

УДК 621.45.038.7

doi: 10.34987/vestnik.sibpsa.2021.20.1.006

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЗАЩИТНЫХ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ АВАРИЙ

Часть 1. Исследование влияния диффузионной подвижности катионов никеля в модельном расплаве на прочность сцепления грунтовой эмали со сталью

Добрынина Н.Ю.¹, к.х.н.; Ватолина Н.Д.², к.х.н., доцент; Ватолин А. Н.², д.х.н., профессор

¹Уральский институт ГПС МЧС России

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Аннотация. В данной статье представлены результаты исследований диффузионной подвижности катионов никеля в эквимольном калийборосиликатном расплаве, который является основой грунтовой эмали для изоляции магистральных трубопроводов. Было установлено, что в области растворимости оксида никеля (до 3,0 мас. % NiO) значения коэффициентов диффузии изменялись на 2-4 порядка величины в зависимости от температуры исследования, что объясняется реакциями полимеризации-деполимеризации в боросиликатном расплаве.

Опытные данные в координатах $\ln D - T^{-1}$ описываются прямыми, что указывает на активационный характер диффузии катионов никеля. Установлена корреляция между коэффициентами диффузии катионов никеля и энергией активации. Зависимости E_D и $D_{Ni^{2+}}$ от концентрации NiO сложные, нелинейные, что может указывать на изменения в структуре расплава $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$. Установлено, что области концентраций оксида никеля с максимальными значениями D обеспечивают наибольшую прочность сцепления эмали со сталью, из которого выполнены магистральные трубопроводы. Установлено содержание добавок оксида никеля, обеспечивающих наилучшее сцепление эмали со сталью (0,5 и 2,25 мас.% NiO), что повышает безопасность технологического процесса перекачки нефти.

Ключевые слова: магистральный трубопровод, грунтовая эмаль, коэффициенты диффузии ионов металлов, боросиликатный расплав.

OPTIMIZATION OF THE PROTECTIVE ENAMEL COATINGS COMPOSITION FOR MAIN PIPELINES IN ORDER TO PREVENT TECHNOGENIC ACCIDENTS

PART 1. INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE DIFFUSION MOBILITY OF NICKEL CATIONS IN A MODEL MELT ON THE ADHESION STRENGTH OF GROUND ENAMEL TO STEEL

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

¹Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia

²Ural Federal University

Abstract. This article presents the results of studies of the nickel cations diffusion mobility in an equimolar potassium borosilicate melt, which is the basis of ground enamel for insulating main pipelines. It was found that in the region of nickel oxide solubility (up to 3.0 wt% NiO), the diffusion coefficients changed by 2-4 orders of magnitude depending on the study temperature, which is explained by polymerization-depolymerization reactions in borosilicate melt.

The experimental data in the $\ln D - T^{-1}$ coordinates are described by straight lines, which indicates the activation character of the diffusion of nickel cations. A correlation has been established between the diffusion coefficients of nickel cations and the activation energy. The dependences of E_D and $D_{Ni^{2+}}$ on the NiO concentration are complex and nonlinear, which may indicate changes in the structure of the $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ melt. It has been established that the areas of nickel oxide concentrations with the maximum D values provide the greatest adhesion strength of enamel to steel, from which the main pipelines are made. The content of nickel oxide additives, providing the best adhesion of enamel to steel (0.5 and 2.25 wt.% NiO), is established, which increases the safety of the technological process of pumping oil.

Key words: main pipeline, ground enamel, diffusion coefficients of metal ions, borosilicate melt.

