

The study of organoleptic, physico-chemical and structural indexes fractionation products of sunflower oil saturated type have been conducted. Their scope of application has been proposed.

Keywords: sunflower oil saturated type, fractional crystallization, fractionation products

УДК 664.3:547

А. П. МЕЛЬНИК, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»;
Д. О. ДЕГТЯРЬОВ, інженер, УкрНДІгаз, Харків

ЩОДО КІНЕТИКИ І ТЕРМОДИНАМІКИ ВЗАЄМОДІЇ ІНГІБОВАНОЇ СОЛЯНОЇ КИСЛОТИ ЗІ СТАЛЛЮ СВЕРДЛОВИННОГО ОБЛАДНАННЯ

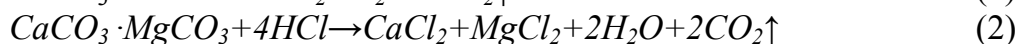
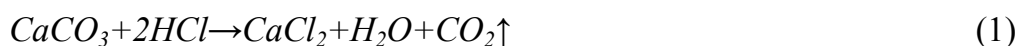
Розглянуто реакції взаємодії інгібованої соляної кислоти із сталлю насосно-компресорних труб (НКТ) марок Д, Е та Р 110. Розраховано кінетичні та термодинамічні параметри цих реакцій. Кінетичними дослідженнями показано, що сталь НКТ марки Д більш стійка при низьких температурах, а сталі марок Е та Р 110 при підвищених температурах.

Ключові слова: ентропія, ентальпія, інгібітор корозії, солянокислотний розчин.

Вступ. Під час розробки газових, газоконденсатних і нафтових родовищ, коли відбувається зменшення дебітів вуглеводневої сировини застосовують різні методи інтенсифікації, серед яких, одним з поширених методів, є солянокислотна обробка привибійних зон свердловин. Метод солянокислотної обробки свердловин оснований на здатності соляної кислоти розчиняти карбонатні породи – вапняки, доломіти, доломітизовані вапняки, з яких складаються продуктивні горизонти родовищ нафти та газу, або розчиняти вапнякові породоутворюючі мінерали, які входять до складу продуктивних кварцових пісковиків у формі розсіяних вкраплень або в формі матеріалу, який цементує кварцові пісковики [1].

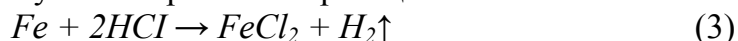
Соляна кислота, під час розчинення карбонатів, викликає глибокі зміни в породі привибійної зони та пласті. Ці зміни різні для порід, які відрізняються літологічними та колекторськими властивостями [1].

Відомо [2], що основні реакції, які визначають корисний ефект під час кислотних обробок свердловин є реакціями взаємодії карбонатних порід, вапняку та доломіту з соляною кислотою:



Хлористий кальцій та хлористий магній, які є продуктами взаємодії, внаслідок їх високої розчинності не випадають в осад із розчину повністю прореагованої соляної кислоти, а тому можуть виноситися з свердловини газорідним потоком.

Якщо реакції соляної кислоти з доломітом та вапняком складають хімічну сутність процесу обробки свердловин, то супутні реакції та побічні процеси, зокрема взаємодія НСІ з металом НКТ, експлуатаційних колон, шлейфів свердловин, газопереробного обладнання установок комплексної підготовки газу, ємностей для зберігання та перевезення зумовлює його корозійне руйнування в результаті протікання реакції:



Першопричиною корозії металів є їх термодинамічна нестійкість у різних середовищах, у даному випадку - в розчині соляної кислоти. Термодинаміка надає вичерпні дані щодо можливого самовільного протікання корозійного процесу при визначених умовах [3].

