РАЗДЕЛ I. ХИМИЯ

Айдуганов Д.¹, Балкаев Д.², Варфоломеев М.², Емельянов Д.²**Влияние нефти, пластовой воды и соляной кислоты на физико-химические свойства полимерных материалов трубопроводов высокого давления**¹Инженерно-производственный центр (ЕПК)
(Россия, Бугульма)²Казанский федеральный университет
(Россия, Казань)

doi: 10.18411/sr-10-10-2020-01

idsp: sciencerussia-10-10-2020-01

Аннотация

Целью работы является проведение сравнительного анализа устойчивости двух типов полимерных материалов к воздействию пластовой воды и соляной кислоты на основе анализа механических свойств, термостойкости и морфологии поверхности. Для решения этой задачи были использованы современные физико-химические методы: термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, микроскопия, элементный анализ, электромеханическая универсальная испытательная машина, экстензометр, дилатометр, динамический механический анализатор. Моделирование воздействия воды при повышенных температурах и давлениях на образцы полимерного покрытия проводились в автоклаве-реакторе, изучение влияния кислоты проводилось в стеклянном стакане, а температурное воздействие в специальной температурной камере и в криостате. На основе проведенных работ были получены результаты, которые показывают сходства и различия в поведении изученных образцов полимеров. Исследовано изменение динамического модуля упругости и коэффициента линейного термического расширения с увеличением температуры. В целом показано, что полимер РЕ-РТ обладает лучшими характеристиками, чем полимер РЕ. Однако оба они устойчивы к воздействию пластовой воды и соляной кислоты и могут защитить от коррозии внутреннюю поверхность трубопроводов.

1. Введение

Транспортировка закачаных жидкостей, извлеченных продуктов и пластовых флюидов является важной частью процессов эксплуатации. Трубопроводы, используемые для этих процессов, несут ответственность за долговечность и стабильность транспортных процессов. В наши дни в современных трубопроводах все чаще используются полимерные материалы [1]. Они позволяют решить ряд эксплуатационных задач, в том числе обеспечить надежность трубопроводов. Наиболее распространенными полимерами, используемыми сегодня в нефтяной промышленности для трубопроводов, являются полимеры на основе полиэтилена. Этот полимер обладает необходимой прочностью и гибкостью для изготовления трубопроводов. Тем не менее, он имеет определенные ограничения по термостабильности, поэтому разрабатываются новые сорта полиэтилена, которые решают эту проблему [3]. Помимо температуры, компоненты транспортируемой жидкости могут влиять на свойства полимера во время работы. К ним относятся нефть, химикаты, пластовая вода и кислоты. В пластовой воде содержится большое количество солей, которые могут адсорбироваться на поверхности полимерного покрытия и влиять на его свойства [4]. В свою очередь, кислоты, среди которых чаще всего используется соляная кислота, также могут влиять на полимерные материалы. В связи с этим, чтобы обеспечить стабильность полимерного материала при транспортировке извлеченных или закачиваемых продуктов, необходимо изучить

влияние пластовой воды и кислоты на ее физико-химические свойства. Это было целью нашей работы. Мы изучили влияние пластовой воды и соляной кислоты при длительном воздействии при повышенной температуре на образцы двух полимерных материалов. Два образца полиэтилена с разной молекулярной массой были выбраны в качестве полимерных материалов. После воздействия пластовой воды и соляной кислоты были изучены механические свойства полимеров, их термическая стабильность и морфология поверхности.

На основании этих исследований были сделаны выводы о применимости полимерных материалов на основе полиэтилена при транспортировке пластовой воды и соляной кислоты.

2. Материалы

Объектами исследования являются образцы полимерных материалов на основе двух типов полиэтилена PE и PE-RT до и после воздействия.

3. Экспериментальная часть

Эксперименты по воздействию пластовой воды на образцы полимерного покрытия высоконапорных труб проводились на реакторе периодического действия из нержавеющей стали (4575/76 HP / HTReactor).

При подготовке полимерного материала для испытаний на лабораторном пневматическом прессе NoselabATS вырубались образцы по стандартным формам.

В ходе первых двух экспериментов в реактор помещались образцы полимерных покрытий в количестве 5 штук. После этого в реактор заливали пластовую воду таким образом, чтобы все образцы были полностью погружены в жидкость. Далее для создания давления в систему подавался инертный газ азот. Эксперименты проводились при 25 МПа и температуре 40 °С. Время каждого эксперимента составляло 240 часов.

Воздействие кислотой на исследуемые полимерные покрытия проводили в стеклянном стакане в вытяжном шкафу. В качестве кислоты использовался 10 % водный раствор соляной кислоты. Эксперименты проводили при температуре 50 °С в течение 24 часов.

