

УДК 621.45.038.7

doi: 10.34987/vestnik.sibpsa.2021.20.1.010

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЗАЩИТНЫХ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ АВАРИЙ

### Часть 2. Исследование влияния добавок оксида никеля на удельную электропроводность модельного расплава и прочность сцепления грунтовой эмали со сталью

*Добрынина Н.Ю.<sup>1</sup>, к.х.н.; Ватолина Н.Д.<sup>2</sup>, к.х.н., доцент; Ватолин А.Н.<sup>2</sup> д.х.н., профессор*

*<sup>1</sup>Уральский институт ГПС МЧС России*

*<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина*

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования удельной электропроводности  $\kappa$  эквимольного калийборосиликатного расплава, который является основой грунтовой эмали для изоляции магистральных трубопроводов. Установлено, что в области растворимости оксида никеля (до 3,0 мас. % NiO) значения  $\kappa$  изменялись немонотонно с увеличением содержания NiO.

Введение небольших добавок NiO (до 1,0 мас.%) практически не повлияло на  $\kappa$  расплава вследствие появления микрообластей, обогащенных этим оксидом. Степень полимеризации образований, контактирующих с ионами  $K^+$  практически не изменяется. Уменьшение электропроводности расплава наблюдается в области 1,25-2,00 мас.% NiO за счет его полимеризации.

Опытные данные в координатах  $\ln \kappa$  от  $T^{-1}$  отличаются от линейных, что вызвано возрастанием подвижности основных переносчиков заряда – ионов  $K^+$  вследствие разукрупнения полимерных образований с ростом температуры. Выявлена корреляция между  $\kappa$  и энергией активации  $E_{\kappa}$ . Величина  $E_{\kappa}$  мало зависит от содержания NiO, среднее значение  $E_{\kappa}$  в интервале 973-1123 К составило 180 кДж/моль. Изменение  $E_{\kappa}$  связано с добавлением оксида никеля, который меняют структуру расплава, а значит, и подвижность ионов  $K^+$ .

**Ключевые слова:** магистральный трубопровод, грунтовая эмаль, удельная электропроводность, боросиликатный расплав.

## OPTIMIZATION OF THE PROTECTIVE ENAMEL COATINGS COMPOSITION FOR MAIN PIPELINES IN ORDER TO PREVENT TECHNOGENIC ACCIDENTS PART 2. INVESTIGATION OF THE EFFECT OF NICKEL OXIDE ADDITIVES ON THE SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE MODEL MELT AND THE ADHESION STRENGTH OF GROUND ENAMEL TO STEEL

*Dobrynina N.Yu.<sup>1</sup>, Ph.D. of Chemical Sciences; Vatolina N.D.<sup>2</sup>, Ph.D. of Chemical Sciences, Docent; Vatin A.N.<sup>2</sup>, Holder of an Advanced Doctorate (Doctor of Science) in Chemical Sciences, Full Professor*

*<sup>1</sup>Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia*

*<sup>2</sup>Ural Federal University*

**Abstract.** The article presents the results of a study of the specific electrical conductivity  $\kappa$  of an equimolar potassium borosilicate melt, which is the basis of a ground enamel for insulating main pipelines. It was found that in the solubility range of nickel oxide (up to 3.0 wt. % NiO) values of  $\kappa$  changed nonmonotonically with increasing NiO content.

The introduction of small NiO additives (up to 1.0 wt.%) practically did not affect  $\sigma$  of the melt due to the appearance of microregions enriched with this oxide. The degree of polymerization of formations in contact with  $K^+$  ions practically does not change. A decrease in the electrical conductivity of the melt is observed in the range of 1.25-2.00 wt.% NiO due to its polymerization.

The experimental data in the  $\ln \sigma$  vs  $T^{-1}$  coordinates differ from the linear ones, which is caused by an increase in the mobility of the main charge carriers –  $K^+$  ions due to the fragmentation of polymer formations with increasing temperature. A correlation between  $\sigma$  and the activation energy  $E_a$  was revealed. The  $E_a$  value does not depend much on the NiO content, the average  $E_a$  value in the range of 973 -1123 K was 180 kJ/mol. The change in  $E_a$  is due to the addition of nickel oxide, which changes the structure of the melt, and hence the mobility of  $K^+$  ions.

