

## Антикоррозионное покрытие для трубопроводов малых диаметров

*Л.Н. Шкаранута, Л.Л. Митрохина, И.П. Морозова*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573–25–52*

На базе оригинального адгезива предложено антикоррозионное двухслойное полиолефиновое покрытие, не требующее высокой степени подготовки поверхности трубы и праймера. Разработаны процессы получения клея-расплава и нанесения покрытия методом кольцевой соэкструзии. Показана высокая эффективность покрытия.

Использование в течение многих десятилетий малоэффективных материалов для антикоррозионной защиты труб малых диаметров привело сети коммунальных трубопроводов в крайне сложное положение. Так, по результатам обследований [1], проведенных "Укргаз" совместно с Институтом проблем прочности НАН Украины, большинство трубопроводов газовых сетей Киева, заизолированных нефтебитумными и ленточными покрытиями, находятся в неудовлетворительном состоянии.

Назрел пересмотр путей антикоррозионной изоляции труб малых диаметров. По нашему мнению, актуален переход к экструдированным многослойным (праймер–адгезив–защитный слой) полиолефиновым покрытиям [2–4]. Они выгодно отличаются высокими эксплуатационными характеристиками, однако процесс их нанесения требует тщательной, многостадийной подготовки поверхности трубы, что обуславливает высокую стоимость изоляционного покрытия и исключает возможность его нанесения в базовых условиях. Прогресс, оптимизация отношения цена–качество при изоляции труб малых диаметров может быть достигнут за счет создания адгезива (клея-расплава), обеспечивающего нормативные показатели покрытия при его нанесении на очищенную в базовых условиях до степени St 2 [5] поверхность трубы без использования праймера.

Целью исследования была разработка двухслойного покрытия, наносимого способом кольцевой соэкструзии клея-расплава и композиции свето-, термостабилизированного полиэтилена на очищенную и разогретую поверхность трубы.

В качестве основы клея-расплава использовали сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) с 12–14%-м содержанием винилацетатных (ВА) групп, обладающий хорошими технологическими, адгезионными и диэлектрическими свойствами. С целью повышения клейкости, растекаемости и стабильности адгезионных свойств в условиях повышенной влажности был введен СЭВА с 28%-м содержанием ВА-групп и компоненты (смолы, модифицированные полимеры, пласти-

фикаторы и наполнители), содержащие адсорбционно-активные функциональные группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ . Для придания композиции эластичности и высокой механической прочности в широком температурном интервале эксплуатации покрытия (от  $-20$  до  $+60$  °С) в клей-расплава был введен эластомер. Помимо хорошей совместимости с СЭВА, высоких адгезионных и диэлектрических свойств он способствует снижению остаточных напряжений, как правило, возникающих не только в результате термической усадки покрытия при его отверждении, а и в процессе его эксплуатации [6].

Используя лабораторный шнековый экструдер для гомогенизации смесей, был оптимизирован состав композиции клея-расплава. Критериями оптимальности служили адгезионная прочность покрытия к стальным образцам (Ст. 3, степень очистки St 2), измеренная через 72 и 1000 ч после пребывания в воде, а также величина площади катодного отслаивания. Удалось достичь значений адгезии  $A$ , равных 6–8 кН/м. После выдержки в воде (20 °С, 1000 ч) адгезия снизилась до значений 4,5–5,0 кН/м, величина площади отслаивания покрытия при катодной поляризации при 20 °С составила  $(4,5-5,0) \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Следует отметить высокую скорость достижения равновесных значений адгезии. Так, сразу после охлаждения покрытия до 20 °С его адгезия к стальной поверхности достигла 1,5–2,0 кН/м.

Клей-расплава получали на линии грануляции ЛПП-60 с предварительной подготовкой и модификацией его компонентов. Ключевой стадией процесса явилась гомогенизация смеси ингредиентов в дисковом экструдере. Попытка перенесения опыта получения клея-расплава в шнековом экструдере была неудачной, так как процесс отличался крайней неустойчивостью и неуправляемостью, имел место перегрев и, как следствие, – обильное газовыделение и деструкция материала.

