

УДК 678.742.21

И.И. Салахов¹, e-mail: SalahovII@nknh.ru; **Н.М. Шайдуллин**¹, e-mail: ShaydullinNM@nknh.ru;

М.Г. Фатыхов¹, e-mail: FatykhovMaG@nknh.ru; **В.Р. Латфуллин**¹, e-mail: LatfullinVR@nknh.ru;

А.Г. Сахабутдинов¹, e-mail: SahabutdinovAG@nknh.ru

¹ ПАО «Нижнекамскнефтехим» (Нижнекамск, Россия).

Современные технологии получения полиэтилена для использования в наружных покрытиях магистральных газо- и нефтепроводов

В статье рассмотрены технологии получения полиэтилена, применяющегося в качестве наружного слоя антикоррозионного трехслойного покрытия для металлических стальных труб. В настоящее время на территории Российской Федерации в рамках импортозамещения проводится активное внедрение отечественных марок полиэтилена, в связи с чем особую актуальность приобрела задача совершенствования качества покрытий на их основе. На сегодняшний день наиболее широкое распространение получило трехслойное полиэтиленовое покрытие, что связано как с его высоким качеством, так и с климатическими особенностями. Требования к полиэтилену и покрытию на его основе регламентируются ГОСТ Р 51164-98, ГОСТ Р 52568-2006, а также отраслевой нормативной документацией, в которой прописаны такие требования к полиэтиленовым покрытиям, как технологичность переработки на высокоскоростных линиях нанесения покрытия, прочностные, морозостойкие, теплостойкие и термостойкие свойства, стойкость к растрескиванию, стойкость к проколу и раздиру. Высокого качества материала можно добиться путем сополимеризации этилена с α -олефинами, а также путем изготовления композиции, состоящей из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и различных модификаторов его свойств.

В статье проанализирован российский рынок изоляционных марок полиэтилена, их свойства и технологии получения. Подробно описана отечественная марка полиэтилена РЕ6146КМ, который производится с применением технологии получения бимодального полиэтилена путем газофазной сополимеризации этилена с α -олефинами. При необходимости полиэтилен РЕ6146КМ можно модифицировать на стадии экструзии/компаундирования.

Ключевые слова: полиэтилен, антикоррозионное покрытие, изоляция стальных магистральных трубопроводов, трехслойное изоляционное покрытие, полиэтиленовая композиция, изоляционная марка полиэтилена, бимодальный саженаполненный полиэтилен, газофазная полимеризация этилена.

.....

I.I. Salakhov¹, e-mail: SalahovII@nknh.ru; **N.M. Shaidullin**¹, e-mail: ShaydullinNM@nknh.ru;

M.G. Fatykhov¹, e-mail: FatykhovMaG@nknh.ru; **V.R. Latfullin**¹, e-mail: LatfullinVR@nknh.ru;

A.G. Sakhabutdinov¹, e-mail: SahabutdinovAG@nknh.ru

¹ Nizhnekamskneftekhin PJSC (Nizhnekamsk, Russia).

Modern Technologies of Obtaining Polyethylene for its Use on External Coatings of Main Gas and Oil Pipelines

The article reviews the technologies of obtaining polyethylene which is used as an external layer of the anti-corrosion three-layer coating for metal steel pipes. There is an active introduction of domestic polyethylene brands taking place in the territory of the Russian Federation as part of the import substitution, and in light of this the task of improving the quality of polyethylene-based coatings has become especially topical. As of today the most widespread coating is a three-layer polyethylene coating which is due to its high quality and climatic peculiarities. The requirements to polyethylene and polyethylene-based coatings are regulated by GOST R 51164-98, GOST R 52568-2006, and by industry-specific regulatory documents which enlist such requirements to polyethylene-based coatings as processability on high-speed coating lines, structural, frost-proof, heat-proof and thermal-resistant properties, cracking resistance, anti-puncture resistance and ripping resistance. You can obtain a high-quality material by co-polymerization of ethylene with α -olefins and by making a composition consisting of high-density polyethylene (HDP) and various modifiers of its properties.

The article analyzes the Russian market of insulating polyethylene brands, their properties and production technologies. The domestic polyethylene brand PE6146KM, which is manufactured with the use of the technology of obtaining bimodal polyethylene by gas-phase polymerization of ethylene with α -olefins, is described in detail. If necessary, PE6146KM polyethylene can be modified at the stage of extrusion/compounding.

