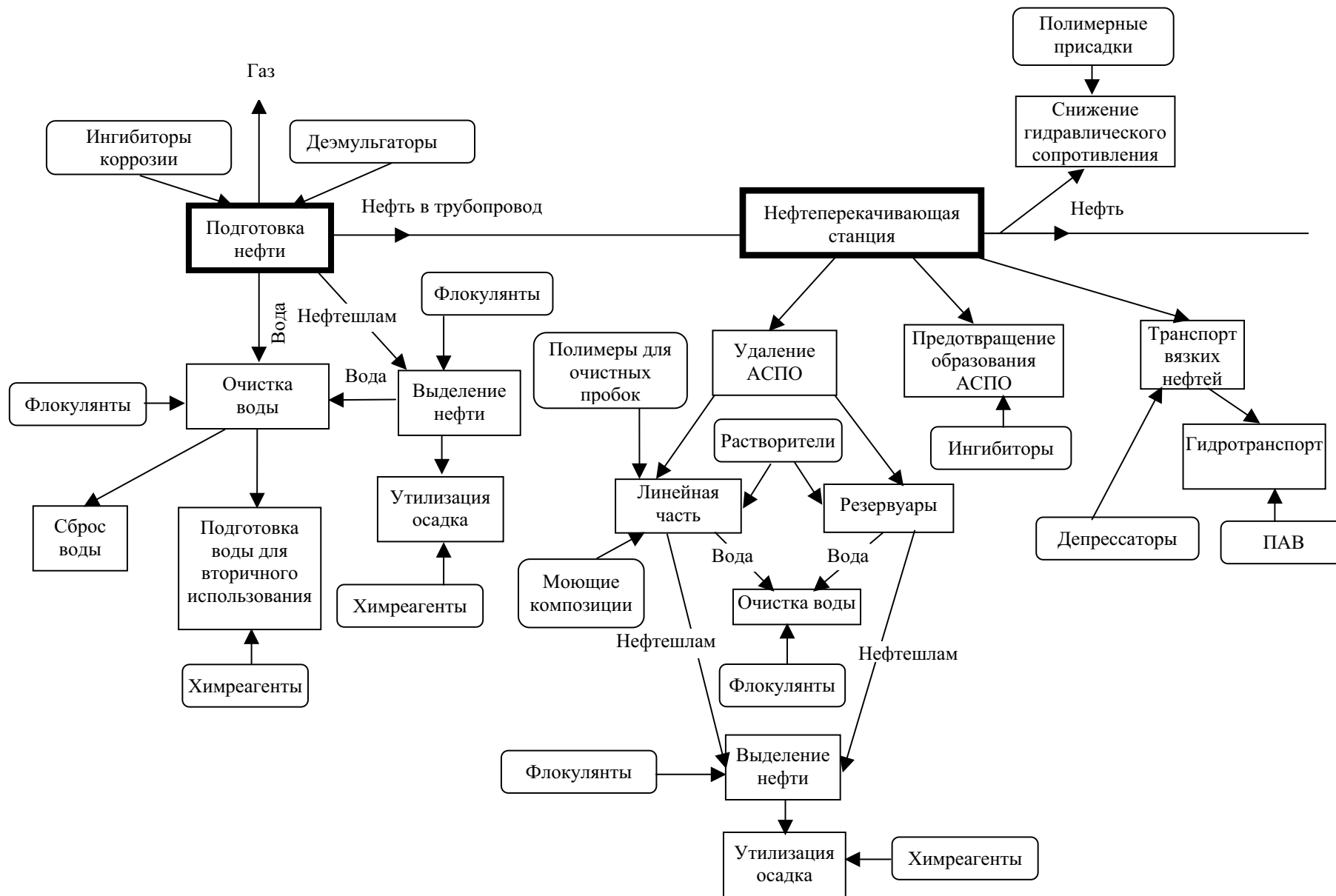


Рис.4. Схема химизации трубопроводного транспорта нефти

В СССР полиакриламид в производственных условиях впервые был получен в 1958 г. на установке Ясиновской углеобогатительной фабрики. Технология этого нового производства была создана Институтами галургии и высокомолекулярных соединений АН СССР.

В 1979 г. выпускались различные марки полимеров и сополимеров АА (акриламида), различающиеся как молекулярной массой, так и содержанием дополнительных к амидным функциональных групп.

Таблица 3

Полимерные соединения, применяемые в трубопроводном транспорте

Соединения	Синонимы названия	Формула	М
Карбоксиметил-целлюлоза	КМЦ	$C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2CO_2H)_x$ , где $x=1-3$	$(15\div 65)\cdot 10^4$
Полиакриламид (ПАА)	ПАА-СГС, ПААР, ПААРК, ЧГА, РДА-1020	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$	$(2\div 7)\cdot 10^6$
Полиакрилонитрил	ПАН	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	$(4\div 7)\cdot 10^4$
Полипропен	Полипропилен, ПП	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	$(3\div 50)\cdot 10^4$
Полиэтил-акрилат	ПЭА	$\left[ \begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	$1,2\cdot 10^5$
Полиэтилен-оксид	ПЭО	$(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—})_n$	200-600

## **Применение химических реагентов при подготовке нефти**

В результате отсутствия или недостаточности деэмульсации добываемых нефтей на промыслах значительная часть нефти попадала в магистральные нефтепроводы и на нефтеперегонные заводы с эмульсией, что вызывало ряд осложнений при транспорте и переработке.

На промыслах предпочитали сжигать эмульсии в прудах, нежели заниматься их разложением. В период 30-х годов большая часть эмульсий не разлагалась, а спускалась в амбары для отстоя или же откачивалась в нефть, загрязняя ее.

Вторым примером нерационального метода деэмульсации считался способ Буха, заключающийся в обработке эмульсии регенерированной серной кислотой.

Простейшим методом разложения эмульсий являлся отстой и отогрев. Этот метод, не требующий значительных затрат и специального оборудования, наиболее активно применялся на промыслах и заводах.

Увеличение добычи эмульсий сопровождалось также повышением их стойкости, а целый ряд эмульсий совершенно не поддавался отстою в резервуарах. Многие нефти при отстое-отогреве только отделяли эмульсию с содержанием 50-60% воды, но разложения ее при этом не происходило.

Дальнейшим усовершенствованием теплового метода деэмульсации являлось применение огневых и паровых подогревателей для нагрева эмульсии до 100% и выше.

Электрические способы деэмульсации, если они не требовали значительных расходов электроэнергии, были более рациональны, чем предыдущие. Наилучший результат давал способ Кэйджо, требующий совершенно незначительно расхода электроэнергии. Существенным минусом электродеэмульсационных установок являлась их несомненная опасность для обслуживающего персонала (Кэйджо работал при напряжениях до 100 тыс. В), а также опасность в отношении пожаров и взрывов.

Сущность химических методов заключалась в добавлении к эмульсии или к нефти тех или иных реагентов-деэмульгаторов и в последующем отстое от воды и грязи.

Вопросами разработки внедрения различных химических реагентов занимались многие ученые и инженеры, среди которых большой вклад в развитие процесса подготовки нефти внесли: Мышкин В.А., Тронов В.П., Мазепа Б.А., Густов Б.М., Позднышев Г.Н., Пелевин Л.А., Смирнов Ю.С., Емков А.А., Ворончихина Д.П., Саттаров У.Г., Хабибуллина Р.К., Петров А.А., Князев Н.С., Митрофанов А.З., Федорищев Т.И. и другие.

Как наиболее оправдавшиеся на практике реагенты-деэмульгаторы были отмечены нафтенновые кислоты, натровые соли.

На промыслах трестах Бугурусланнефть и Кинельнефть был применен комбинированный способ деэмульсации нефти - термохимический, при котором эмульсированная нефть нагревалась и обрабатывалась химическим реагентом деэмульгатора НЧК (нейтрализованный черный контакт).

В 50-е годы электрический метод получил широкое распространение и имел большое количество действующих электрообезвоживающих и обессоливающих установок. Метод электрической подготовки нефти обычно сопровождался промывкой нефти водой и применением деэмульгатора.