**Key words:** main pipeline, ground enamel, electrical conductivity, borosilicate melt.

## Введение

Рекомендуемый [1] расчетный срок службы магистрального трубопровода составляет не менее 25 лет с момента монтажа. На практике, средний срок службы составляет более 35 лет, что повышает вероятность возникновения аварий на магистральных трубопроводах, в том числе, сопровождающихся факельным горением углеводородов. Почти половина всех аварий вызвана коррозией стальной трубы [2]. В соответствии с данными [3] применение силикатных эмалевых покрытий (СЭП) для защиты трубопроводов позволяет увеличить срок эксплуатации стальной трубы и соединительных элементов до 50 лет. Это связано со следующими преимуществами СЭП: широкий температурный диапазон (от  $-50$  °C до  $+350$  °C), химическая инертность и коррозионная стойкость. Последняя обусловлена очень низкой электропроводностью СЭП, при которой образование гальванического элемента между покрытием и окружающей средой становится невозможным.

Однако температурные условия получения грунтового эмалевого покрытия сильно отличаются от условий эксплуатации. Покрытие получают в результате индукционного обжига в заводских условиях в интервале температур  $850-950$  °C. При температуре обжига эмалевое покрытие переходит в жидкое состояние, что приводит к увеличению скорости взаимодействия фаз, повышает адгезионную прочность покрытия, так как возрастает подвижность ионов в расплаве. По данным авторов [4; 5], диффузионная подвижность катионов никеля и кобальта повышается с ростом температуры от  $600-900$  °C на 2-3 порядка величины. Повышение температуры вызывает увеличение подвижности ионов, находящихся в электрическом поле. Наибольшей подвижностью должны обладать частицы, удовлетворяющие условию: отношение заряда частицы к радиусу должно быть наибольшим. В изученном расплаве  $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$  с добавками NiO, охватывающими всю область растворимости (до 3,0 мас. %), наибольшей подвижностью должны обладать катионы калия, а наименьшей – кремний - и борокислородные анионы различной степени сложности [6]. Как выяснили при исследовании диффузионной подвижности, катионы никеля практически не участвуют в переносе электричества, но они могут влиять на структуру боросиликатного расплава, а значит, на прочность сцепления эмали со стальным трубопроводом.

В задачи исследования входит оценка влияния оксида никеля на удельную электропроводность калий-боросиликатного расплава.

## Методика исследования влияния добавок оксида никеля на диффузионную подвижность катионов никеля

Для измерения удельной электропроводности использовали контактный метод, заключающийся в измерении электрического сопротивления расплава между двумя цилиндрическими платиновыми электродами ( $R_{яч}^p$ ). Электрический ток проходил через электрохимическую ячейку и последовательно включенное с ним эталонное сопротивление. Проводили измерения разности напряжений на ячейке ( $u_{яч}$ ) и эталонном сопротивлении ( $u_{эт}$ ) с помощью высокоомного вольтметра:

$$R_{яч}^p = \frac{u_{яч}^p}{u_{эт}} R_{эт}$$

Для градуировки ячейки готовили водный раствор хлорида калия с концентрацией 0,1 М. Электропроводность модельного водного раствора KCl ( $\sigma_{KCl}$ ) имела значения, близкие по величине к электропроводности оксидного расплава ( $\sigma$ ). Расчеты постоянной ячейки ( $k_{яч}$ ) и  $\sigma$  проводили по формулам:

$$k_{\text{яч}} = \alpha_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{яч}}^{\text{KCl}}; \quad \alpha = k_{\text{яч}} / R_{\text{яч}}^{\text{P}}$$

Чтобы не учитывать электрохимические процессы на границе Pt с оксидным расплавом, выбрали частоту переменного тока, равную 10 кГц. Относительная погрешность определения удельной электропроводности составляла не более 4 %. Измерения проводили в окислительной среде воздуха в платиновых тиглях в интервале температур от 973 до 1153 К.