Key words: polyethylene, anti-corrosion coating, steel main pipeline insulation, three-layer insulation coating, polyethylene composition, insulating polyethylene brand, bimodal black-extended polyethylene, gas-phase polymerization of ethylene.

Территориальный охват Российской Федерации определяет специфику магистральной трубопроводной инфраструктуры нефтегазовой отрасли, а именно удаленность природных месторождений от потребителей [1] (протяженность магистральных трубопроводов составляет: нефтепроводов – около 50 тыс. км, газопроводов – 150 тыс. км, нефтепродуктопроводов – 20 тыс. км [2]). Кроме того, Россия расположена в четырех климатических поясах, что обуславливает необходимость применения различных типов изоляции. В то же время наличие экстремальных климатических условий обуславливает сложности, возникающие при строительстве и эксплуатации трубопроводов [3], а также необходимость проведения значительных объемов работ по капитальному ремонту трубопроводов. По данным [2], в России суммарная протяженность трубопроводов, требующих замены, составляет около 34 тыс. км. Современный рынок предлагает широкий выбор антикоррозионных покрытий для защиты стальных магистральных нефтегазопроводов от коррозии. К таким покрытиям относятся эпоксидные, полиуретановые, полиэтиленовые и полипропиленовые и ряд других [4]. Выбор покрытия при строительстве магистральных трубопроводов определяется необходимостью обеспечения гарантированного срока службы и зависит от диаметра труб, температуры транспортируемого продукта, климатических условий эксплуатации, специфики строительных работ (способа укладки труб), технологических параметров нанесения (производительностью оборудования и т. д.) и ряда дру-



Рис. 1. Схема трехслойного изоляционного покрытия

Fig. 1. Three-layer insulation coating diagram

гих факторов [5]. При этом очевидно, что качественная антикоррозионная защита позволяет существенно снизить риски и аварийность при прокладке и эксплуатации трубопроводов.

Все перечисленное обуславливает необходимость применения качественных изоляционных покрытий и объясняет, почему в России одни из самых высоких в мире требований к антикоррозионной защите.

Основными российскими стандартами для магистральных трубопроводов являются ГОСТ Р 51164-98 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии» и ГОСТ Р 52568-2006 «Трубы стальные с защитными наружными покрытиями для магистральных газонефтепроводов. Технические условия».

Кроме того, разработаны отраслевые требования, представляющие собой нормативные документы для проектирования, строительства и эксплуатации объектов ПАО «Газпром» и

ПАО «Транснефть», а именно: СТО Газпром 2-2.3-130-2007 «Технические требования к наружным антикоррозионным полиэтиленовым покрытиям труб заводского нанесения для строительства, реконструкции и капитального ремонта подземных и морских газопроводов с температурой эксплуатации до 80 °С» и ОТТ 25.220.60-КТН-103-15 «Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. Заводское полиэтиленовое покрытие труб. Общие технические требования». Данные требования разработаны с учетом международных стандартов и конкретизируют предъявляемые требования качества. Стоит отметить, что при разработке нормативной документации на трубных заводах РФ приоритет отдается именно отраслевым нормам [6].

На сегодняшний день в России для строительства трубопроводов наиболее широкое распространение получило заводское защитное трехслойное полиэтиленовое антикоррозионное

Ссылка для цитирования (for citation):

Салахов И.И., Шайдуллин Н.М., Фатыхов М.Г., Латфуллин В.Р., Сахобутдинов А.Г. Современные технологии получения полиэтилена для использования в наружных покрытиях магистральных газо- и нефтепроводов // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2017. № 9. С. 30–38.

Salakhov I.I., Shaidullin N.M., Fatykhov M.G., Latfullin V.R., Sakhabutdinov A.G. Modern Technologies of Obtaining Polyethylene for its Use on External Coatings of Main Gas and Oil Pipelines (In Russ.). Territorija «NEFTEGAZ» = Oil and Gas Territory, 2017, No. 9, P. 30–38.