Одним из деэмульгаторов, наиболее широко применяемых на деэмульсационных установках, являлся НЧК, получаемый из отходов производства керосинового или газойлевого контакта. Вырабатывался и применялся также сульфонафт-нейтрализованный кислый гудрон от очистки масел олеумом.

Добыча эмульсионных нефтей непрерывно возрастала. На промыслах Башкирии количество эмульсионных нефтей в 1956 г. составляло 54% от добычи и в 1957г. возросло до 60%. Значительно повысилась и стойкость многих эмульсий.

Электроустановки на промыслах и заводах не обеспечивали разложения эмульсий. Чтобы добиться разложения эмульсии, было необходимо

значительное количество НЧК. В целях удовлетворения этой потребности организовали производство НЧК сульфинированием газойля серной кислотой.

Аммиачные НЧК (полученные нейтрализацией кислого гудрона аммиаком) обладали более высокой поверхностной активностью, чем натровые. Опытном промышленным установкам подтвердилось, что аммиачный уфимский НЧК при расходе в 1,5 раза меньшем давал лучшие результаты обезвоживания нефти, чем натровые НЧК.

За 1959-1960 гг. на промыслах и нефтеперерабатывающих заводах были проведены промышленные испытания неионогенных ПАВ - КАУФЭ<sub>14</sub>, УФЭ<sub>8</sub>, ОП-7 и ОП-10 в качестве деэмульгаторов нефтей при их обезвоживании и обессоливании.

В июне-ноябре 1962 г. на Московском нефтеперерабатывающем заводе были проведены промышленные испытания новых поверхностно-активных деэмульгаторов 4411, 4422 и отечественного поверхностно-активного деэмульгатора ОС. Деэмульгаторы нефтяных эмульсий 4411, 4422 представляли собой органические неионогенные поверхностно-активные вещества типа полиалкиленгликолей с молекулярным весом 2500-3500. Полиалкиленгликоли этих деэмульгаторов содержали 68-69 % оксиэтильных групп. Раствор деэмульгаторов в метиловом спирте (98%-ный) - подвижные жидкости, хорошо растворимые в воде с образованием прозрачных растворов.

Деэмульгатор ОС – оксиэтилированные вторичные спирты.

В 1962 г. был установлен ГОСТ 9965 на нефть, поставляемую с промыслов на нефтеперерабатывающие заводы, где предусматривалась такая подготовка нефти на промыслах, при которой содержание воды в ней не должно превышать 0,1% и солей 40 мг/л на 1 л.

В 1970 г. были проведены испытания в лабораторных и промышленных условиях деэмульгирующего действия смеси катионоактивного реагента АНП-2, представляющего хлористоводородную соль первичного алкиламина (реагент вырабатывался Днепродзержинским химическим комбинатом), и неионогенных деэмульгаторов – проксамин 385 и дисолван 4411 (фирма

Ноеchst, ФРГ). Лабораторными и промышленными испытаниями было показано, что при обработке эмульсий нефтей смесью реагента АНП-2 и неионогенных типа блоксополимеров наблюдался синергетический эффект деэмульгирующего действия. В результате синергетического эффекта суммарный расход АНП-2 и дисолвана в промышленных условиях снижался на 5-20%.

На месторождениях Советского Союза при подготовке нефти применяли большое количество отечественных и зарубежных деэмульгаторов. Однако эти вещества нередко использовались нерационально, что приводило к их перерасходу или затрудняло получение нефти высокого качества.

Выходом из сложившейся ситуации являлось принятие единой методологии при подборе деэмульгаторов. Деэмульгатор выбирался с определения внешнего вида, температуры застывания (ГОСТ 20287-74) и реологических свойств.

В последние годы в отрасли проведена большая работа по совершенствованию процессов подготовки нефти и воды на промыслах. В связи с пересмотром ГОСТ 9965-76 “Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Технические условия”, изменился подход к управлению качеством нефти.

Если раньше предусматривалось только достижение высокой степени подготовки нефти (по содержанию воды, солей, механических примесей, ДНП), то теперь дополнительно учитываются физико-химические свойства нефтей: содержание серы, плотность и другие потребительские характеристики.

Впервые были разделены нормативно-технические документы на нефть, сдаваемую с промыслов и транспортируемую потребителям (ТУ 39-1435-89), нефть для нефтеперерабатывающих заводов (ГОСТ 9965-76) и нефть для экспорта (ТУ 39-01-07-622-80). В 2002 году введен Государственный стандарт РФ на нефть (ГОСТ 51858-2002).



## **Применение химических реагентов для транспорта вязких нефтей и нефтепродуктов**

Вопросы транспортировки высоковязких и высокозастывающих нефтей стали особенно актуальны в связи со значительным увеличением их доли в общем объеме нефтедобычи.

Основные проблемы, возникающие при перекачке высоковязких и высокозастывающих нефтей, связаны с их малой подвижностью, высокой температурой застывания, а если высокая вязкость обусловлена большим содержанием в нефти парафина – с отложениями парафина на стенках трубопровода.

Теоретическими и экспериментальными исследованиями транспорта высоковязких нефтей в различное время занимались: Губин В.Е., Тугунов П.И., Новоселов В.Ф., Мукук К.В., Емков А.А., Сковородников Ю.А., Целиковский О.И., Гоник А.А., Шагибекова М.М., Бриль Д.М., Сазонов О.В., Скрипников Ю.В., Челинцев С.Н., Степанюгин В.Н., Абрамзон Л.С. и другие.

Для изыскания методов сокращения энергозатрат при перекачке высоковязких нефтей и нефтепродуктов на магистральных трубопроводах в конце 50-х начале 60-х годов были проведены исследования по снижению гидравлических потерь, предусматривающие совместную перекачку воды и нефти в виде эмульсий или перекачку нефти в пристенном водяном слое. Этот метод снижения гидравлических потерь основан на эффекте пристенного скольжения.

Теоретические основы эффекта скольжения одной жидкости по поверхности другой были разработаны в СССР еще в 1948 году. Но такой метод перекачки не нашел своего применения из-за стойкости эмульсий, образуемых нефтью или нефтепродуктом с водой, а также из-за трудности создания водяного кольца в трубопроводе при совместной перекачке высоковязкой нефти с водой.

Развитие химической промышленности в 1930-1940-е гг. способствовало созданию разнообразных групп поверхностно-активных веществ (ПАВ) анионного, катионного и неионогенного типов, которые в дальнейшем нашли свое применение в системе трубопроводного транспорта высоковязких нефтей и нефтепродуктов.

Проведенные физико-химические исследования, как в нашей стране, так и за рубежом, показали принципиальную возможность перекачки высоковязких и застывающих нефтей и нефтепродуктов в смеси с водными растворами ПАВ. Начиная с 50-х годов, гидротранспорт высоковязких нефтей становится приоритетным направлением исследований отечественных и зарубежных ученых.

Активные разработки в области улучшения реологических характеристик мазутов велись в НИИТранснефти. В 1962 г. в институте были проведены опыты по улучшению транспорта мазута с помощью присадки ВНИИНП-102 отечественного производства и импортной присадки брексол, которая по данным ВНИИНП содержала до 20% непредельных углеводородов типа терпенов. В связи с тем, что мазуты представляют собой сложные коллоидные системы, действие большинства присадок, снижающих вязкость мазутов, основано на повышении дисперсности коллоидов, разрушении сольватных оболочек и пептизации асфальто-смолистых веществ.

Начало разработки месторождений высоковязких мангышлакских нефтей и необходимость решения проблемы их транспортировки стали следующим этапом теоретических и практических исследований применения ПАВ в трубопроводном транспорте.

В 1964 г. сотрудники НИИТранснефть Степанюгин В.Н., Целиковский О.И., Абрамзон Л.С. в предварительных опытах показали применимость анионного ПАВ, сульфонола НП-1, для перекачки мангышлакской нефти.

Исследования, проведенные в НИИТранснефти, показали, что перекачка мангышлакской нефти с водным раствором ПАВ по магистральным трубопроводам на значительное расстояние экономически оправдана, несмотря на то, что содержание воды в эмульсии достигает 30-35%.