Введение

Стальные магистральные трубопроводы эксплуатируются в сложных климатических условиях континентального климата. Протяженность магистральных трубопроводов в России в настоящее время составляет более 250 тыс. км, в том числе газопроводов 175 тыс. км, нефтепроводов 55 тыс. км и нефтепродуктопроводов 20 тыс. км. Они пролегают во влажном грунте или воде, в условиях вечной мерзлоты и скальных породах. Поэтому эффективная защита от коррозии в значительной степени определяет уровень надежной работы трубопроводов. В последние годы проблема защиты наружной поверхности труб от коррозии решена за счет применения целого комплекса методов: электрохимические методы (катодная, протекторная, анодная и электродренажная защита), методы изоляции (битумные, эпоксидные, а затем полиэтиленовые покрытия) [1; 2]. Актуальным вопросом является также защита от коррозии внутренних поверхностей стальных труб [3], особенно при транспортировке сред, содержащих химически агрессивные компоненты. Например, обязательной является защита внутренней поверхности трубопроводов для транспортировки обводненной нефти содержащей высокий процент сероводорода, для закачки в нефтяной пласт высокоминерализованных водных растворов, для обустройства системы пожаротушения на действующих нефтяных скважинах. Использование силикатно-эмалевых покрытий (СЭП) позволяет не только защитить поверхность металла от коррозии, обеспечить высокую химическую, термическую, абразивную стойкость, но, за счет гладкостных характеристик, существенно сократить (в полтора раза) потери давления в трубопроводе, не позволяя скапливаться на стенках труб и деталей трубопроводов различных отложений (парафинов, солей), снижающих их пропускную способность. Это позволяет уменьшить диаметр трубопровода примерно на 20 процентов, что снижает его металлоемкость.

Сроки эксплуатации магистральных трубопроводов в среднем составляют более 35 лет. Повысить надежность СЭП в процессе эксплуатации можно за счет увеличения адгезивной прочности покрытия. Это достигается введением в стеклоэмаль добавок оксидов переходных металлов, например Ni, Co, Mn. Известно, что можно увеличить прочность сцепления двух фаз за счет увеличения истинной поверхности их контакта вследствие возрастания ее микрошероховатости [4].

При формировании грунтового покрытия увеличение прочности сцепления двух фаз достигается протеканием сопряженных процессов:



При этом на одних микроучастках межфазной поверхности происходит растворение железа, а на других – осаждение никеля. Скорость процессов (1) и (2) определяется величиной диффузионного потока ионов Ni^{2+} . Поэтому сведения о коэффициентах диффузии ионов никеля в грунтовых многокомпонентных расплавах в области растворимости оксида никеля являются важными, актуальными. Повышение прочности сцепления изолирующих эмалевых покрытий со сталью обеспечит надежную работу магистральных нефтепроводов в течении длительного срока эксплуатации, предотвратит возникновение техногенных аварий, вызванных коррозией металла.

Состав грунтовой эмали достаточно сложный, в нем содержится до десяти компонентов из перечисленных ниже: оксид кремния SiO_2 , борный ангидрид B_2O_3 , оксид алюминия Al_2O_3 , оксид титана TiO_2 ,

оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, цинка, свинца и различные фториды, оксиды никеля и кобальта, марганца. Для исследования выбраны основные компоненты, образующие эквимольную смесь: $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot SiO_2$ с добавками NiO, охватывающие всю область растворимости (0,25 – 3,0 мас.%) [5].

В задачи исследования входит нахождение составов смеси, которые бы обеспечивали повышенную скорость взаимодействия стали с грунтовой эмалью, а значит, и повышенную прочность сцепления эмали со стальным трубопроводом.

Методика исследования влияния добавок оксида никеля на диффузионную подвижность катионов никеля

Из всех известных методов определения коэффициентов диффузии был выбран релаксационный метод фарадеевского импеданса [6], имеющий простое аппаратное оформление и позволяющий наиболее полно анализировать эквивалентную электрическую схему (ЭЭС).

Применение метода фарадеевского импеданса заключалось в том, что на электрод, находящийся при равновесном потенциале, накладывали синусоидальное напряжение достаточно малой амплитуды (несколько милливольт). Если нелинейностью поляризационной характеристики можно пренебречь, то возникающий при этом ток также имеет синусоидальную форму и ту же частоту, что и приложенное переменное напряжение. Измерялись характеристики ячейки: активное (R) и емкостное (X) сопротивление от частоты переменного тока (f).