Таблица 1. Динамика поставок ПЭВП для АКЗ на территорию Российской Федерации в разрезе Марка/Производитель за 2013–2016 гг. (тн/год*)
 Table 1. Dynamics of the delivery of high-density polyethylene (HDP) for anti-corrosion protection (ACP) to the territory of the Russian Federation with a breakdown into «brand/manufacturer» for 2013–2016 (t/year*)

| № п/п No. | Марка ПЭВП для АКЗ HDP brand for ACP | Производитель Manufacturer | Объемы поставок по годам, т/год Delivery volumes by years, t/year | | | |
|---|---|---|--|---------------|----------------|---------------|
| | | | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 |
| Импортные аналоги Import analogues | | | | | | |
| 1 | Borcoat HE3450 | Borealis | 53 349 | 40 291 | 37 190 | 19 500 |
| 2 | HDPE 4206B | Total | 13 013 | 12 206 | 7301 | 3440 |
| 3 | Lupolen 4552D | LyondellBasell | 1068 | 2820 | 1760 | 1928 |
| 4 | Yuhwa Hiden P601 | KPIC | 6 330 | 8 567 | 552 | 76 |
| 5 | Luxene LDPE AM 97 | Industrie Polieco-MPB | 483 | 546 | 462 | 84 |
| Прочие Others | | | 7740 | 7314 | 9490 | 4598 |
| Итого импорт, т Total import, t | | | 81 983 | 71 744 | 56 755 | 29 626 |
| Доля, % Share, % | | | 97 | 73 | 50 | 39 |
| Отечественный ПЭВП для АКЗ Domestic HDP for ACP | | | | | | |
| 5 | Метален ПЭ-1 Metalen PE-1 | ЗАО «Метаклэй» Metakley CJSC | 2500 | 23 200 | 54 800** | 43 840** |
| 6 | PE6146KM | ПАО «Нижнекамскнефтехим» Nizhnekamskneftekhim PJSC | – | – | 1023 | 1831 |
| 7 | Торлен ПЭ-2К-901 Torlen PE-2K-901 | НПП «Полипластик» Poliplastik RPE | – | – | н. д. | н. д. |
| Итого отечественный, т Total domestic, t | | | 2500 | 23 200 | 55 823 | 45 671 |
| Доля, % Share, % | | | 3 | 27 | 50 | 61 |
| Итого ПЭВП для антикоррозионной защиты Total HDP for anti-corrosion protection | | | 84 393 | 94 944 | 112 578 | 75 297 |

* Данные из отчета компании Market Report «Полиэтилен в России – 2016/2017 год» и данные из таможенной статистики.
 Data is taken from the report of Market Report "Polyethylene in Russia – 2016/2017" and data taken from customs statistics.

** Суммарно с адгезивом Метален АПЭ-1 объем поставки в 2015 г. составил 54,8 тыс. т; в 2016 г. – данные с учетом снижения на 20 %.
 Together with Metalen PE-1 adhesive the delivery volume in 2015 was 54.8 thousand tons; in 2016 – data is taken due regard for a 20 % decrease.

покрытие труб [4]. Данный тип покрытий характеризуется низкой проницаемостью для кислорода и паров воды, технологичностью нанесения, высокой прочностью, стойкостью к ударам и проколам, эластичностью в широком диапазоне температур. Оно состоит из трех последовательно наносимых полимерных слоев (рис. 1):

- слоя эпоксидного праймера, представляющего собой смесь эпоксидной смолы, отвердителя, пигмента, наполнителей, тиксотропной и поверхностно-активной добавок. Толщина слоя, как правило, составляет 100–200 мкм в случае порошковых и 50–100 мкм в случае жидких эпоксидных красок. Данный

слой обеспечивает защиту от кислото-стойкости покрытия к катодному отслаиванию, повышенную адгезию к стали, а также стабильность адгезии в процессе длительной эксплуатации трубопроводов, создавая тем самым основу антикоррозионной защиты. В России широко применяются порошковые эпоксидные материалы таких марок, как Scotchkote 226N/6233P («ЗМ Россия»), Eurokote 712/730 (BS Coatings), ПЭП-0305 (НПК «ПК «Пигмент»), ПЭП-0130 (Ярославский завод порошковых красок), Resicoat R-726LD (AkzoNobel) и др.;

- адгезионного подслоя, представляющего собой термопластичную полимерную композицию на основе полиэтиленов

с привитыми группами малеинового ангидрида. Толщина слоя составляет 200–300 мкм и обеспечивает сцепление (адгезию) между наружным полиэтиленовым и внутренним эпоксидным слоем. Он характеризуется повышенными температурами размягчения и плавления, высокими прочностными показателями, что позволяет расширить температурный диапазон применения заводских покрытий до 80 °С и существенно повысить их адгезионные характеристики. В России используются импортные адгезивы марок Orevac 18342N (Arkema), Borcoat ME 0420 (Borealis AG), Glusin A015E (KPIC), Lucalen A 3110M (LyondellBasell),