Рассматривая слой перерабатываемого материала в зазоре (полый цилиндр, ограниченный радиусами  $R_0$ ,  $r_0$  и образующей  $h$ ) дискового экструдера как непрерывно деформируемую однородную массу со степенью

неньютоновского поведения  $n$ , энергией активации  $E$  и предэкспоненциальным множителем  $m_0$ , было предложено соотношение для оценки мощности  $W$ , выделяемой при получении клея-расплава. При этом исходили из очевидных соотношений:

$$W = \omega M;$$

$$dM = r dF; dF = m(\dot{\gamma})^n dS; dS = 2\pi r dr;$$

$$M = \int_{r_0}^{R_0} \frac{2\pi\omega^n m}{h^n} r^{(2+n)} dr.$$

После преобразований получили:

$$W = \frac{2\pi\omega^{n+1} m}{(3+n)h^n} (R_0^{3+n} - r_0^{3+n}), \quad (1)$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения диска, рад/с;

$M$  – момент силы  $F$ , Н·м;  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига, с<sup>-1</sup>.

Из рис. 1, на котором приведены линии равных тепловыделений ( $n = 0,308$ ,  $m_0 = 0,22 \text{ Па}\cdot\text{с}^{0,308}$ ,  $E = 36 \text{ кДж/моль}$  [7];  $t = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $R_0 = 0,093 \text{ м}$ ;  $r_0 = 0,0175 \text{ м}$ ), рассчитанных по соотношению (1), следует, что имеет место существенное различие чувствительности тепловыделения к величинам  $\omega$  и  $h$ . Особенно велико значение параметрической чувствительности  $dW/dh$  при  $0 < h \leq 0,002 \text{ м}$  – практически незначимое изменение зазора приводит к радикальному изменению тепловыделения. Этим можно объяснить отмеченную выше неустойчивость процесса. В целом процесс наиболее чувствителен к изменению величины зазора  $|dW/dh| = 1,42(\omega/h)^{1,308}$ , менее – к угловой скорости вращения диска  $dW/d\omega = 6,02(\omega/h)^{0,308}$ . Установлено, что область  $12 \leq \omega \leq 20 \text{ рад/с}$ ,  $0,003 \leq h \leq 0,009 \text{ м}$  является наиболее благоприятной для реализации процесса гомогенизации в дисковом экструдере. Рациональными условиями получения клея-расплава является междискковый зазор –  $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $\omega = 13,2 \text{ рад/с}$ , температура корпуса экструдера  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура расплава на выходе из экструдера  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура материала в фильере  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , расход  $25 \text{ кг/ч}$ .

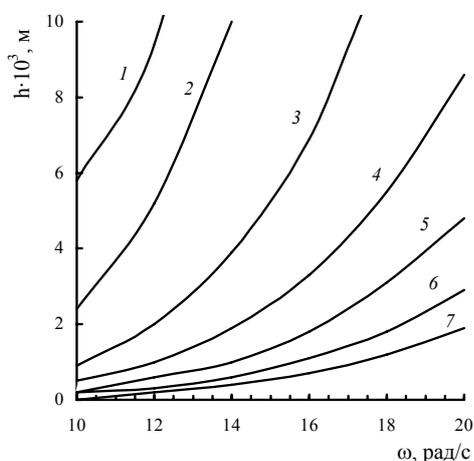


Рис. 1. Линии равных тепловыделений: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 800, 4 – 1000, 5 – 1200, 6 – 1400, 7 – 1600 Вт

Таблица 1. Зависимость потребляемых тока и мощности от величины междисккового зазора