Отже, для розвитку теоретичних уявлень про процеси впливу солянокислотних

обробок, в тому числі під час гідророзривів пласта, на метал свердловинного обладнання потрібно знання кінетичних та термодинамічних параметрів відповідних реакцій, оскільки ці параметри можуть бути використані при прогнозуванні швидкості корозійних процесів. Для проведення кислотних обробок свердловин використовується інгібована, часто 13 % мас., соляна кислота, яка, в тій чи іншій мірі, зумовлює корозійне руйнування свердловинного обладнання.

Мета роботи. Оцінка кінетичних та термодинамічних параметрів реакції взаємодії сталі НКТ з товарною інгібованою соляною кислотою.

Методи досліджень. Взаємодію сталі НКТ марок Д, Е та Р 110 з 13 % мас. інгібованою соляною кислотою досліджено при температурах 303 К – 368 К. Швидкість корозії визначено масометричним методом [4] за стандартними зразками – свідками. Кінетичні дослідження проведено в термостатичній установці, де коловий рух рідини відбувався зі швидкістю 3 м/с, кількість паралельних зразків у дослідженні – 2, об'єм розчину соляної кислоти – 200 мл. В цих умовах поверхнева концентрація заліза складає $\approx 1,74 \cdot 10^{-7}$ г-моль по відношенню до 0,76 г-моль для 13 % мас. розчину HCl , це вказує на те, що реакцію розчинення сталі досліджено в умовах реакції псевдопершого порядку.

Виклад основного матеріалу досліджень. Для уточнення зміни швидкості корозії з часом було досліджено швидкість корозії сталі НКТ марки Д через вибрані проміжки часу впродовж 2 годин. Результати цих досліджень наведено у табл. 1.

Таблиця 1 - Швидкість корозії сталі НКТ марки Д у 13 % мас. водному розчині інгібованої соляної кислоти при температурі 333 К

Час, хв.	Швидкість корозії	
	г/(м ² ·год)	мм/рік
	V_c	V_{rc}
1	2	3
5	53,2	59,6
10	49,8	55,7
20	39,1	43,8
40	31,1	34,8
60	27,4	30,7
80	23,5	26,3
100	23,9	26,7
120	21,8	24,4

Як видно (табл. 1) швидкість корозії сталі НКТ марки Д через 5 хвилин складає ≈ 53 г/(м²·год), а вже через 60 хвилин зменшується майже у двічі і становить 27,4 г/(м²·год). Треба відмітити те, що в інтервалі 80 хв. – 120 хв. швидкість корозії майже не змінюється і знаходиться на рівні ≈ 22 г/(м²·год) – 24 г/(м²·год). Ці зміни добре видно на графіку залежності швидкості корозії від часу експозиції (рис 1).

Як видно (рис. 1) на початку дослідження взаємодії сталі з HCl швидкість корозії знижується за експоненціальним законом, досягаючи мінімуму через 80 хвилин. Після 80 хвилин, залежність має лінійний характер і швидкість корозії практично не змінюється з часом. Тобто, при тривалості реакції до 80 хвилин, розчинення сталі НКТ в інгібованій соляній кислоті можна розглядати як реакцію псевдо першого порядку.

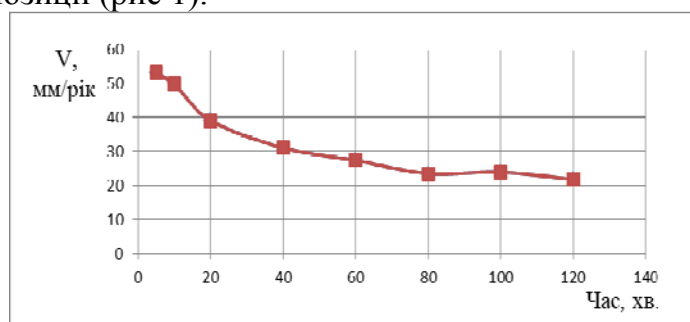


Рис. 1 – Залежність швидкості корозії V зразків сталі НКТ марки Д від часу експозиції при температурі 333 К

На основі експериментально визначених кінетичних залежностей [5] розчинення різних сталей при різних температурах розраховано константу швидкості реакції взаємодії соляної кислоти з залізом k за наступною формулою:

$$k = \frac{\ln(c_{HCl_0}) - \ln(c_{HCl_0} - 2c_{Fe^{2+}})}{\tau} \quad (4)$$

де $c_{Fe^{2+}}$ – концентрація іонів заліза в розчині через проміжок часу τ , г-моль; c_{HCl_0} – початкова концентрація інгібованої соляної кислоти, г-моль.