Механические испытания

Определение предела текучести при растяжении и относительного удлинения при пределе текучести проводилось в соответствии со стандартом ASTM D 638 на универсальной испытательной машине со специализированной оснасткой на растяжение, измерения продольной деформации проводилось при помощи экстензометра. Каждая серия испытаний проводилась на 5 образцах, для испытания использовались образцы в форме гантели соответствующие требованиям ASTM D 638.

Результаты испытаний на растяжение:

По результатам измерений были построены графики зависимости напряжения от деформации образцов, показанные на рисунках 1, 2.

Обсуждение результатов испытаний на растяжение:

Испытания показали хорошую сходимость результатов и нормальный характер пластической деформации образцов. По результатам испытаний на растяжение у образцов полимерных труб без воздействия и после различных методов воздействия, включая пластовую воду и кислоту, наблюдается следующее:

- физико-механические характеристики при растяжении образцов PE и PE-RT совпадают;
- воздействие различных агрессивных сред (пластовой воды, 10% водного раствора HCl, циклического изменения температур) влияют на физ.-механические характеристики незначительно (ухудшение от 1% до 11%).

Измерение коэффициентов линейного термического расширения полимерного материала:

Дилатометр DIL 802 обеспечивает дифференциальное измерение разницы между образцом и эталонным образцом, конструкция вычтает влияние расширения

измерительной системы при измерении образца. Измерения осуществляются встроенным датчиком LVDT, соединенным с образцом с помощью толкателя, который перемещается вместе с расширением измеряемого образца. Также имеется второй толкатель в контакте с эталонным образцом. Трубка двигается в ответ на тепловое расширение системы и исключает необходимость коррекционного и калибровочного испытания. Каждая серия испытаний проводилась на 3 образцах, для испытания использовались образцы в форме бруска размером 25x4x4 мм.

Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) определяли на горизонтальном dilatометре DIL 802 (TA Instruments). Эксперименты проводились в интервале температур от 30 до 100 °C со скоростью нагрева 3 К / мин.

Результаты измерений КЛТР:

Согласно результатам измерений, графики зависимости КЛТР от температуры в измеренном диапазоне 30-100 °C, приведены на рисунках 3, 4.

Рис. 1. Графики зависимости напряжения от деформации при растяжении образцов РЕ: (а) без воздействия, (б) после воздействия пластовой воды в течение 240 часов при 25 МПа и 40 °C, (в) после воздействия 10% водного раствора HCl при 50 °C в течение 24 часов.

Рис. 2. Графики зависимости напряжения от деформации при растяжении образцов РЕ-РТ: (а) без воздействия, (б) после воздействия пластовой воды в течение 240 часов при 25 МПа и 40 °C, (в) после воздействия 10% водной HCl раствор при 50 °C в течение 24 часов.

Рис. 3. Графики зависимости коэффициента линейного термического расширения от температуры для образцов РЕ: (а) без воздействия, (б) после воздействия пластовой воды в течение 240 часов при 25 МПа и 40 °С, (в) после воздействия 10% водного раствора Раствор HCl при 50 °С в течение 24 часов.

Рис. 4. Графики зависимости коэффициента линейного термического расширения от температуры для образцов РЕ-РТ: (а) без воздействия, (б) после воздействия пластовой воды в течение 240 часов при 25 МПа и 40 °С, (с) после воздействия 10 % водный раствор HCl при 50 °С в течение 24 часов.

Обсуждение результатов измерения коэффициента линейного термического расширения:

По результатам измерений коэффициента линейного термического расширения у образцов полимерных труб без воздействия и после различных способов воздействия агрессивных сред наблюдается:

- значения КЛТР в диапазоне температур от 30 до 100 °С для образца PE–300 $\cdot 10^{-6}$ (K⁻¹), для образца PE–RT–192 $\cdot 10^{-6}$ (K⁻¹);
- после воздействия различных агрессивных сред (пластовой воды, 10% водного раствора HCl, циклического изменения температур) значения КЛТР для образца PE увеличивается на 16,7–17,6%, а для PE-RT эти изменения незначительны.

Проведение экспериментов по изучению полимеров до и после воздействия методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК):

Эксперименты проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch GmbH). Эксперименты проводились в динамической азотной среде. Циклический нагрев в атмосферных условиях (1 атм) в алюминиевых тиглях с проколотой крышкой до 180 °С со скоростью 10 К / мин в атмосфере азота и последующее охлаждение до 80 °С со скоростью 10 К / мин с последующей изотермой 10 минут - тройной цикл, расход продувочного газа 30 мл / мин (защита духового шкафа потоком азота 45 мл / мин). Масса образцов составляла от 10 до 11 мг.

Обсуждение результатов испытаний ДСК для полимера PE-RT:

Показано, что параметры процесса плавления полимера PE-RT (рис. 5,6), а именно температура и тепловой эффект, практически совпадают с аналогичными параметрами для полимера PE. Процесс также протекает в одну стадию без разложения вещества. Было обнаружено, что воздействие пластовой водой и раствором соляной кислоты не оказывает заметного влияния на параметры плавления полимера.