Депрессорные присадки к нефтям и тяжелым нефтепродуктам — это нефтерастворимые синтетические полимерные продукты, которые при введении в небольших количествах в мазут или нефть с повышенным содержанием парафина способны изменять ее реологические свойства, особенно вязкость и напряжение сдвига. Введение присадки существенно изменяет процесс кристаллизации в парафинистых нефтях.

Первым толчком к идее использовать депрессорные присадки для улучшения транспорта высокопарафинистых нефтей в нашей стране стали положительные результаты применения присадок депрессорного действия АзНИИ, ВНИИНП, АзНИИ-ЦИАТИМ, сантопур, парафлоу к смазочным маслам. Однако вследствие более высокого содержания парафина в нефтях по сравнению с маслами парафинового основания добавление их к высокопарафинистым нефтям не привело к желаемым результатам.

Первыми присадками, которые успешно прошли лабораторные, а затем и промышленные испытания в 1969-1970 гг., были зарубежные стимуляторы потока группы «Paramins» фирмы «Эссо рисерч».

В 1973 году были проведены первые промышленные испытания депрессорной присадки ЕСА 4242 при пуске нефтепровода Гурьев-Куйбышев, которые подтвердили результаты лабораторных исследований об эффективности действия данной присадки. Опытно-промышленные испытания показали, что присадка значительно облегчает пуск нефтепровода даже в неблагоприятный период года.

На основании проведенных исследований в ВНИИСПТнефть было установлено, что вводить депрессорную присадку следует:

- 1) в турбулентный поток нефти, нагретой до 55-65 °С, на головной насосной станции, в трубопровод после подогревательных устройств;

2) в виде «концентрата» в поток нефти с температурой 40-50°C на головной насосной станции, в трубопровод перед подпорными насосами.

Применение концентрата, представляющего раствор присадки в перекачиваемой нефти в отношении 1:1 или 1:2, также способствует более равномерному распределению присадки по всему объему перекачиваемой нефти. Рекомендуемая технологическая схема ввода концентрата представлена на рисунке 5.

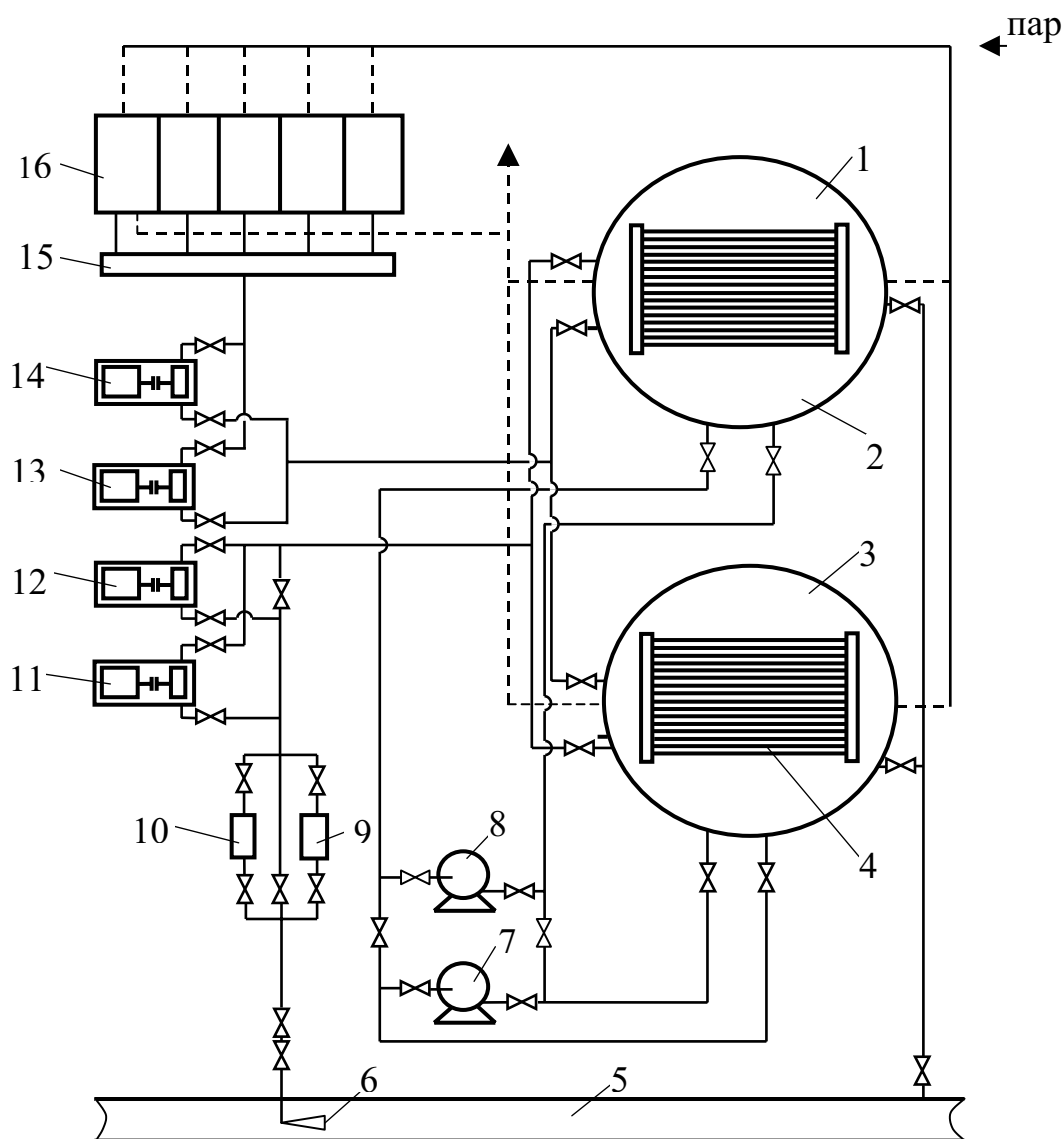


Рисунок 5. Технологическая схема дозирочной установки для введения депрессорной присадки ЕСА 4242 в нефть (Нефтепровод Узень-Гурьев-Куйбышев, 1973 г.)

1,3 – резервуары; 2,4 – теплообменники; 5 – трубопровод; 6 – распыляющее устройство; 7,8 – центробежные насосы; 9,10 – фильтры; 11,12 – плунжерные насосы; 13,14 – насосы; 15 – сборный коллектор; 16 – тепловые камеры.

В 1973-1974 гг. сотрудниками ВНИИСПТнефть были проведены исследования взаимодействия присадок типа Paramins (ЕСА 4242) с парафинистыми компонентами нефти, в частности, с поверхностно-активными веществами, как природного происхождения, так и вводимыми в нефть в процессе ее подготовки.

Полученные результаты показали на значительное увеличение концентрации асфальто-смолистых компонентов в отложениях парафина в присутствии присадки ЕСА-4242.

Исследование взаимодействия присадки ЕСА 4242 с ПАВ, присутствующими в нефти в результате применения реагентов в процессах добычи и подготовки нефти (неионогенные ПАВ ОП-4 S-22) показали, что присадки ЕСА 4242 способны образовывать определенные комплексные соединения с ПАВ, что приводит к снижению активности присадки как депрессатора.

В 1994 г. на месторождении Белый Тигр, шельфа на юге СРВ, была использована технология улучшения реологических свойств добываемой парафинистой нефти с помощью депрессорной присадки Sepsflux Es-3266.

Применение депрессатора Sepsflux Es-3266 позволило резко улучшить параметры перекачиваемой нефти, особенно в области низких температур.

Например, пластическая вязкость снизилась более чем в 7 раз, динамическое напряжение сдвига – более чем в 20 раз.

Работы по совершенствованию технологии продолжались в 1995 г. Проведены промысловые испытания по перекачке нефти с использованием нового депрессатора А 41115, который обладает высокой эффективностью при относительно низкой температуре обработки, что позволяет отказаться от дополнительного нагрева нефти.

Дальнейшие исследования показали, что применение некоторых типов депрессаторов приводит к образованию более мягких и рыхлых отложений, чем

в опытах без применения депрессаторов. Таким образом, депрессаторы могут оказывать двойное действие: ингибируют парафиновые отложения и изменяют реологические свойства нефти.