### Обсуждение результатов исследования

С нашими представлениями о происходящих в расплаве  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  структурных изменениях при добавлении модифицирующего оксида NiO согласуются полученные в работе данные об электропроводности расплава. Для всех исследованных составов был выявлен рост удельной электропроводности с увеличением температуры, что свидетельствует об ионном характере проводимости изучаемых систем. Полученные экспериментальные значения  $\alpha$  также зависят от содержания оксида никеля и меняются в изученном диапазоне температур от 0,6 до 37 См/м. Температурные зависимости удельной электропроводности расплава, представленные на рис. 1 в координатах  $\ln \alpha$  от  $T^{-1}$  отличаются от линейных.

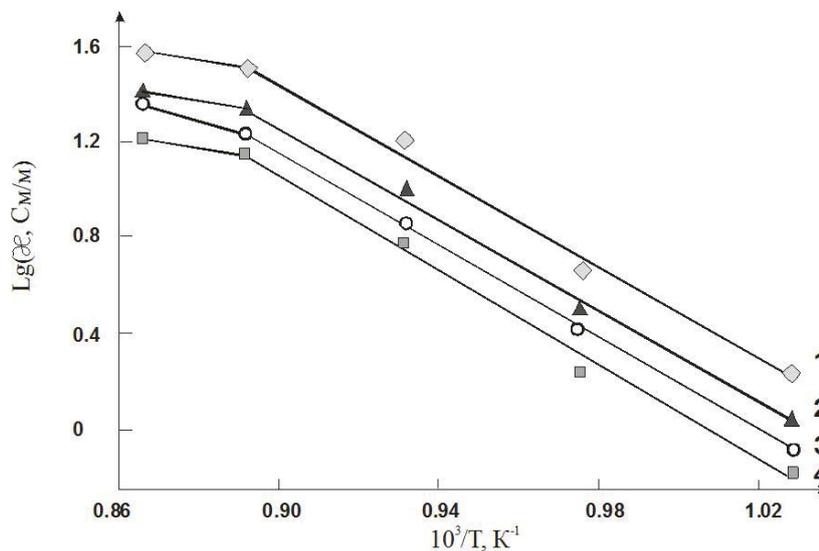


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности расплава  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{NiO}$ . мас.% NiO : 1 – 1,25; 2 – 0,50; 3 – 1,00; 4 – 1,50

Изгиб зависимости  $\ln \alpha$  от  $T^{-1}$  может быть вызван участием в электропереносе нескольких видов ионов или связан с изменением энергии активации электропроводности  $E_{\text{э}}$ . Наиболее вероятным представляется второй процесс, связанный с разукрупнением сложных анионов, который облегчает перенос ионов  $\text{K}^+$ . При этом концентрации других простых ионов, таких как  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , ничтожно малы. Данная особенность характерна и для системы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{NiO}$  [7]. Значения высокотемпературных  $E^{\text{В}}$  (1123-1153 К) и низкотемпературных  $E^{\text{Н}}$  (973-1123 К) кажущихся энергий активации удельной электропроводности представлены в таблице.

Изотермы зависимостей удельной электропроводности от состава изображены на рис. 2. Они имеют сложный экстремальный характер, который указывает на существенные структурные изменения в изучаемом расплаве с ростом концентрации NiO.

Выявляется корреляция значений энергии активации с зависимостями удельной электропроводности от концентрации NiO. Наибольшие значения  $\alpha$  дают наименьшие энергии активации  $E_{\text{э}}$ , так как снижается энергетический барьер, преодолеваемый ионами  $\text{K}^+$ . Это хорошо прослеживается в высокотемпературной области (1123-1153 К). Однако чувствительность энергии активации в низкотемпературной области от концентрации оксида никеля невелика. Для анализа экспериментальных данных в интервале 973-1123 К, принимаем среднее значение кажущейся энергии активации, равное 180 кДж/моль.