Таблица 2. Характеристики изоляционных марок полиэтилена [8–12]

Table 2. Characteristics of insulating polyethylene brands [8–12]

| № п/п No. | Технический показатель Technical indicator | Метод испытания Test method | РЕ6146КМ (ПАО «Нижнекамскнефтехим») РЕ6146КМ (Nizhnekamskneftekhim PJSC) | Ворcoat HE3450* (Borealis, Финляндия) Ворcoat HE3450* (Borealis, Finland) | 4206В (Total*, Франция) 4206В (Total*, France) | Lupolen 4552D* (LyondellBasell, Италия) Lupolen 4552D* (LyondellBasell, Italy) | YUHWA HIDDEN P601 KUBLR* (КРПС, Корея) YUHWA HIDDEN P601 KUBLR* (КРПС, Korea) | Метален ПЭ-1 (ЗАО «Метаклэй») Metalen PE-1 (Metakley CJSC) |
|--------------|--|--|---|--|---|---|--|---|
| 1 | Градиентная плотность, г/см ³ Gradient density, g/cm ³ | ASTM D 1505 | 0,948 | 0,949** | 0,953 | 0,956 | 0,949 | 0,950– 0,952 |
| 2 | ПТР при 2,16 кг/190 °С, г/10 мин Melt flow rate at 2.16 kg/190 °C, g/10 min | ASTM D 1238 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,43 | 0,5–0,7 |
| 3 | Температура размягчения по Вика, °С Vicat softening point, °C | ASTM D 1525 | 118 | 115 | 122 | 124 | 121 | ≥115 |
| 4 | Температура хрупкости, °С Brittleness temperature, °C | ГОСТ 16783 National State Standard 16783 | ≤ –70 | < –80 | – | < –70 | < –70 | ≤ –70 |
| 5 | Предел текучести при растяжении при (20 ± 5 °С), МПа Tensile yield point at (20 ± 5 °C), MPa | ГОСТ 11262 National State Standard 11262 | 20 | 20 | 20 | – | – | 18 |
| 6 | Предел прочности при разрыве при (20 ± 5 °С), МПа Breaking strength at (20 ± 5 °C), MPa | ГОСТ National State Standard 11262 | 27 | >26 | – | 36 | – | ≥24 |
| 7 | Относительное удлинение при разрыве при (20 ± 5 °С), % Tensile strain at break at (20 ± 5 °C), % | ГОСТ 11262 National State Standard 11262 | 800 | >600 | >600 | >700 | >600 | >700 |
| 8 | Относительное удлинение при разрыве при (–45 ± 3 °С), % Tensile strain at break at (–45 ± 3 °C), % | ГОСТ 11262 National State Standard 11262 | 180 | 180** | – | – | – | ≥100 |
| 9 | Содержание сажи, % Soot content, % | ISO 6964 | 2,2 | >2,0 | >2,0 | 2,2 | 2,3 | ≥2,0 |
| 10 | Температура плавления, °С Melting point, °C | DSC | 130 | 128 | – | 130 | 131 | – |
| 11 | Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см Volumetric resistivity, Ohm·cm | ГОСТ 6433.2 National State Standard 6433.2 | 1016 | 1016 | – | 1016 | – | ≥1015 |
| 12 | Стойкость к растрескиванию, ч Cracking resistance, h | ASTM D 1693 | >5000 | >5000 | >1000 | >1000 | >5000 | >5000 |

* Данные спецификации.

Specification data.

** Данные ПАО «Нижнекамскнефтехим».

** Data provided by Nizhnekamskneftekhim PJSC.

Coesive L8.92.8 (Industrie Polieco-MPB), а отечественные в основном представлены марками «Метален АПЭ-1» (ЗАО «Метаклэй»), «АТИ-06» (ООО «Изоляционные полимерные материалы»), «Армобонд ПЭ-2К» (НПП «Полипластик») и др.;

- наружного полиэтиленового слоя, толщина которого зависит от диаметра труб и типа покрытия и составляет в среднем 2,0–3,0 мм. Наружный полиэтиленовый слой выполняет защитную функцию

диффузионного барьера, характеризуется низкой влажностепропускной способностью и обеспечивает механическую защиту при укладке (характеризуется высокой механической, ударной прочностью, стойкостью к продавливанию), обладает отличными диэлектрическими характеристиками [7]. Применение бимодального ПЭВП позволяет в несколько раз повысить механическую прочность трехслойного покрытия, увеличить его стойкость к удару, к продавливанию,

причем в широком интервале температур.