Первый отечественной полимерный депрессатор ДН-1 был создан НИОХ СО АН СССР совместно с ВНИИСПТнефть. Данная присадка представляла собой сополимер, изготовленный на основе сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот и высших насыщенных спиртов.

В 1976 г. успешно прошли приемочные испытания его опытной партии, изготовленной на основе высших спиртов, полученных из синтетических жирных кислот (СЖК), и он был рекомендован к промышленному производству.

По эффективности депрессорного действия для мангышлакской нефти присадка ДН-1 близка к лучшей зарубежной присадке ЕСА 4242.

МИНХ и ГП имени И.М. Губкина совместно с ВНИИНП. синтезировали другую депрессорную присадку, представляющую собой 20%-ный раствор термополимера этилена с винилацетатом (37%) и малеиновым ангидридом (0,5%) в дизельном топливе под названием ВЭС-503.

Испытания данной присадки были проведены на нефтепроводе Уса-Ухта-Ярославль, транспортирующем нефти Тимано-Печорской газонефтеносной провинции.

Проведенные испытания показали, что напряжение сдвига нефти с присадкой снизилось в 10-15 раз, вязкость – в 2-3 раза. Получено повышение производительности нефтепровода на участке Уса-Ухта в 1,23 раза, на участке Ухта-Ярославль – в 1,3 раза. Эту присадку было рекомендовано применять при содержании парафиновых углеводородов в нефти до 10%.

Разработка и применение новых, более эффективных и дешевых присадок может в значительной степени способствовать техническому прогрессу трубопроводного транспорта высокопарафинистых нефтей и тяжелых нефтепродуктов.

## **Борьба с асфальто-смоло-парафиновыми отложениями при эксплуатации нефтепроводов**

В процессе эксплуатации нефтепроводов происходит постоянное загрязнение его внутренней поверхности, что приводит к снижению производительности и повышению давления. Особенно интенсивно этот процесс наблюдается в сборных коллекторах нефтепромыслов, транспортирующих неочищенную продукцию скважин, а также в трубопроводах, транспортирующих высокопарафинистую нефть.

Одним из направлений предотвращения парафинообразования и удаления уже образовавшихся отложений является использование химических реагентов.

В изучении использования химических реагентов для удаления образовавшихся АСПО в трубопроводах, а также для предотвращения образования АСПО большой вклад внесли: Тронов В.П., Мазепа Б.А., Борисов В.В., Кашеев А.А., Василенко С.К., Савельев М.П., Порайко И.Н., Порайко Д.Н., Губин В.Е., Галюк В.Х., Байков Н.М., Бадиков Ф.И., Арменский Е.А., Байков И.Р., Ахмадуллин К.Р. и другие.

Процесс использования химических веществ и реагентов для очистки полости от АСПО берет свое начало практически с первых лет эксплуатации нефтепроводов. В первую очередь это было связано с решением проблемы очистки трубопроводов от парафиновых отложений, образующихся при перекачке высокопарафинистых нефтей Бакинских месторождений.

В 20-30-е годы наряду с одновременным пропуском большого количества скребков для отмывки трубопроводов стали использовать светлые нефтепродукты, а именно, керосиновые и бензиновые дистилляты.

Перекачка по одному из участков трубопровода *газолина* в течение 10 дней туда и обратно в 1927 г. способствовала тому, что весь рыхлый слой церезина был удален со стенок труб.

Летом 1932 г. успешно осуществлена промывка керосиновыми и бензиновыми дистиллятами перегона Грозный-Калаус.

Проблема с отложениями парафина на стенках трубопровода возникла и на нефтепроводе Туймазы-Омск. В 1956 г. попытка очистить трубопровод с помощью пропуска скребка оказалась неудачной. Трубопровод был промыт *пиролизным сырьем*.

Исследования, проведенные в НИИСПТнефть в 1962 г., показали, что в тех случаях, когда отложения парафина в трубопроводах незначительны, может оказаться целесообразным удалять их периодической промывкой трубопровода с применением моющих препаратов.

Препараты моющего действия адсорбируются на загрязненной поверхности в большей степени, чем частицы парафина и грязи, и вытесняют с поверхности эти частицы, становясь на их место.

С помощью растворителей в 1969 г. в Южном Иране были очищены от остатков нефти три нефтепровода диаметром 300 мм и длиной 112 км каждый.

С момента создания в 60-70-х гг. нового класса химических веществ – высокомолекулярных водорастворимых полимеров – появилась возможность усовершенствовать процесс очистки полости трубопроводов и сделать его более эффективным.

В качестве таких полимеров, выпускаемых отечественной промышленностью, наиболее перспективными являются водные растворы поликриламида аммиачного (АМФ) и известкового (ПАА) способа производства.

В 1977 г. на участке Жетыбай-Шевченко "горячего" нефтепровода Узень-Шевченко были проведены промышленные испытания применения водорастворимых полимеров акриламида и соответствующих адгезионных добавок для очистки трубопровода.

В 1977 г. экспериментальное исследование влияния добавок полимеров на интенсивность парафинизации оборудования было проведено на действующем нефтепроводе диаметром 100 мм длиной 2 км, подающим нефть от группы скважин II участка (РИТС-1 НГДУ "Долинанефтегаз").



В 1978 г. на нефтепроводе Шаим-Тюмень были проведены промышленные испытания по очистке с использованием полимеров.

Для ликвидации скоплений воды и оставшегося после сооружения трубопровода мусора на магистральном нефтепроводе Нижневартовск — Усть-Балык в 1978 г. были применены высоковязкие полимеры, которые, как показали исследования, оказывают очистное и антифрикционное действие при малых концентрациях в потоках воды и нефти.

В качестве полимера использовали технический ПАА, с помощью которого впервые в широких промышленных масштабах предусматривалось уменьшить гидравлические потери за счет связывания, удаления макромолекулами полимера внутренних скоплений, гашения турбулентностей и пристенного скольжения нефти.

В 1982 г. была осуществлена очистка нефтепровода Раевка-Чегодаево объединения Башнефть с использованием комбинированного механо-химического метода по восстановлению производительности промысловых нефтепроводов, основанного на использовании моющего раствора на основе акриловых полимеров и последующем вытеснении разрыхленных отложений вязко-упругими поршнями.

Регулировать процесс отложения парафина на стенках трубопровода можно путем ввода в нефтяной поток специальных веществ — депарафинизирующих реагентов, которые бывают двух типов: модификаторы кристаллов и диспергенты.

Действие модификаторов кристаллов основано на изменении формы и поверхностной энергии кристаллов парафина. В результате снижается склонность кристаллов к взаимному объединению или присоединению к стенкам трубы. Модификаторы кристаллов известны под названиями депрессантов потери текучести, или реологических присадок.

Диспергенты представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые изменяют поверхностную энергию кристаллов парафина, что

опять же приводит к меньшей склонности последних к присоединению к стенкам трубы и слипанию.

Большим толчком к развитию использования химреагентов для предотвращения АСПО в нефтяной отрасли нашей страны послужила целевая программа, утвержденная Государственным комитетом Совета министров СССР по науке и технике от 12 января 1982 г. по разработке и освоению в опытно-промышленных условиях производства химических продуктов для предотвращения асфальто-смолистых и парафиновых отложений в нефтепромысловом оборудовании. В соответствии с этой программой, институтом СибНИИНП самостоятельно и совместно с Всесоюзным научно-исследовательским институтом поверхностно-активных веществ (ВНИИПАВ) были разработаны 14 типов реагентов, относящихся к классу полимерных ингибиторов, поверхностно-активных веществ и кубовых остатков производства спиртов для борьбы с парафинизацией нефтепромыслового оборудования.

Следует отметить, что применение ингибиторов парафиноотложений одновременно с применением депрессаторов в ряде случаев ухудшает реологические свойства нефтей. Так дозирование в нефть ингибиторов парафиноотложений Sераflux-XA-2 и Prochinor Sol 63 при использовании депрессатора AP-1804 для нефти месторождения «Дракон» настолько ухудшало реологические свойства нефтей, что их перекачка становилась невозможной. Поэтому подбор ингибиторов парафиноотложений должен проводиться тщательно с учетом состава нефти, условий перекачки и добавок различных химических реагентов.