В работе был использован вариант метода при инфразвуковых частотах переменного тока, в диапазоне от 0,4 до 1500 Гц, что позволило усовершенствовать методику исследования границы металл-оксидный расплав. Во-первых, при $f < 1000$ Гц исключается ток, идущий на зарядку двойного электрического слоя. Во-вторых, повышается доля импеданса диффузии и адсорбции в общее сопротивление ячейки. В-третьих, возрастает интервал измеряемых значений R и X, что повышает точность определения элементов ЭЭС. Электрохимическая ячейка для определения коэффициентов диффузии представляет собой корундовый тигель с оксидным расплавом, в котором расположены два электрода: исследуемый и вспомогательный. Исследуемым электродом служил торец никелевого стержня, боковую поверхность которого защищали от контакта с расплавом корундовым капилляром. Исследуемый электрод изготавливали методом наплавления никеля в одно из отверстий корундовой термопарной трубочки. При такой же рабочей поверхности электрода ($S \approx 0,016$ см²), как и при изготовлении исследуемого электрода методом наклепа, способ наплавления обеспечивает длительное использование электрода, до 5-10 опытов. Вспомогательный электрод также изготовлен из никеля, в виде плоской спирали и погружается во время опыта на дно тигля с расплавом. Его поверхность превышает площадь рабочей поверхности исследуемого электрода более, чем на порядок, поэтому сопротивлением границы фаз вспомогательного электрода пренебрегаем.

Частотные зависимости X и R ячейки моделируются эквивалентной электрической схемой, включающей в себя импеданс Варбурга, который показывает, что перенос ионов Ni²⁺ на границе никеля с оксидным расплавом является замедленным, как и в работах [7; 8].

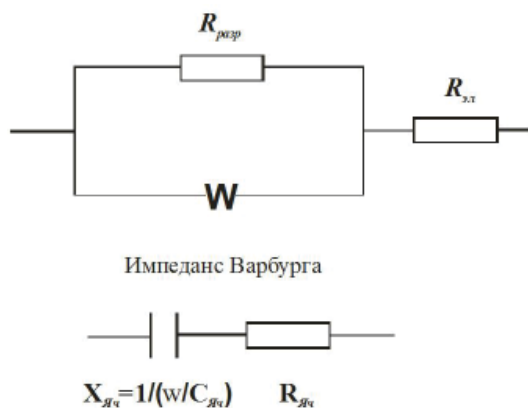


Рис. 1. ЭЭС и схема замещения электрохимической ячейки

С увеличением температуры X , R , а также $R_{эл}$ уменьшаются, что связано с понижением сопротивления границы фаз с ростом температуры.

По найденным методом нелинейной регрессии значениям постоянной Варбурга (A), рассчитали коэффициенты диффузии ионов никеля:

$$D = \left[\frac{R \cdot T}{\sqrt{2} \cdot n^2 \cdot s \cdot F^2 \cdot C_0 \cdot A} \right]^2 \quad (3)$$

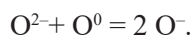
Объемная концентрация ионов никеля, входящая в формулу (3) равна:

$$C_0 = \frac{(\%NiO) \cdot \rho}{\mu_{NiO} \cdot 100}$$

где ρ - плотность расплава, 2,5 г/см³; μ_{NiO} - молярная масса NiO, 74,7 г/моль; (%NiO) - массовый процент оксида никеля.

Обсуждение результатов исследования

В результате расчетов по формуле (3) получили зависимости коэффициентов диффузии ионов никеля от содержания NiO в калийборосиликатном расплаве при температурах 1153, 1073, 973 К. Они имеют сложный экстремальный характер во всем диапазоне температур (рис. 2). Отмечается возрастание коэффициентов диффузии ионов Ni²⁺ на начальном участке от 0,25 до 0,50 мас.% NiO. Это связано с тем, что первые добавки NiO приводят к деполимеризации расплава, так как дополнительно введенные свободные ионы кислорода (O²⁻) взаимодействуют с мостиковым кислородом (O⁰), образуя две концевые частицы (O⁻):



В итоге, весь кислород, поступающий в расплав с оксидом никеля, расходуется на разрушение кремний-кислородного полимера. Последующие добавки NiO приводят к значительному немонотонному снижению коэффициентов диффузии ионов Ni²⁺ (на 2–2,5 порядка величины). Так, например, при 1153 К коэффициент диффузии уменьшается с $1,3 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-7} см²/с; при 1073 К — с $1,6 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-8} см²/с; а при 973 К — с $1,5 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-10} см²/с. По-видимому, это вызвано образованием и обособлением микрогруппировок, обогащенных оксидом никеля. В обедненной ионами Ni²⁺ кремнийкислородной матрице расплава идет процесс полимеризации, который снижает подвижность ионов никеля.