Трехслойное покрытие не имеет ограничений по диаметрам труб и может применяться для строительства трубопроводов различного назначения, эксплуатируемых в диапазоне температур от –45 до 80 °С.

По итогам 2016 г. ООО «Маркет Репорт» оценило внутренний рынок полиэтилена (суммарно ПЭВП и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)) для производства

экструзионного покрытия стальных труб для антикоррозионной защиты на уровне 70–75 тыс. т/год. После периода роста в 2012–2015 гг. этот сегмент в 2016 г. снова показал снижение – на 34 %. Пик спроса на ПЭВП и ПЭНП в данном сегменте отмечался в 2015 г. и составил более 110 тыс. т.

До 2012 г. данный сегмент рынка полностью зависел от импортных поставок. В 2015 г. объемы внешних поставок сократились до 56,8 тыс. т за счет роста объемов собственного производства. В 2016 г. зафиксировано очередное снижение импорта полиэтилена для экструзионного покрытия стальных труб большого диаметра – до 29,6 тыс. т. Крупнейшим внешним поставщиком полиэтилена в сегменте переработки традиционно является компания Borealis, объемы импорта полиэтилена которой в 2016 г. составили 19,5 тыс. т, что почти в 2 раза меньше показателя 2015 г.

На сегодняшний день в качестве наружного слоя используются следующие саженатолненные марки ПЭВП: Vorcoat HE 3450 (Borealis AG), HDPE 4206 B (Total Petrochemical), Yuhwa Hiden P 601 Kubl R (KPIC), Lupolen 4552 D (LyondellBasell), Luxene LDPE AM 97 (Industrie Poliecom-PRV) и др. Отечественные материалы представлены тремя отечественными производителями следующих саженатолненных марок ПЭВП: «Метален ПЭ-1» (ЗАО «Метаклэй»), «PE 6146KM» (ПАО «Нижекамскнефтехим») и «Торлен ПЭ-2К-901» (НПП «Полипластик»). Как уже отмечалось, до недавнего времени потребность в полиэтилене для экструзионного покрытия стальных труб большого диаметра удовлетворялась в основном за счет внешних поставок. Первым среди российских производителей в данный сегмент вышло ЗАО «Метаклэй», к концу 2015 г. нарастившее присутствие на профильном рынке до 50 %. В 2015 г. к серийному промышленному производству изоляционной марки бимодального полиэтилена высокой плотности PE6146KM приступило ПАО «Нижекамскнефтехим». Анализ спецификаций [8–12] и характеристик изоляционных марок ПЭ, представленных в табл. 2, показывает, что зарубежные марки Vorcoat HE 3450

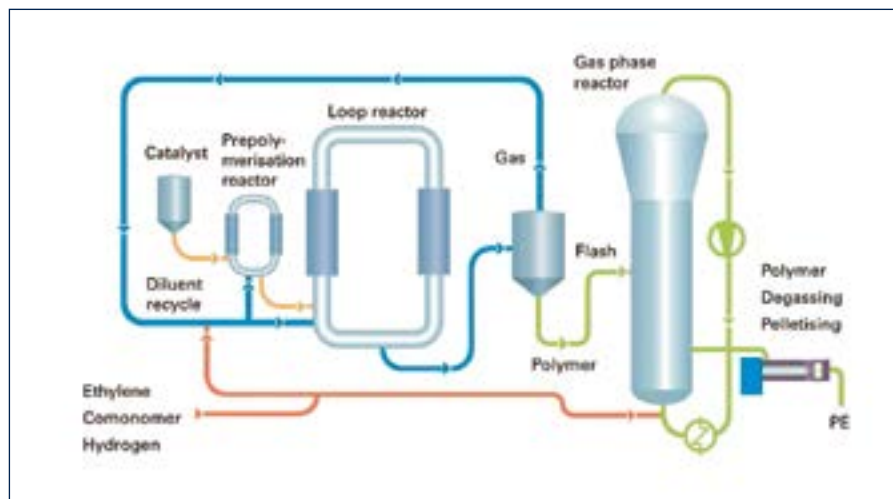


Рис. 2. Принципиальная схема узла полимеризации этилена по технологии Borstar компании Borealis
Fig. 2. Schematic diagram of an ethylene polymerization joint according to the Borstar technology of Borealis