### **Противотурбулентные присадки для снижения сопротивления течению**

В настоящий период в связи с ростом цен на электроэнергию особо актуальным становится вопрос повышения эффективности работы трубопроводов с целью снижения эксплуатационных затрат при перекачке нефти и нефтепродуктов.

Одним из способов решения данной проблемы является использование в качестве добавки к перекачиваемым нефтям и нефтепродуктам специальных полимерных присадок, снижающих гидравлическое сопротивление за счет гашения турбулентности вдоль стенок трубопровода.

Впервые явление снижения сопротивления течению путем впрыскивания полимера было открыто в 1946 г. английским химиком Б. Томсом. Исследуя характеристики жидких растворов в турбулентном потоке, Б. Томс установил, что при введении небольших количеств полимера в трубопровод с турбулентным движением потока раствор снижает сопротивление течению.

Первые исследования по снижению коэффициента гидравлического сопротивления трубопроводов с помощью добавок высокополимеров в нашей стране были проведены в 1964 году на кафедре гидравлики МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. В качестве исследуемой добавки были выбраны растворы карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), а в качестве перекачиваемой жидкости использовалась вода. В результате проведенных экспериментов при различных числах Рейнольдса было получено снижение коэффициента гидравлического сопротивления на 15-20%. Тогда же под руководством профессора И.А. Чарного была разработана и первая методика определения оптимального процента добавления полимера в поток жидкости, которая, как показали опыты, вполне могла быть применима и для нефтепродуктов. В связи с этим, дальнейшие исследования по снижению гидравлических сопротивлений в трубопроводе МИНХ и ГП проводил уже на нефтепродуктах.

За период с 1965 по 1968 год в зарубежной и отечественной литературе появилось достаточно много работ, посвященных эффекту снижения с помощью полимеров турбулентного трения при течении жидкости вдоль твердых стенок. Активными исследованиями данного вопроса в нашей стране занимались Мирзаджанзаде А.Х., Полищук А.М., Калашников В.Н., Райский Ю.Д., Темчин А.З., Баренблатт Г.И., Пейсахов С.И., Галлямов А.К., Караев М.А., Булина И.Г., Несын Г.В., Манжай В.Н. и другие.

В ИХН СО АН СССР и УМНЦС был выполнен большой объем экспериментальных исследований по изучению сравнительной эффективности 40 различных присадок. При этом было установлено, что в диапазоне температур от нуля до 50<sup>0</sup>С эффективность присадки меняется примерно на 10%. При этом отмечалось, что полимерные присадки более эффективны в маловязких нефтях. Тем не менее, применение присадок эффективно и при перекачке нефтей с более высокой вязкостью.

Впервые в промышленном масштабе противотурбулентные присадки были испытаны в 1979 г. на Трансаляскинском магистральном нефтепроводе диаметром 1219 мм фирмой Trans Alaska Pipeline System (TAPS) с целью увеличения пропускной способности трубопровода, по которому транспортировалась нефть.

В 1978 г. фирма TAPS провела весьма тщательное лабораторное изучение процесса получения полимеров с целью улучшения их характеристик. В результате была разработана полимерная добавка, которая получила название "CDR/101" и начала использоваться в трубопроводах фирмы. В течение 1980 г. в процесс полимеризации был внесен ряд изменений, что привело к созданию новой высокоэффективной полимерной добавки "CDR /102".

За два года впрыскивания добавок CDR-102 фирмы "Conoco Specialty Products Inc." пропускная способность трубопровода была увеличена на 16-32 тыс. м<sup>3</sup>/сут.

Обычно реагент, снижающий гидравлическое сопротивление, можно закачивать в нефтепровод уже через несколько минут после доставки на место работы насосного оборудования и противотурбулентной присадки. Единственно, что необходимо иметь на трубопроводе - это средства для подключения нагнетательной установки. Как правило, закачку присадки производят на участке трубопровода после насосов, счетчиков и регулирующих устройств, чтобы снизить вероятность его разрушения. Для впрыскивания в трубопровод добавок требуется несложная механическая установка. Типовая схема установки для закачки реагента приведена на рисунке 6.

В Пакистане использование стимулирующей присадки CDR Flow Improver на нефтепроводе, соединяющем промыслы Дурнал с нефтеперерабатывающим заводом, позволило настолько снизить гидравлическое сопротивление при перекачке нефти, что расход возрос примерно на 30 %.

В нашей стране были проведены три эксперимента с использованием полимерных проивотурбулентных присадок. В 1985 г. специалистами фирмы "Коноко" (США) вводилась добавка CDR-102 на конечном пункте трубопровода Лисичанск-Тихорецк диаметром 700 мм.

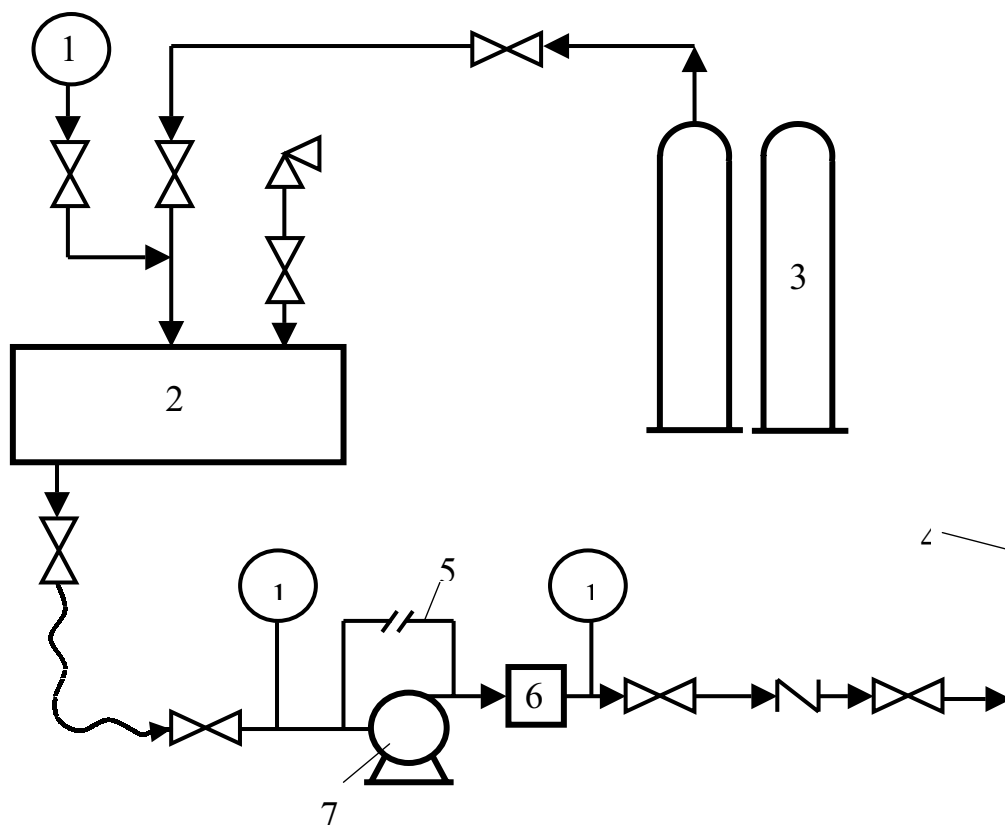


Рисунок 6. Схема монтажа установки для закачки противотурбулентной присадки: 1 – манометры; 2 – резервуар с присадкой; 3 – баллоны с азотом; 4 – магистральный нефтепровод; 5 – разрывная мембрана; 6 – счетчик; 7 – насос для закачки присадки.

В 1991 г. сотрудниками ПО МНЦС и Томского политехнического института (ТПИ) на магистральном нефтепроводе Александровское-Анжеро-

Судженск были проведены промышленные испытания отечественной присадки "Виол" для снижения гидравлического сопротивления. Присадка "Виол" была получена по рецептуре ТПИ на Томском нефтехимическом комбинате и представляет собой 10%-ный раствор в гептане сополимера альфаолефинов.

Испытание добавки "Виол" на нефтепроводе Александровское - Томск - Анжеро-Судженск показало, что сопротивление на трубопроводе диаметром 1220 мм снизилось на 21%. При этом содержание твердого полимера в потоке составляло около 40 г/т.