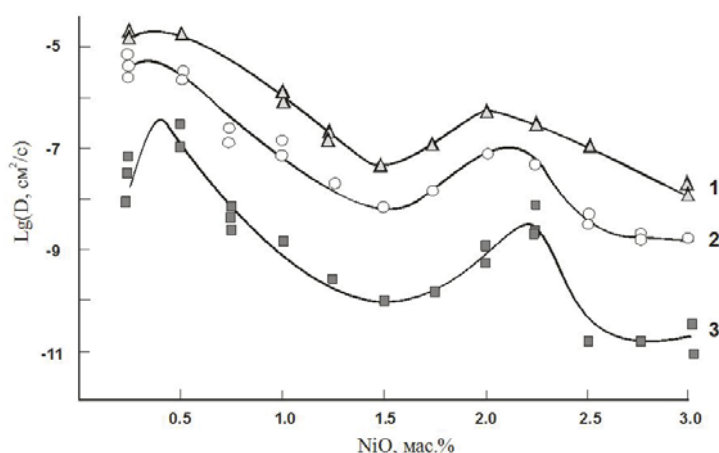


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии ионов Ni²⁺ в расплаве K₂O·B₂O₃·SiO₂–NiO. T, К: 1- 1153, 2- 1073, 3-973.

При концентрации примерно 1,5 мас.% NiO на изотермах наблюдается минимум. Его появление может быть связано с образованием контактов между микрообластями, обогащенными оксидом никеля. В диапазоне концентраций NiO 1,5-2,25 мас.% эти контакты облегчают диффузионный перенос ионов Ni²⁺, поэтому

коэффициенты диффузии Ni^{2+} после минимума растут. С ростом температуры повышается растворимость NiO в расплаве, микрорасплавление проявляется в меньшей степени, поэтому экстремумы на концентрационных зависимостях сглаживаются.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов Ni^{2+} представлены на рис. 3. В координатах $\ln D - T^{-1}$ опытные данные описываются прямыми. Таким образом, можно сделать вывод об активационном характере диффузии ионов Ni^{2+} и о справедливости экспоненциального закона:

Величины энергий активации диффузии (E_D) рассчитывали по угловым коэффициентам прямых, равных E_D/R , они приведены в таблице.

Таблица. Концентрационная зависимость энергии активации диффузии ионов Ni^{2+}

| Состав, мас.% NiO | E_D , кДж/моль |
|-------------------|------------------|
| 0,25 | 360 |
| 0,50 | 230 |
| 0,75 | 330 |
| 1,00 | 310 |
| 1,25 | 330 |
| 1,50 | 320 |
| 1,75 | 360 |
| 2,00 | 350 |
| 2,25 | 250 |
| 2,50 | 450 |
| 2,75 | 390 |
| 3,00 | 340 |

Сравнивая концентрационные зависимости коэффициентов диффузии ионов Ni^{2+} и энергии активации диффузии E_D можно заметить их корреляцию. Уменьшению энергии активации соответствует увеличение значений коэффициентов диффузии. Наоборот, возрастанию энергетического барьера, который нужно преодолеть диффундирующим ионам никеля соответствует убыль D . Таким образом, сложный с перегибами и экстремумами характер концентрационных зависимостей E_D и $D_{Ni^{2+}}$ можно объяснить существенными структурными изменениями, происходящими в исследуемом расплаве $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ при добавлении NiO.