Изучение морфологии поверхности полимерного материала (растрескивание, появление дефектов):

Измерения морфологии поверхности полимерного материала проводились на автоэмиссионном высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss) (рис. 112). Для проведения экспериментов проводилась пробоподготовка. Для этого предварительно зафиксированные на держатель образцы полимерного покрытия помещались в камеру вакуумной установки Quorum Q 150T ES. Нанесение проводящего слоя проводилось методом катодного распыления сплава Au/Pd в соотношении 80/20. Толщина нанесенного слоя составляет 15 нм. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что пластовая вода и кислота не оказывают существенного влияния на поверхность полимеров. Полимер PE-RT имеет более гладкую поверхность, чем PE.

Рис. 5. Кривые ДСК для ПЭ трубы: без воздействия, после воздействия пластовой воды в течение 240 часов при 25 МПа и 40 °С, после воздействия 10% водного раствора HCl при 50 °С в течение 24 часов.

Рис. 6. Кривые ДСК для трубы PE-RT: без воздействия, после воздействия пластовой воды в течение 240 часов при 25 МПа и 40 °С, после воздействия 10% водного раствора HCl при 50 °С в течение 24 часов ,

Рис. 7. Изображения поверхности полимерного покрытия PE (слева) и PE-RT (справа) при разных разрешениях: а) разрешение 200 и 100 мкм; б) 10 мкм оба полимера; в) 2 микрона оба полимера.

4. Выводы

В данной работе изучено влияние пластовой воды и соляной кислоты на образцы полимерных покрытий труб высокого давления. Воздействие производилось в течение 10 дней при повышенной температуре и давлении. Полученные механические свойства полимеров после выдержки изменяются не более чем на 11%. Также коэффициент теплового расширения существенно не изменился. Исследования ДСК показывают, что термостабильность полимерных материалов осталась прежней, даже в некоторых случаях она стала немного лучше после воздействия. Пластовая вода и соляная кислота также не влияли на морфологию поверхности полимерных покрытий. Все эти результаты подтвердили, что изученные полимерные материалы могут использоваться в

трубах высокого давления для транспортировки агрессивных сред, таких как пластовая вода или соляная кислота и защищает металл от коррозии.

1. Аль-Шеррави М., Эдаан Э., Аль-Румайти А., Сотник Л., Ляшенко В. Особенности пластмасс в современном строительстве. Международный журнал строительства и технологий, 9, с. 975–984. (2018)
2. Lucas, E. F. ; Mansur, C.R.E. ; Spinelli, L. ; Queirós, Y. G. C. ; Чистое приложение Chem., 81, стр. 473 (2009)
3. Шрам Д., РЕ-RT: новый класс полиэтилена для промышленных труб. Материалы международной конференции по морской механике и арктической инженерии - ОМАЕ. (2006)
4. р.э. Чепмен, глава 8: Природа нефтяных пластов, достижения в области нефтяных наук, Elsevier, 16, с. 155-178, (1983)

Колесников А.В., Агеенко Е.И.

Электровосстановление цинка в отсутствии вклада миграционной составляющей электролиза

*ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»
(Россия, Челябинск)*

doi: 10.18411/sr-10-10-2020-02

idsp: sciencerussia-10-10-2020-02

Аннотация

В данной работе была поставлена задача практического исключения вклада миграционной составляющей за счет следующих факторов: проведения электролиза в фоновом растворе сульфата натрия; организации перемешивания электролита (центробежный критерий Рейнольдса R_c составлял 1500); выполнения расчетов плотностей тока в начальный момент протекания электролиза; снятие поляризационных кривых при увеличенной с 20 до 100 мВ/с скорости развертки потенциала. Данный подход позволил в большей степени раскрыть механизм влияния добавок ПАВ на стадию разряда цинка на электроде, что являлось целью нашей работы.

Ключевые слова: цинк, плотность тока, потенциал, поляризация, ток обмена, флокулянты, лигносульфонат, сульфат натрия.

Abstract

In this work, the task was set to reduce the contribution of the migration component due to the following factors: electrolysis in a background solution of sodium sulfate; organization of electrolyte mixing (centrifugal Reynolds criterion R_c was 1500); performing current density calculations at the initial moment of electrolysis flow; acquisition of polarization curves at a potential sweep speed increased from 20 to 100 mV/s. This approach allowed to reveal to a greater extent the mechanism of influence of surfactant additives on the stage of zinc discharge on the electrode, which was the goal of our work.

Keywords: zinc, current density, potential, polarization, exchange current, flocculants, lignosulfonate, sodium sulfate.

Как известно на процесс катодного восстановления цинка оказывают влияние различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), присутствующие в растворах гидрометаллургического производства [1]. К ПАВ относятся пенообразователи, используемые при электролизе цинка, коагулянты (флокулянты), которые добавляют в