В 1993 г. на трубопроводе Тихорецк - Новороссийск была испытана та же добавка "Виол", но более высокого качества, полученная по усовершенствованной технологии. При этом было установлено, что сопротивление снизилось на 22% при концентрации твердого полимера 8 г/т.

В 1996 г. сотрудниками ГАНГ им. И.М. Губкина совместно с АО "НЕСТЕ" (Финляндия) были проведены эксперименты по изучению противотурбулентных присадок: CDR-102 (Коноко), FLO-1020 (Бейкер) и Necadd-547 (Несте). Результаты исследований показали, что изучаемые присадки имеют практически одинаковую максимальную эффективность, различаясь лишь сроком "жизни" в трубопроводе

Анализ полученных данных также показал, что чем меньше показатель фазы растворения, тем присадка быстрее обеспечивает максимальное снижение гидравлического сопротивления турбулентного потока.

### **Применение химических реагентов для решения экологических проблем на объектах трубопроводного транспорта**

В современных условиях рациональное использование природных ресурсов и защита окружающей среды приобретает исключительно важное значение. Это прежде всего относится к нефтедобывающей, нефтеперерабатывающим отраслям, а также к объектам транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов. Нефтепроводы перекачивают нефть на значительные

расстояния, и нефтеперекачивающие станции, расположенные вдоль трассы и занимающие большие площади являются существенными загрязнителями природной среды.

В данной главе авторы несколько отходят от схемы изложения материала по той причине, что рассматривать в историческом аспекте применение химических реагентов в трубопроводном транспорте для утилизации нефтяных остатков и очистки сточных вод весьма затруднительно. Это связано, прежде всего, с тем, что данная проблема долгое время оставалась в тени, и работы в этом направлении практически не проводились. В связи со старением технического парка объектов нефтяной промышленности, что привело к износу оборудования и увеличению вредных выбросов, участившимися техногенными катастрофами, вызывающими разлив нефти на поверхность земли и водоемов, проблемы экологической безопасности в начале 90-х годов остро встали перед нефтяниками и газовиками. Значительный вклад в исследование экологических проблем внесли: Галеев Р.Г., Роев Г.А., Купцов А.В., Танатаров М.А., Ахметов А.Ф., Хлесткин Р.Н., Имашев У.Б., Теляшев Э.Г., Иоакимис Э.Г., Гимаев Р.Н. и другие.

Проведенные исследования позволили решить некоторые из вышеперечисленных проблем. По разработанным технологиям было возвращено в технологическую эксплуатационную схему транспорта нефти 4 пруда-шламонакопителя (ПШН).

С 1993 г. и по настоящее время переработано  $16000 \text{ м}^3$  нефтешламов, возвращено около 9500 тонн вторичной нефти, при этом в пользование передано около  $10000 \text{ м}^2$  площадей сельскохозяйственных угодий.

Особенностью нефтешламов нефтеперерабатывающих заводов и нефтеперекачивающих станций, накопившихся за длительный период так и «свежих», поступающих с различных стадий переработки и перекачки нефти является: высокая обводненность, присутствие стойких сложных эмульсий, разнородность происхождения механических примесей, сложный фракционный состав.

Все это требует индивидуального подхода при утилизации нефтешламов из каждого конкретного ПШН.

Практические исследования показали, что для оптимального разделения нерастворенных веществ, находящихся в воде нужны различные типы флокулянтов для каждого конкретного случая. В зависимости от типа обработки нефтешламов: сгустителями, центрифугами, фильтрпрессами, вакуум фильтрами, флотацией подбирается наиболее приемлемый тип флокулянтов и используется в дальнейшей работе.

По опыту применения катионные флокулянты наиболее эффективно действуют на органические соединения, в то время как анионные предпочтительны для неорганических веществ. В связи с разнообразием свойств шламов, подбор эффективных флокулянтов в каждом отдельном случае должен проводиться при лабораторных и опытно-промышленных испытаниях.

Применительно к шламам исследуемых ПШН рассматривались следующие флокулянты: группа флокулянтов марки Praestol (611, 650, 690, 853, 854), по катионной активности 611 относится к категории слабой, 690 и 854 – сверхвысокой активности; флокулянт марки Zetag-89; полиэлектролит водорастворимый катионный марки ВПК-402; полиакриламид технический (ПАА).

Представляло интерес исследование состава верхних и нижних слоев нефтешлама, получаемых в процессе центрифугирования в присутствии различных флокулянтов.

В лабораторных условиях проведена наработка продуктов в количествах, достаточных для проведения их анализа в присутствии флокулянтов марки Zetag-89, Praestol 853 и полиакриламида при дозировке 10 г/т шлама. Верхние и нижние фазы анализировались на содержание воды, механических примесей и нефтепродуктов (таблица 4).

Полученные результаты показали, что при малых расходах флокулянта можно довольно четко отделить механические примеси от нефтепродуктов. Содержание нефтепродуктов в нижнем слое – осадке с применением флокулянтов марки Zetag-89 и Praestol 853 составило 6-10 %, а в осадке без применения флокулянтов – 18 %.



## Результаты разделения нефтешлама при оптимальной дозе флокулянта

Нефтешлам	Центрифуга	Верхний слой			Нижний слой (осадок)		
		Содержание, % масс.			Содержание, % масс.		
		Вода	Мехпри- меси	Нефте- продукты	Вода	Мехпри- меси	Нефте- продукты
Исходный	Лабораторная	52,0	3,0	45,0	73,9	8,2	17,9
Обработан флокулянтом:							
-Zetag	Лабораторная	6,2	2,2	91,6	79,3	14,9	6,2
-Praestol	Лабораторная	5,6	2,1	92,3	80,2	15,6	4,2
-Praestol	Промышленная	5,2	1,8	93,0	77,4	12,4	10,2
-ПАА технический	Лабораторная	23	2,8	64,2	76,7	9,1	14,2

Вода из пруда-накопителя существенно отличается от сточных вод заводов, поскольку в ней отсутствуют многочисленные примеси, характерные для заводов (химические соединения соли и т.д.).

Вода в ПШН неоднородна по его глубине. Нижняя часть представляет практически чистую воду с максимальным содержанием нефтепродукта 1,5 – 2,5 мг/л (в отдельных точках). Наиболее загрязненной нефтью и механическими примесями является вода в граничном с нефтью слое. В этом слое присутствуют нефть в чистом виде так и эмульсия. Содержание нефти в этой части воды может достигать более 100 мг/л. причем концентрация по площади пруда меняется.

Существующая схема очистных сооружений включает только механические средства (нефтеловушка). Безусловно, применение реагентов при наличии только нефтеловушки затруднено, поскольку наиболее эффективным способом использования реагентов является добавка их на флотационных установках. Дополнительно введенный флотатор в сочетании с применением реагентов позволит существенно снизить загрязнение сточных вод и обеспечить сброс воды непосредственно в открытые водоемы, что показывают результаты экспериментов при применении реагентов и без них, приведенные в таблице 5.

Таблица 5

Показатели	Пробы без реагента			Пробы с реагентом Зетаг 89				Пробы с реагентом Зетаг 64				Пробы с реагентом Зетаг 66			
				Концентрация реагента, мг/л				Концентрация реагента, мг/л				Концентрация реагента, мг/л			
	0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0
Время отстоя	0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0
Содержание Нефтепродуктов, мг/л	62 123	0,92 9,3	0,72 3,82	0,54 6,8	0,41 1,65	0,85 3,63	0,6 1,0	0,72 7,4	0,61 1,91	0,85 1,74	0,51 1,52	0,81 7,6	0,6 1,76	0,72 2,2	0,6 1,4
Содержание мехпримесей, мг/л	3308 1979	31 61	27 34	14 6	7 6	10 12	6 9	19 6,5	8,2 6	16 8,4	7,2 8	16,4 8	6,5 6,0	12,2 7,6	6,0 5,8

Для очистки загрязненной нефтью земли широкое применение имеет технология DCR.

DCR – дисперсия в результате химической реакции – это метод, который позволяет связывать загрязненный материал и превращать его в стойкое к выщелачиванию твердое вещество с высокими геомеханическими характеристиками.