**Таблица. Концентрационные зависимости кажущихся энергий активации удельной электропроводности**

Состав, мас.% NiO	$E^H$ , кДж/моль	$E^B$ , кДж/моль
0,25	-	170
0,50	40	170
0,75	60	150
1,00	90	190
1,25	30	180
1,50	50	190
1,75	50	180
2,00	40	190
2,25	160	210
2,50	-	-
2,75	-	-
3,00	60	200

Ход концентрационных зависимостей  $\lg \alpha$  и  $\lg D$  для изучаемых расплавов неплохо согласуется с аналогичными данными для боросиликатных расплавов [4; 7]. Первые добавки оксида никеля привели к росту значений коэффициентов диффузии ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в связи с участием свободных ионов  $\text{O}^{2-}$  в реакции деполимеризации. Эти структурные изменения в расплаве не повлияли на ход изотерм удельной электропроводности вплоть до 1,0 мас.% NiO, поскольку значения  $\alpha$  изменялись незначительно. Значит, повышенные значения коэффициентов диффузии  $\text{Ni}^{2+}$  в изучаемом интервале концентраций вызваны формированием микрообластей, обогащенные оксидом никеля. Степень полимеризации основной матрицы расплава при этом не изменялась, поэтому добавки NiO не повлияли на подвижность ионов  $\text{K}^+$ .

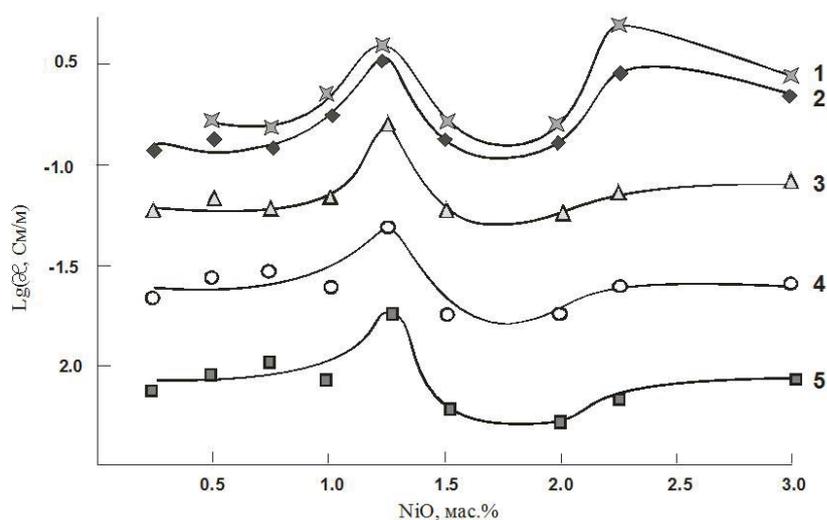


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельной электропроводности расплава  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\text{-NiO}$ .  
 $T, \text{ К} : 1- 1153, 2- 1123, 3-1073, 4-1023, 5-973$

Добавки оксида никеля могут влиять на подвижность ионов  $\text{K}^+$  по-разному. Во-первых, за счет полимеризации кремнийкислородной матрицы расплава подвижность ионов  $\text{K}^+$  может снижаться, так как свободные ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$  переходят в микрогруппировки, обогащенные NiO. Во-вторых, обособление микрогруппировок, обогащенных оксидом никеля, может привести к росту удельной электропроводности, так как более жесткие связи боросиликатных образований с ионами  $\text{Ni}^{2+}$  заменяются более слабыми

связями с ионами калия. В области концентраций 1,0 – 1,25 мас.% NiO преобладает второй фактор, главную роль играет деполимеризация матрицы расплава, в которой находятся микрообласти, богатые оксидом никеля. Это подтверждается и малыми значениями  $D$  в этой области концентраций. Обособление микрогруппировок, обогащенных NiO, приводит к уменьшению электропроводности расплава лишь в области 1,25-2,00 мас.% NiO за счет его полимеризации.