Параметр	Междискковый зазор $h \cdot 10^3, \text{ м}$			
	2,50	5,00	6,67	7,50
$I_{\text{х.х.}}$ , А	5,75	5,75	5,75	5,75
$I_{\text{р.п.}}$ , А	10,85	8,50	8,25	7,75
$W_3$ , Вт	2726	1470	1336	1070
$W_{\text{расч.}}$ , Вт	1437	1161	1062	1024

Состоятельность предложенного соотношения (1) была оценена сравнением расчетного значения ( $W_{\text{расч}}$ ) выделившейся и экспериментально найденной мощности ( $W_3$ ). Полагая, что вся потребляемая мощность расходуется на деформацию и транспорт материала, получили

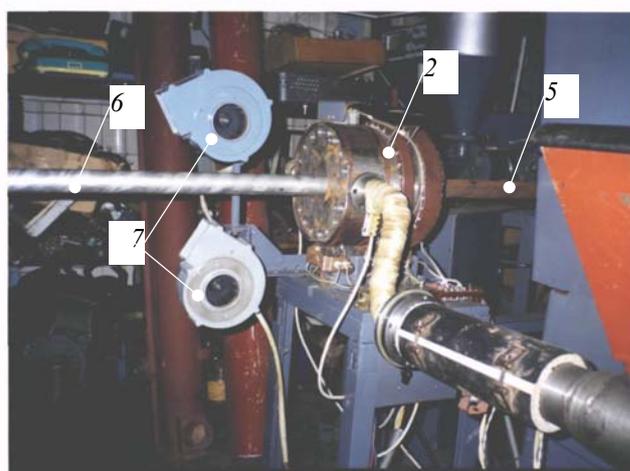
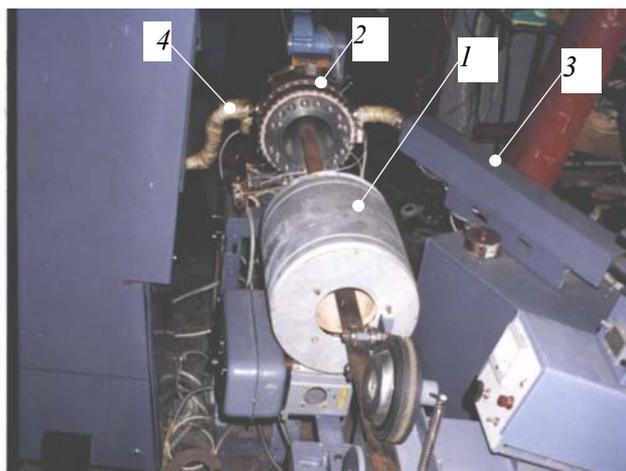
$$W_3 = 3(I_{\text{рп}} - I_{\text{хх}})V \cos \varphi,$$

где  $I_{\text{рп}}$  – ток, потребляемый в ходе переработки, А;  $I_{\text{хх}}$  – ток, потребляемый в режиме холостого хода, А;  $V$  – фазовое напряжение,  $V = 220 \text{ В}$ ;  $\cos \varphi$  – реактивные потери,  $\cos \varphi = 0,81$ .

В табл.1 приведены результаты эксперимента при  $\omega = 19,7 \text{ рад/с}$  и различных значениях междисккового зазора. Из табл. 1 следует, что, несмотря на пренебрежение рядом факторов, соотношение (1) дает достаточно удовлетворительный (погрешность  $\sim 20 \%$ ) прогноз при достаточно "больших" зазорах ( $h \geq 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ).