В наиболее частых случаях используют специально обработанную окись кальция в качестве главного реагента.

Порошковый гидрофобный материал, образуемый в результате обработки DCR, можно спрессовать, чтобы задать инертному наполнителю высокие геомеханические свойства. Можно достичь коэффициента проницаемости -

$$K_t = \text{от } 10^{-7} \text{ до } 10^{-11} \text{ м/сек,}$$

следовательно, материал непроницаем.

Испытания прессованного материала под нагрузкой показали высокую прочность на смятие (несущую способность) – от 300 до 900 кг/см<sup>2</sup>.

## **Основные выводы и рекомендации**

1. На основании собранного и исследованного материала воссоздана целостная историческая картина развития трубопроводного транспорта России. Установлено, что периоды становления трубопроводного транспорта достаточно точно соответствуют периодам гражданской истории страны. Впервые проведено историческое исследование применения химических реагентов и технологий для решения задач совершенствования трубопроводного транспорта нефти в России, СССР за период, равный 80 годам. По результатам исследований изданы учебные пособия «История развития трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов» и «История развития нефтегазовой промышленности», рекомендованные для студентов нефтегазовых ВУЗов.
2. Установлены предпосылки возникновения новых технологий с использованием химических реагентов, продукции нефтехимических и химических производств, в трубопроводном транспорте, а также выделены области применения химических реагентов в различные исторические периоды на конкретных нефтепроводах.
3. Представлена хронология развития химических реагентов и технологий для проведения подготовки нефти к транспорту. Выделены основные химические реагенты и технологии для обеспечения необходимой подготовки нефти перед закачкой ее в нефтепровод в соответствии с установленными нормами в различные исторические периоды.
4. Выявлены основные направления применения химических реагентов для транспорта высоковязких нефтей. Представлена хронология применения водных растворов ПАВ и депрессорных присадок для транспорта высоковязких нефтей. Показана необходимость тщательного подбора депрессорных присадок для конкретных нефтей.
5. Представлены периоды применения химических реагентов для предотвращения образования АСПО и удаления уже образовавшихся из внутренней полости трубопроводов. На основе проведенных исследований

выделены основные химические реагенты и технологии, которые могут применяться на магистральных нефтепроводах. Показана возможность отрицательного воздействия ингибиторов парафиноотложения при применении их в сочетании с химическими реагентами, используемыми для других целей.

6. Проведенный анализ использования химических реагентов для снижения гидравлического сопротивления при перекачке нефти за пятидесятилетний период показал, что применение полимерных присадок может увеличить производительность трубопровода до 70% и значительно сократить энергозатраты на транспортировку нефти.
7. На основании проведенных исследований по эффективности использования рекомендованы к практическому применению химические реагенты (Праестол 853) для выделения нефти из нефтешлама и (Зетаг-64, Зетаг-66) для очистки сточных вод на нефтеперекачивающих станциях. Использование химических реагентов при утилизации нефтешламов из прудов-шламонакопителей нефтеперекачивающих станций позволило вернуть в оборот более 9500 тонн нефтепродуктов за период 1993-1998 гг.
8. Составлена классификация химических реагентов и их композиций, применяемых в различные временные периоды для обеспечения эффективной работы трубопроводов на объектах подготовки и транспорта нефти.
9. Показана роль ученых, инженеров и техников, внесших значительный вклад в разработку и внедрение химических реагентов и технологий на различных этапах развития трубопроводного транспорта для решения задач повышения эффективности работы магистральных нефтепроводов.

Выражаю глубокую благодарность профессору Э.М. Мовсумзаде за советы и замечания, высказанные в процессе работы.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО  
В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ**

1. Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Мархасин В.И., Пешкин О.В., Щекотурова В.Я., Мастобаев Б.Н. Применение химических реагентов в области добычи и транспорта нефти. «Химия», М. – 1987, 144 с.
2. Шаммазов Б.Н., Мастобаев Б.Н. Очерки по истории нефтяной индустрии СССР. - Издательство УГНТУ. – Уфа. – 1999, 128 с.
3. Shammazov A., Mastobaev B., Kouba M. Die Entwicklung der Erdolindustrie in der Sowjetunion. Wien, 1997, 116 с.
4. Мастобаев Б.Н., Шаммазов А.М., Мовсумзаде Э.М. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти. – М., Химия. – 2002, 296 с.
5. Мастобаев Б.Н., Бахтизин Р.Н., Сощенко А.Е., Дмитриева Т.В. История развития трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – Уфа.- Фонд содействия научных исследований, 1999, 60 с.
6. Шаммазов А.М., Мастобаев Б.Н., Бахтизин Р.Н., Мовсумзаде Э.М. История развития нефтегазовой промышленности. – Уфа. – Фонд содействия научных исследований, 1999, 186 с.
7. Арменский Е.А., Мастобаев Б.Н. Определение коэффициента молекулярной диффузии при расчетах процесса отмывки нефтепроводов различными растворителями // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 1975. – № 11.- С.5-6.
8. Арменский Е.А., Мастобаев Б.Н. К вопросу отмывки пристенных парафино-смолистых отложений // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 1976. - № 3. – С. 5-7.
9. Мастобаев Б.Н., Хайбуллин Р.Я., Арменский Е.А. Влияние асфальто-смолистых веществ на процесс парафинизации трубопроводов // Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. – 1981. - № 8. – С. 9-11.
10. Галлямов А.К., Мастобаев Б.Н., Юкин А.Ф. Исследование влияния асфальто-смолистых веществ на интенсивность запарафинивания магистральных нефтепроводов // Нефтяное хозяйство. – 1983. - № 3.- С.42-43.

11. Мастобаев Б.Н., Хайбуллин Р.Д. Экспериментальное исследование влияния асфальто-смолистых веществ на процесс заполнения трубопроводов // Экспресс-информация «Нефтепромысловое дело и транспорт нефти». – 1985. - № 10. – С. 1-3.
12. Новоселов В.Ф., Мастобаев Б.Н. Применение высокомолекулярных добавок для повышения эффективности работы нефтепроводов // Доклад на симпозиуме по геохимическим и физико-химическим вопросам разведки и добычи нефти и газа. Том III. - 1988. - Сольнок (Венгрия). – С. 338-343.
13. Мастобаев Б.Н. Удаление парафино-смолистых отложений из труб с использованием растворителей // Тез. докл. Республ. конф. «Применение реагентов в процессах добычи нефти и газа и их получение на базе нефтескладского сырья», Уфа, 1989. – С. 43-44.
14. Пономарев А.И., Мастобаев Б.Н. Особенности применения химических реагентов для предотвращения и удаления АСПО при совместной добыче газоконденсатной смеси и эксплуатации нефтепроводов // Доклад на III симпозиуме по горной химии. – 1990 - Шиофок (Венгрия). – С. 51-56.
15. Мастобаев Б.Н., Новоселов В.Ф., Муфтахова В.Н. Применение растворителей для удаления нефтеотходов из прудов-шламонакопителей // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 1992. - № 9. - С. 14-17.
16. Шаммазов А.М., Мастобаев Б.Н., Локшин А.А. OLD oil removal out of the oil pools and ponds-sludge accumulators // 5<sup>th</sup> Symposium on Mining Chemistry Istambul. – 1995. – С. 341-351.
17. Шаммазов А.М., Мастобаев Б.Н., Локшин А.А. Исследование нефтепродуктов в прудах-шламонакопителях НПС и разработка методов их удаления // Известия ВУЗов «Нефть и газ», Баку. – 1996. - № 1-2. – С. 63-66.
18. Муфтахова В.Н., Мастобаев Б.Н. Удаление донных отложений из резервуаров с использованием растворителей // Межвузовский сборник «Нефть и газ». Вып. 1. – 1997. – Уфа. – С. 177-179.