Визначені константи швидкості корозії сталі НКТ марки Д, Е та Р 110 в інгібованій соляній кислоті наведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Константи швидкості k реакції сталей НКТ марок Д, Е та Р 110 з соляною кислотою при різних температурах

Температура, К	Константа швидкості реакції $k \cdot 10^{-3}$, с $^{-1}$		
	Д	Е	Р 110
303	1,1	1,2	1,1
313	1,5	1,7	1,5
333	1,7	2,0	1,7
353	4,2	3,0	3,1
363	5,2	3,7	4,1
368	6,3	4,5	4,9

Як видно з табл. 2, при температурах 303 К – 313 К константа швидкості реакції для сталей НКТ марок Д та Р 110 нижча, ніж для сталі марки Е, що свідчить про меншу швидкість корозійного руйнування обладнання з цих сталей. При збільшенні температури - константа швидкості реакції для сталі НКТ марки Д зростає більш інтенсивно, ніж константа швидкості реакції для сталей НКТ марок Е та Р 110. При температурі 368 К стійкою до впливу інгібованої соляної кислоти виявляється сталь НКТ марки Е, дещо поступається їй сталь НКТ марки Р 110.

За величинами констант швидкостей реакції при різних температурах (табл. 2) визначено величину енергії активації (E_a) реакцій взаємодії сталі НКТ марок Д, Е та Р 110 з інгібованою соляною кислотою за залежністю:

$$\ln(k) = f(1/T). \quad (5)$$

Величини енергії активації, які визначено з експериментальних результатів залежності (5), в даному випадку, називають ефективною енергією активації процесу, оскільки вона для гетерогенних хімічних реакцій менше їх істинної енергії активації на величину теплоти адсорбції реагуючої речовини, тобто теплоти абсорбції соляної кислоти на поверхні сталі НКТ [5].

На основі енергії активації розраховані:

Ентальпія ΔH :

$$\Delta H = E_a - RT, \quad (6)$$

де R – універсальна газова стала, Дж/моль·К,

T – абсолютне значення температури, К;

ентропія ΔS :

$$\Delta S = 2,303 \cdot R \cdot (\lg A - \lg T - 10,75), \quad (7)$$

де A – ареніусівський множник;

вільна енергія процесу ΔG :

$$\Delta G = H - T\Delta S. \quad (8)$$

Результати розрахунків наведено в табл. 3.

Таблиця 3 – Термодинамічні параметри реакцій взаємодії сталей НКТ з інгібованою соляною кислотою

Марка сталі НКТ	E_a , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
Д	24,4	-78,4	-187,8	-15,9
Е	16,9	-85,9	-189,5	-22,3
Р 110	20,0	-82,7	-190,9	-20,0

Одержані результати (табл. 3) свідчать про те, що енергія активації (E_a) для реакції взаємодії сталі НКТ марки Е має нижче значення, а енергія активації для сталі НКТ марки Д - найвище. Це вказує на те, що під впливом змін температури більш стійкою при знаємо дії сталей НКТ з інгібованою НСІ є сталь марки Д.

Порівнюючи значення ентальпій ΔH процесу, можна говорити про те, що при однакових умовах сталь НКТ марки Е є більш стійкою.