и HDPE 4206B являются бимодальными полиэтиленами высокой плотности (сополимеры этилена с α -олефинами). Плотность всех марок полиэтилена, применяемых в покрытиях, составляет в среднем 0,948–0,955 г/см³, показатель текучести расплава (ПТР при 2,16 кг/190 °С) равен 0,3–0,6 г/10 мин, температура плавления – на уровне 130 °С. При этом из табл. 2 видно, что все представленные в ней полиэтилены характеризуются высокими физико-механическими (прочность при разрыве составляет более 24 МПа, относительное удлинение при 20 ± 5 °С – более 700 %), а также морозостойкими свойствами: относительное удлинение при разрыве при –45 °С составляет более 100 %. Следует отметить, что по такому показателю, как относительное удлинение при разрыве при –45 °С, наивысшие значения (180 %) зафиксированы у полиэтилена марки Vorcoat HE3450, а также у отечественного полиэтилена PE6146KM. Кроме того, одним из важных критериев качества полиэтилена является стойкость к растрескиванию под действием напряжения окружающей среды (ECSR). Результаты исследований полиэтилена марки PE6146KM показали, что образцы, установленные на испытания ECSR, длительность которых превысила 10 тыс. ч, не растрескались в течение длительного времени. Таким образом, PE6146KM по техническим характеристикам не уступает импортным аналогам [13].

На сегодняшний день есть два основных способа получения полиэтиленовых композиций для изоляции стальных труб, а именно:

- сополимеризация этилена с α -олефинами с получением би- или мультимодального ПЭВП;
- изготовление композиции (компаундирование), состоящей из ПЭВП и различных модификаторов его свойств, путем смешения компонентов в расплаве в экструдере. Примером второго пути получения композиции является способ, согласно которому ЗАО «Метаклэй» производит изоляционный материал путем модификации базового ПЭВП наноразмерным алюмосиликатом [14].

Примером первого способа является технология, с помощью которой компания Borealis производит изоляционную марку Vorcoat HE 3450 на установке непрерывного типа под названием Borstar [15, 16].

Данная установка представляет собой минимум два последовательно соединенных реактора суспензионного и газофазного типа (рис. 2). Наличие двух реакторов позволяет путем регулирования ПТР в реакторах в широком диапазоне варьировать молекулярно-массовое распределение и получать требуемые свойства полиэтилена.

Установка Spherilene, которая эксплуатируется ПАО «Нижекамскнефтехим», также представляет собой двухреакторную каскадную систему непрерыв-