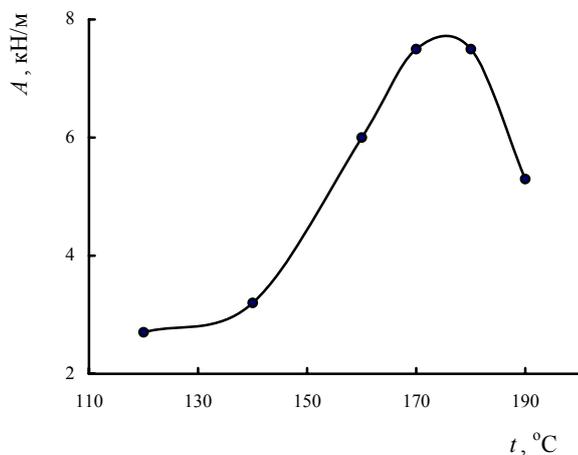
Для отработки технологии нанесения двухслойного экструдированного покрытия и оценки его свойств была использована установка, общий вид которой представлен на рис. 2. Труба, очищенная до степени St 2, по рольгангам подавалась в индукционную печь 1, температура которой контролировалась термодатчиками. Скорость движения трубы подбиралась таким образом, чтобы за время пребывания трубы в печи 1 она нагревалась до заданной температуры. После этого труба поступала в соэкструзионную головку 2, соединенную обогреваемыми продуктопроводами с экструдерами 3 (полиэтилен) и 4 (клей-расплав). Для обеспечения надежного контакта покрытия с поверхностью изолируемой трубы пространство зоны нанесения покрытия вакуумировали. По окончании процесса изоляции готовая труба б с покрытием охлаждалась вентиляторами 7.

Температуру экструзии материалов определяли с учетом термостойкости составляющих их компонентов и композиций в целом. Хотя активная термодеструкция клея-расплава начинается при  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  [8], верхний температурный предел работоспособности данной композиции был ограничен значением  $(160 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ , так как при большей температуре начинает заметно ухудшаться его механическая прочность. Оправдана экструзия композиции полиэтилена при  $(190 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ . Найдено (рис. 3), что наибольшая адгезионная прочность  $A$  покрытия наблюдается при температуре тела трубы  $(170 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Установка по нанесению двухслойного экструдированного покрытия методом кольцевой соэкструзии: 1 – индукционная печь, 2 – соэкструзионная головка, 3 – экструдер подачи композиции полиэтилена, 4 – экструдер подачи клея-расплава, 5 – исходная труба, 6 – заизолированная труба, 7 – вентиляторы

Экспериментально установлено, что адгезионная прочность покрытия (рис. 4, 1) достигает значения 1,5 кН/м практически мгновенно, а максимального значения 7,0–7,5 кН/м – через 50–70 ч и остается достаточно стабильной на протяжении всего времени экспозиции. Это свидетельствует об образовании устойчивых адгезионных связей. Изменение адгезионной прочности при экспозиции покрытия в воде (2) может быть объяснено наличием связей различной прочности. Так, в течение 50–150 ч разрушаются наиболее слабые, а дальнейшая стабилизация адгезии свидетельствует о превалировании связей, которые образовались в результате хемосорбции активных групп на окисленной поверхности металла. Когезионный характер отрыва покрытия по клею-расплаву (90 %), подтверждающий химическую природу связей в системе клей–сталь.



**Рис. 3.** Зависимость адгезионной прочности покрытия от температуры тела трубы

В табл. 2 приведены результаты исследования свойств предложенного экструдированного покрытия. Как видно из табл. 2, покрытие на основе разработанного клея-расплава имеет диэлектрические и механические показатели на уровне требований ГОСТ 9.602.89 [9], а адгезионные показатели – существенно выше.

Проведенные исследования позволили разработать нормативно-технологическую документацию на клей-расплавы и на двухслойное экструдированное покрытие – технические условия [10], технологический регламент на производство клея-расплава и технологическую инструкцию по нанесению покрытия.

**Таблица 2. Физико-механические и защитные свойства двухслойного экструдированного покрытия**

Показатель	Значение показателя	
	Эксперимент	ГОСТ [9]
Толщина покрытия, м, не менее	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Адгезия покрытия к стали методом отслаивания при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , кН/м	7,5	3,5
Адгезия покрытия к стали при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ после пребывания образцов в воде в течение 1000 ч, кН/м	5,0	Не реглам.
Прочность при ударе при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , Дж	12,5	12,5
Диэлектрическая сплошность. Отсутствие пробоя при испытательном электрическом напряжении, В/м толщины покрытия	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$
Площадь отслаивания покрытия при поляризации, $\text{м}^2$ , при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	Не реглам.