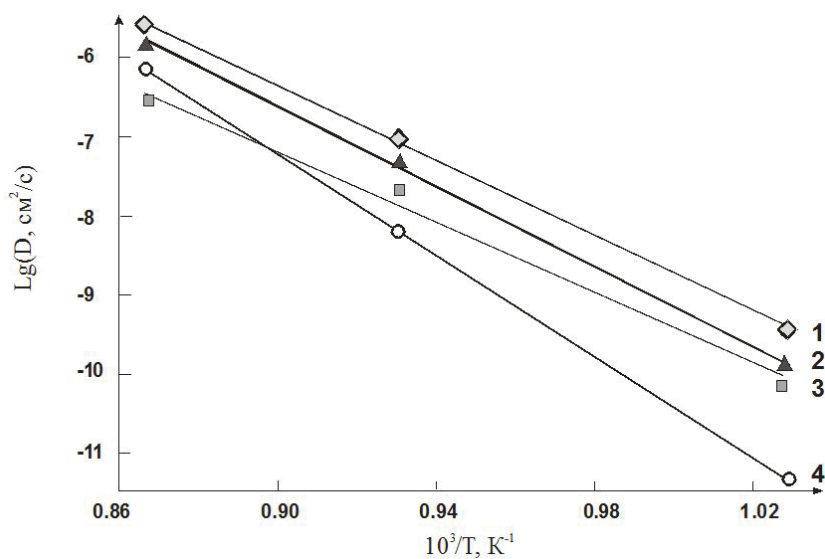


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ионов Ni^{2+} в расплаве $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2 - NiO$.
 мас.% NiO : 1 – 1,25; 2 – 1,75; 3 – 1,5; 4 – 2,5.

Выводы

В работе представлены результаты исследований диффузионной подвижности катионов никеля в эквимольном калийборосиликатном расплаве, который является основой грунтовой эмали для изоляции магистральных трубопроводов. Было установлено, что в области растворимости оксида никеля (до 3,0 мас. % NiO) значения коэффициентов диффузии изменялись на 2-4 порядка величины в зависимости от температуры 1153, 1073, 973 К, что объясняется реакциями полимеризации-деполимеризации в боросиликатном расплаве.

Опытные данные в координатах $\ln D - T^{-1}$ описываются прямыми, что указывает на активационный характер диффузии катионов никеля. Установлена корреляция между коэффициентами диффузии катионов никеля и энергией активации. Зависимости E_D и $D_{Ni^{2+}}$ от концентрации NiO сложные, нелинейные, что может указывать на изменения в структуре расплава $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$. Установлено, что области концентраций оксида никеля с максимальными значениями D обеспечивают наибольшую прочность сцепления эмали со сталью, из которого выполнены магистральные трубопроводы. Установлено содержание добавок оксида никеля, обеспечивающих наилучшее сцепление эмали со сталью (0,4 и 2,0 мас.% NiO), что повышает безопасность технологического процесса перекачки нефти.

Литература

1. Якубова, Т. В. Защита трубопроводов разными типами изоляционного покрытия [Текст] Т. В. Якубова [и др.] // Безопасность критичных инфраструктур и территорий : Тезисы докладов II Всероссийской конференции и XII Школы молодых ученых. – Екатеринбург : УрО РАН, 2008. – С. 256-257.
2. СП 36.13330.2012 Магистральные трубопроводы. Актуализированная редакция СНиП 2.05.06-85* (с Изменениями N 1, 2). – Введ. 01.07.2013 г. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200103173>. – (Дата обращения: 27.02.2021).
3. Антикоррозионное силикатно-эмалевое покрытие труб [Электронный ресурс] // ООО "БалтТЭК". – Режим доступа: 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: 27.02.2021).
5. Назаренко, Г. Д. Термодинамические свойства NiO, растворенной в расплавленной буре [Текст] / Г. Д. Назаренко // Украинский химический журнал. – 1965. Т. 31. № 8. – С. 790-793.
6. Сотников, А. И. Электрохимический метод кинетического анализа реакций между металлом и шлаком [Текст]: учебное пособие / А. И. Сотников. – Свердловск : УПИ, 1984. – 63 с.
7. Булер, П. И. Коэффициенты диффузии ионов железа, кобальта и никеля в расплавах $Na_2O \cdot B_2O_3$ [Текст] / П. И. Булер [и др.] // Прикладная химия. – 1977. № 3. – С. 664-666.
8. 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.