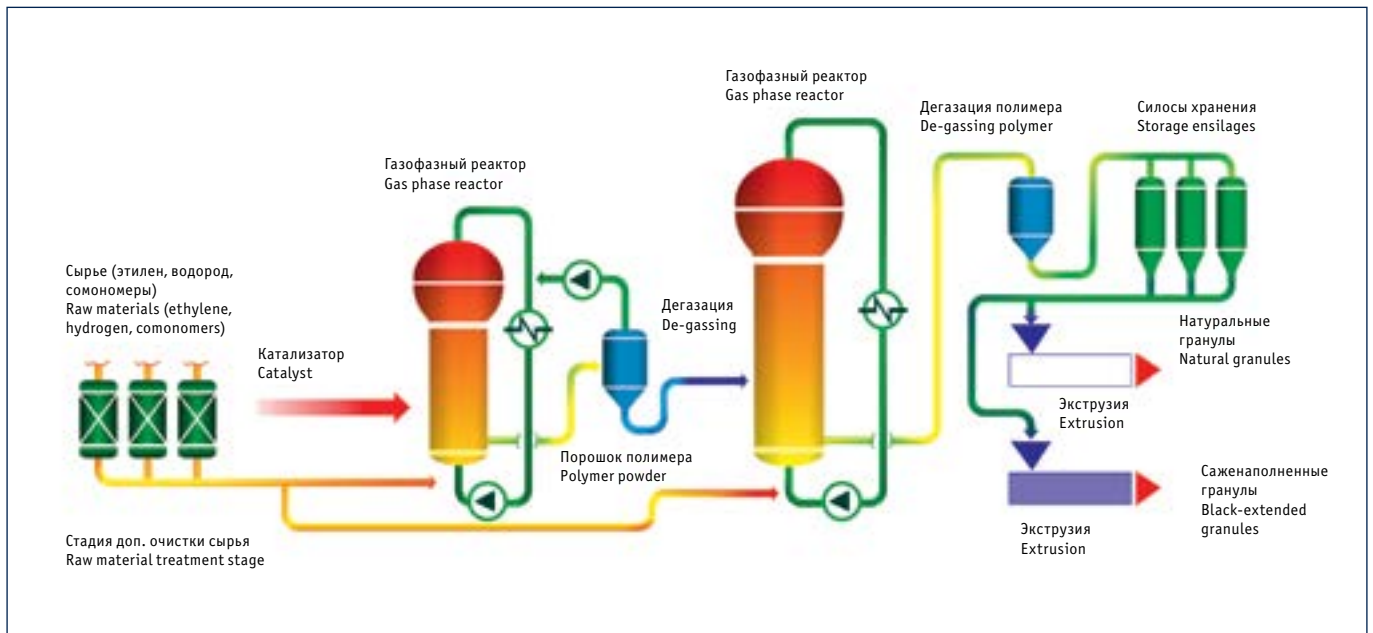


Рис. 3. Принципиальная схема получения полиэтилена по технологии Spherilene
Fig. 3. Schematic diagram of obtaining polyethylene according to the Spherilene technology

ного типа (рис. 3), при этом основным отличием в аппаратном оформлении от технологии Borstar является использование в качестве первого аппарата газофазного реактора. Газофазные реакторы на установке Spherilene представляют собой расширяющиеся в верхней части вертикальные цилиндрические аппараты с решеткой в нижней части. Процесс полимеризации протекает в псевдооживленном слое за счет подачи реакционного газа под слой порошка полимера. Катализатор подается только в первый реактор, реакционные газы – в оба реактора.

Известно, что титан-магниевые катализаторы, используемые в производстве полиолефинов, весьма чувствительны к каталитическим ядам, поэтому для исключения их попадания в процесс сырье (этилен, водород, сомомеры, инертный газ) проходит предварительную дополнительную очистку на специальных высокоэффективных так называемых полировочных катализаторах. Водород в процессе полимеризации этилена используется для регулирования ПТР, а сомомеры (бутен-1 или гексен-1) – для получения заданной плотности.

В целом для двухреакторных технологий функция первого реактора сводится к формированию низкомолекулярной фракции (НМФ) полиэтилена, т. е. в нем происходит процесс полимеризация этилена с получением гомополимера с высокими ПТР и плотностью. Далее порошок полимера из первого реактора переходит во второй, где происходит дальнейшая полимеризация мономеров на активных центрах катализатора. Во втором газофазном реакторе протекает сополимеризация этилена с α -олефинами с образованием высокомолекулярной фракции (ВМФ) полиэтилена, т. е.



Алл Импекс 2001. ООО
Датчики давления,
манометры, термометры,
реле давления
и температуры
ASHCROFT
ADZ NAGANO
NAGANO KEIKI



107023, г. Москва, ул. Электrozаводская, д. 24, стр. 3, оф. 207, тел.: +7 (495) 646-20-92, +7 (495) 921-30-12
e-mail: info@all-impex.ru www.all-impex.ru

полимера с низкими ПТР и плотностью. Подбор оптимальных условий процесса, а именно смешение низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций в определенном сочетании позволяет получать продукт с заданными характеристиками. Поскольку доли фракций, формируемых в двух реакторах, примерно равны, вид кривой молекулярно-массового распределения (ММР) является бимодальным, а суммарное ММР продукта – широким (рис. 4).

Бимодальное ММР полиэтилена позволяет сочетать в себе высокую технологичность и скорость переработки, улучшенную прочность расплава, низкую степень усадки, а также высокие физико-механические свойства, а именно стойкость к растрескиванию под напряжением и в агрессивной среде в широком диапазоне температур, стойкость к истиранию, раздиру, вдавливанию и, что особенно важно, к удару при низких температурах. Поэтому значимыми параметрами, определяющими свойства ПЭ, являются как молекулярно-массовые характеристики, так и тип сомономера (α -олефина) и его содержание в составе полиэтилена, плотность, кристалличность и вязкостные характеристики полимера.