*Примечание.* Не реглам. – не регламентировано.

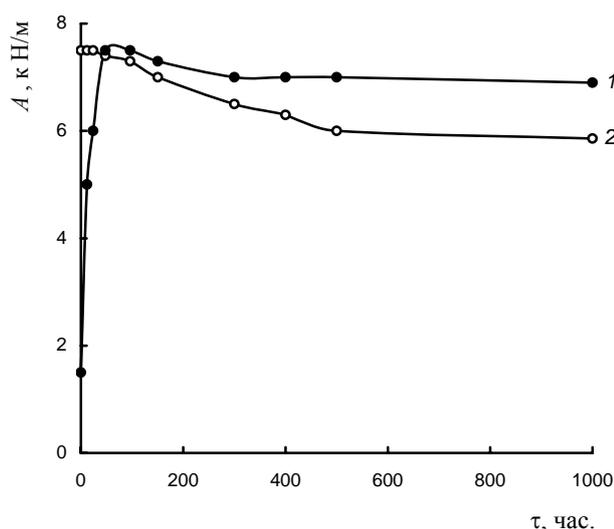


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности покрытия от времени экспозиции на воздухе (кривая 1) и в воде (кривая 2) при 20 °С

Использование предложенного покрытия позволит существенно снизить стоимость изоляции и выйти на качественно новый уровень антикоррозионной защиты труб малых диаметров.

1. Середницький Я.А., Ніронович І.О., *Нафт. і газ. пром-сть*, 1995, (1), 33.

2. Материалы фирмы "Sumitomo Corporation" (Япония), *Изоляционные материалы и покрытия для нефтепроводов и резервуаров*, Москва, ТОО "Журнал ЛКМ", 1998, 123.

3. Низьев С., Семенченко В, *Нефтегазовая Вертикаль*, 2002, (8), 18.

4. ТУ У 322-8-36-96, *Трубы стальные электросварные прямошовные диаметром 920 1020 мм с наружным полиэтиленовым антикоррозионным покрытием*.

5. *Международный стандарт ISO 8501-1:1988*, Подготовка стальной основы перед нанесением красок и подобных покрытий. Доп. 1994 (Р).

6. Фрейдин А.С., *Прочность и долговечность клеевых соединений*, Москва, Химия, 1981.

7. Шкарапута Л.Н., Митрохина Л.Л., Морозова И.П. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2003, (11), 42.

8. Алимova О.В., Шкарапута Л.Н., Митрохина Л.Л. и др., *Там же*, 2003, (12), 36.

9. ГОСТ 9.602-89. *Сооружения подземные*, Общие требования к защите от коррозии.

10. ТУ У 25.2-03563790-111-2003, *Ізоляційне покриття для захисту від корозії підземних трубопроводів малих діаметрів*.

Поступила в редакцию 21.03.2005 г.

## Антикорозійне покриття для трубопроводів малих діаметрів

Л.М. Шкарапута Л.Л. Митрохіна, І.П. Морозова

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52

На базі оригінального адгезиву запропоновано антикорозійне двошарове поліолефінове покриття, що не потребує високого ступеня підготовки поверхні труби і праймеру. Розроблено процеси отримання клею-розплаву і нанесення покриття методом кільцевої співекструзії. Показано високу ефективність покриття.

## Antitrust coat for pipe lines of small diameters

L.M. Shkaraputa, L.L. Mitrokhina, I.P. Morozova

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine, 1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094 Ukraine, Fax: (044) 573-25-52

On the basis of original adhesive the antitrust two-layer polyolefin coating not requiring thorough tube surface as well as primer pretreatment has been proposed. The processes of obtaining of glue-melt and coating by ring-type co-extrusion method have been developed. Coating high efficiency has been proved.