Экспериментальные зависимости для системы  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{NiO}$  из работы [8] и для  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{NiO}$ , представленные в этой работе, имеют схожий характер. Одинаковым оказался ход изотерм  $\alpha$  и  $D$ . Таким образом, можем предположить, что замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{K}_2\text{O}$  слабо повлияла на структуру расплава. Энергии активации для системы с  $\text{Na}_2\text{O}$  отличаются в меньшую сторону:  $E_{\alpha} = 90-130$  кДж/моль,  $E_D = 210-230$  кДж/моль.

### Выводы

В работе представлены результаты исследований удельной электропроводности эквимольного калий-боросиликатного расплава с добавками оксида никеля, который является основой грунтовой эмали для изоляции магистральных трубопроводов. Было установлено, что в области растворимости оксида никеля (до 3,0 мас. % NiO) значения удельной электропроводности составляют от 0,6 до 37 См/м в интервале температур от 973 до 1153 К.

Опытные данные в координатах  $\ln \alpha$  от  $T^{-1}$  отличаются от линейных, что вызвано возрастанием подвижности основных переносчиков заряда – ионов калия вследствие разукрупнения полимерных образований с ростом температуры. Выявлена корреляция значений энергии активации с зависимостями удельной электропроводности от концентрации NiO. Наибольшие значения  $\alpha$  дают наименьшие энергии активации  $E_{\alpha}$ , так как снижается энергетический барьер, преодолеваемый ионами  $\text{K}^+$ . Это хорошо прослеживается в высокотемпературной области (1123-1153 К). Введение небольших добавок NiO (до 1,0 мас.%) практически не повлияло на удельную электропроводность изученного расплава. Это связано с тем, что даже небольшие добавки оксида никеля приводят к появлению областей, обогащенных этим оксидом. Степень полимеризации образований, контактирующих с ионами  $\text{K}^+$  практически не изменяется.

Обособление микрогруппировок, обогащенных NiO, приводит к уменьшению электропроводности расплава лишь в области 1,25-2,00 мас.% NiO за счет его полимеризации.

### Литература

1. ГОСТ 27751-2014. Надежность строительных конструкций и оснований. Основные положения. – Введ. 01.07.2015 г. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/70979546/>. – (Дата обращения: 27.01.2021).
2. Якубова, Т. В. Защита магистральных газопроводов от подземной коррозии протекторными установками [Текст] / Т. В. Якубова [и др.] // Безопасность критических инфраструктур и территорий : Тезисы докладов II Всероссийской конференции и XII Школы молодых ученых. – Екатеринбург : УрО РАН, 2008. – С. 258-259.
3. Антикоррозионное силикатно-эмалевое покрытие труб [Электронный ресурс] // ООО «БалтТЭК». – Режим доступа: [http://kenig.ru/stati/article\\_post/antikorrozi\\_onnoye-silikatno-emalevoe-pokrytiye-trub](http://kenig.ru/stati/article_post/antikorrozi_onnoye-silikatno-emalevoe-pokrytiye-trub). – (Дата обращения: 27.02.2021).
4. Макарова, Н. О. Коэффициенты диффузии ионов никеля, кобальта и железа в боросиликатных расплавах [Электронный ресурс] : автореферат дис. ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Ин-т металлургии. – Свердловск, 1991. – 24 с. – Режим доступа: <https://viewer.rusneb.ru>. – (Дата обращения: 27.01.2021).
5. Булер, П. И. Коэффициенты диффузии ионов железа, кобальта и никеля в расплавах  $\text{Na}_2\text{O} \times \text{B}_2\text{O}_3$  [Текст] / П. И. Булер [и др.] // Прикладная химия. – 1977. № 3. – С. 664-666.
6. Ватолина, Н.Д. Кинетика структурной релаксации боросиликатных расплавов [Электронный ресурс] / Н. Д. Ватолина, Н.Ю. Добрынина, А.Н. Ватолин // Стекло и керамика. – 2018. № 12. – С. 3-9. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36894050>.
7. Макарова, Н. О. Влияние оксида никеля на удельную электропроводность и другие кинетические свойства бората и боросиликата натрия [Текст] / Н.О. Макарова, А. И. Сотников, О. Н. Булатова // Расплавы. – 1988. № 5. – С. 97-100.