19. Мовсумзаде И.М., Мастобаев Б.Н., Дюмаева И.В. Д.И. Менделеев – один из основателей нефтяного дела // Башкирский химический журнал. – 1997. – том 4. - № 1. – С. 87-88.
20. Шаммазов А.М., Мастобаев Б.Н., Мовсумзаде И.М. Не одной таблицей славен // Нефть России. – 1997. - № 10. – С. 56-57.
21. Шаммазов А.М., Мастобаев Б.Н., Мовсумзаде И.М. Не башней единой славен // Нефть России. – 1997. - № 3. – С. 55-56.
22. Мастобаев Б.Н., V. Rogovich, Бикметов Р.Ф., Ахметшин И.Ш. Технология очистки прудов-шламонакопителей в процессе эксплуатации // Доклад на научно-технической конференции «Проблемы нефтегазового комплекса России». – 1998. – С. 77.
23. Дмитриева Т.В., Мастобаев Б.Н. Применение химических реагентов в области транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов // В кн. «Проблемы нефтегазового комплекса в условиях становления рыночных отношений». Вып. 2. – Уфа. – 1999. – С. 219-228.
24. Бахтизин Р.Н., Мастобаев Б.Н., Дмитриева Т.В. История применения химических реагентов и их использование в подводных газо- и нефтепроводах // В кн. «Проблемы эксплуатации шельфовых месторождений». – Уфа. – 1999. – С. 3-14.
25. Мовсумзаде Э.М., Мастобаев Б.Н., Дмитриева Т.В. Первый опыт использования химических реагентов (ПАВ) для транспорта высоковязких и высокостывающих нефтей и нефтепродуктов // Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 1999. - № 12. – С.9-12.
26. Мастобаев Б.Н., Дмитриева Т.В. Применение химреагентов для совершенствования транспорта нефти и нефтепродуктов по трубопроводам // Башкирский химический журнал. – 1999. – т. 6. - № 4. – С.51-53.
27. Шаммазов А.М., Мастобаев Б.Н., Локшин А.А., Бахтизин Р.Н., Бикметов Р.Р. Разработка математических моделей и технологий по очистке прудов-шламонакопителей НПС // В сб. «Intellectual service for Oil and

- Gas industry». – Издательство УГНТУ и университета Мишкольца (Венгрия). – 2000. – С. 177-181.
28. Шаммазов А.М., Мастобаев Б.Н., Сощенко А.Е. Трубопроводный транспорт России (1860-1917) // Трубопроводный транспорт нефти. – 2000. - № 6. – С. 32-37.
29. Дмитриева Т.В., Мастобаев Б.Н., Мовсумзаде Э.М. Противотурбулентные присадки для снижения гидравлического сопротивления нефти // Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии. Материалы XIII Междунар. науч.-техн. конф. "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии" (Реактив-2000). Вып. 3. – Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л.Н. Толстого, 2000.- С. 114-121.
30. Т.В. Дмитриева, Б.Н. Мастобаев Использование присадок в трубопроводном транспорте нефти //Реактив-2000: Тез. докл. XIII Междунар. науч.-техн. конф. "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии". – Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л.Н. Толстого, 2000.- С. 282-283.
31. Дмитриева Т.В., Мастобаев Б.Н., Зорина С.Р. Химические реагенты для транспорта нефти // Реактив-2000: Тез. докл. XIII Междунар. науч.-техн. конф. "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии". – Тула: Изд-во Тул.гос. пед. ун-та им. Л.Н. Толстого, 2000.- С. 283-284.
32. Мастобаев Б.Н., Дмитриева Т.В., Мовсумзаде Э.М. Депрессорные присадки для трубопроводного транспорта высокопарафинистых нефтей и тяжелых нефтепродуктов // Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 2000.- № 5. – С. 16-20.
33. Бахтизин Р.Н., Мастобаев Б.Н., Бикметов Р.Ф., Локшин А.А. Снижение экологического риска эксплуатации открытых емкостей при транспорте и хранении нефти и нефтепродуктов // Башкирский экологический вестник. Спец. выпуск, № 1. – 2000. – «Экология». Уфа. – С. 48-50.



34. Мовсумзаде Э.М., Мастобаев Б.Н., Дмитриева Т.В., Зорина С.Р. Полимерные добавки для снижения сопротивления течению нефти и нефтепродуктов в трубопроводах // Производство и использование эластомеров. – 2000. - № 5. – С. 22-25.
35. Мовсумзаде Э.М., Мастобаев Б.Н., Зорина С.Р., Дмитриева Т.В. Некоторые химические препараты для подготовки нефти к переработке и транспорту // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. - № 12. – С. 38-43.
36. Мовсумзаде Э.М., Мастобаев Б.Н., Дмитриева Т.В., Зорина С.Р. Укращение строптивных факторов // Нефть России. – 2000. - № 8. – С. 61-63.
37. Мастобаев Б.Н., Дмитриева Т.В., Мовсумзаде Э.М. История создания и производства химреагентов для трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов // Нефтяное хозяйство. – 2000. - № 11. – С. 107-108.
38. Шаммазов А.М., Мастобаев Б.Н., Бахтизин Р.Н., Сощенко А.Е. Трубопроводный транспорт России (1917-1945) // Транспорт и хранение нефти. – 2000. - № 9. – С. 33-38.
39. Мовсумзаде Э.М., Мастобаев Б.Н., Дмитриева Т.В. Полиакриламид и его производные при транспортировке нефти и нефтепродуктов // Производство и использование эластомеров. – 2000. - № 2. – С.15-19.
40. Александров В.Н., Галканов В.А., Кириллов Ю.К., Мальцев С.Н., Мастобаев Б.Н., Бахтизин Р.Н., Локшин А.А. Совершенствование систем предотвращения накопления донных нефтяных отложений в резервуарах большой вместимости // Нефтяное хозяйство. – 2001. - № 2. – С. 70-74.
41. Шаммазов А.М., Мастобаев Б.Н., Бахтизин Р.Н., Сощенко А.Е. Трубопроводный транспорт России (1945-1991 гг.) // Транспорт и хранение нефти. – 2001. - № 2. – С. 42-48.
42. Мастобаев Б.Н., Мовсумзаде Э.М., Дмитриева Т.В. Применение химических реагентов для снижения интенсивности запарафинивания магистральных нефтепроводов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. - № 1. – С.30-34.

43. A.M. Shammazov, A.E. Soschenko, B.N. Mastobaev, R.N. Bakhtizin The Development of Oil Pipeline Transport in Russia // The 27<sup>th</sup> International Committee for the History of Technology (ICOHTEC). PRAHA, 2000. – С. 132.
44. B.N. Mastobaev, E.M. Movsumzade, T.V. Dmitrieva Chemicals for Oil and Oil Transportation // The 27<sup>th</sup> International Committee for the History of Technology (ICOHTEC). PRAHA, 2000. – С. 135.
45. Зорина С.Р., Мастобаев Б.Н. Использование деэмульгаторов при подготовке нефти к транспорту // Материалы II Международной научной конференции «История науки и техники-2001». – 2001. – С. 59.
46. Мастобаев Б.Н., Дмитриева Т.В., Нагаев Р.З. Развитие методов и средств очистки магистральных трубопроводов от грязепарафиновых отложений // Материалы II Международной научной конференции «История науки и техники-2001». – 2001. – С. 74-75.
47. Мастобаев Б.Н., Мовсумзаде Э.М., Дмитриева Т.В. Использование химических реагентов в трубопроводах // Материалы II Международной научной конференции «История науки и техники-2001». – 2001. – С. 75-76.
48. Bakhtizin R.N., Mastobaev B.N., Soschenko A.E. The development of technologies of the diagnostics and repair of main pipelines // The 29<sup>th</sup> International Committee for the History of Technology (ICOHTEC). GRANADA (SPAIN), 2002.
49. Mastobaev B.N., Shammazov A.M. The development of technologies of the pipeline transport of oil and oil products // The 29<sup>th</sup> International Committee for the History of Technology (ICOHTEC). GRANADA (SPAIN), 2002.
50. Зорина С.Р., Мастобаев Б.Н., Мовсумзаде Э.М., Дмитриева Т.В. Поверхностно-активные вещества при подготовке и транспорте нефти. // Химическая технология. - 2002. - № 4. – С.14-19.
51. Мастобаев Б.Н. Развитие химических методов в трубопроводном транспорте нефти // Материалы III Международной научной конференции «История науки и техники-2002», Уфа, 2002. – С. 71-72.