Як видно з табл. 3 ентропія процесу ΔS збільшується в ряду сталей марки Д > сталь марки Е > сталь марки Р 110. З цього витікає, що в одних і тих же умовах швидше всього може руйнуватись сталь Р 110, а при змінах температури вона є більш стійкою.

Числові значення вільної енергії ΔG підтверджують самовільне протікання реакції.

Висновки

1. Показано, що швидкість корозії сталі НКТ марки Д у інгібованій 13 % мас. соляній кислоті при температурі 333 К зменшується за перші 80 хвилин реакції, а в інтервалі від 80 хв. до 120 хв. - лишається майже на одному рівні.

2. Згідно оцінки констант швидкості реакції взаємодії інгібованої соляної кислоти з різними сталями при температурах 303 К-368 К встановлено, що найменша константа швидкості розчинення заліза спостерігається для сталей НКТ марок Д та Р 110 при температурі 303 К та для сталі НКТ марки Е при 368 К.

3. На основі реакцій взаємодії різних сталей НКТ марок Д, Е та Р 110 з інгібованою соляною кислотою визначено енергію, ентропію та ентальпію активації. Показано, що реакція розчинення сталей НКТ характеризуються різними величинами теплових ефектів реакцій, що можливо пов'язано з присутністю різних домішок.

4. Визначена на основі експериментальних результатів від'ємна величина вільної енергії свідчить про самовільний перебіг досліджених реакцій розчинення заліза у соляній кислоті.

Список літератури: 1. *Амиян В. А.* Физико-химические методы повышения производительности скважин [Текст] / В. А. Амиян, В. С. Уголев // - М.: Недра, 1970. – 279с. 2. *Логонов Б. Г.* Руководство по кислотным обработкам скважин [Текст] / Б.Г. Логонов, Л. Г. Мальшев, Ш. С. Гарифуллин // – М.: Недра, 1966. – 222 с. 3. *Жук Н. П.* Курс теории коррозии и защиты металлов [Текст] / Н. П. Жук // – М.: Металлургия, 1976. – 472 с. 4. Ингибиторы кислотной коррозии. Методы испытаний защитной способности при кислотном травлении металлов: ГОСТ 9.505-86. - [Текст]. – М.: Госстандарт СССР, 1986. – 16 с. 5. *Шмид Р.* Неформальная кинетика [Текст] / Р. Шмид, В. Н. Сапунов // – М. Мир. – 1985. – 264 с.

Надійшла до редколегії 29.01.2014

УДК 664.3:547

Щодо кінетики і термодинаміки взаємодії інгібованої соляної кислоти зі сталлю свердловинного обладнання/ Мельник А. П., Дегтярьов // Вісник НТУ «ХП». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХП», – 2014. - № 7 (1050). – С.176-188. – Бібліогр.:5 назв. ISSN 2079-5459

Рассмотрено реакции взаимодействия ингибированной соляной кислоты со сталью насосно-компрессорных труб (НКТ) марок Д, Е и Р 110. Рассчитано кинетические и термодинамические параметры этих реакций. Кинетическими исследованиями показано, что сталь НКТ марки Д более стойкая при низких температурах, а стали марок Е и Р 110 - при высоких температурах.

Ключевые слова: энтропия, энтальпия, ингибитор коррозии, солянокислотный раствор.

On the kinetics and thermodynamics of hydrochloric acid to inhibit interaction with steel equipment well/ A. P. Melnik, D. O. Degtyarev//Bulletin of NTU “KhPI”. Series: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2014.-№ 7 (1050).- P.176-180. Bibliogr.:5 . ISSN 2079-5459

Examined the reaction of inhibited hydrochloric acid with steel pump compressor pipes (PCP) grades D, E, and P 110. Calculated kinetic and thermodynamic parameters of these reactions. Kinetic studies have shown that the steel pump compressor pipes mark D is more resistant at low temperatures, and E and P 110 at high temperatures.

Keywords: entropy, enthalpy, corrosion inhibitor, hydrochloric acid solution solution.