Синтезированный в газозаменных реакторах базовый полимер в виде порошка проходит стадию дегазации, где происходит отделение порошка ПЭ от газов, затем продукт проходит обработку паром и осушку азотом. Далее на стадии экструзии/компаундирования базовый полимер гомогенизируется путем смешения, и в порошок ПЭ для стабилизации полимера вводятся технологические добавки (антиоксиданты, термостабилизаторы, антациды, концентрат технического углерода, модификаторы и т. д.), в результате чего получается продукт в виде готовых гранул. На установке Spherilene ПАО «Нижнекамскнефтехим» функционируют две линии экструзии (рис. 3): на первой выпускается натуральный полиэтилен, на второй – окрашенная саженая композиция. Следует отметить, что ПАО «Нижнекамскнефтехим» освоил оба способа получения полиэтиленовых композиций для изоляции стальных труб: путем синтеза в газозаменных

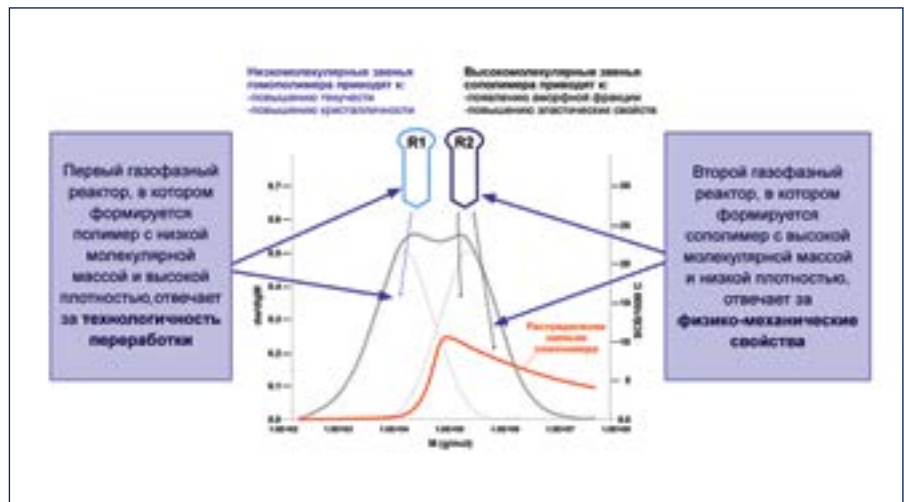


Рис. 4. Бимодальное молекулярно-массовое распределение и его влияние на свойства полиэтилена

Fig. 4. Bimodal molecular mass distribution and its impact upon polyethylene properties

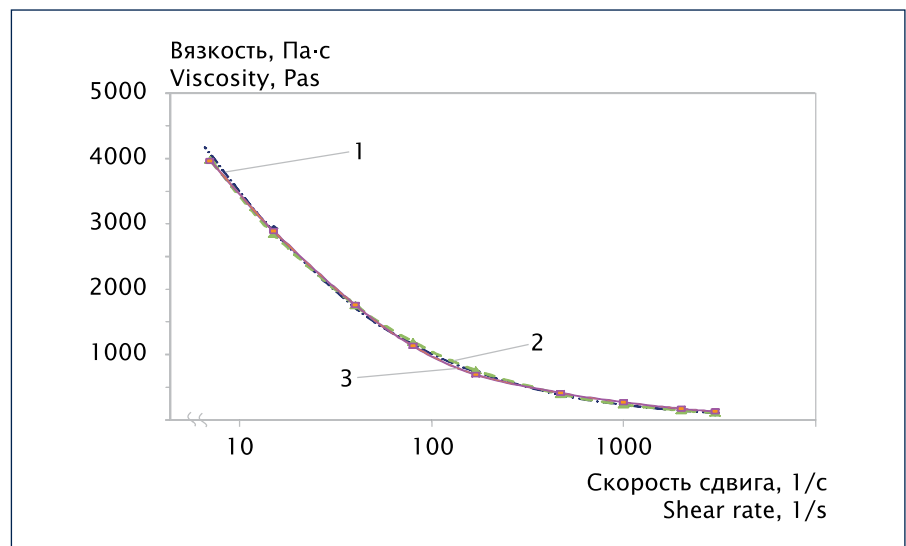


Рис. 5. Реологические кривые образцов полиэтилена:

1 – импортный полиэтилен; 2 – импортный полиэтилен; 3 – PE 6146KM

Fig. 5. Rheological curves of polyethylene samples:

1 – import polyethylene; 2 – import polyethylene; 3 – PE 6146KM

реакторах с получением порошка бимодального ПЭВП и окрашиванием на линии получения саженаяполненных композиций и путем компаундирования базового полимера ПЭВП (натуральных гранул) модифицирующими добавками. Оба способа, реализованные при использовании специальных технических решений, позволяют выпускать полиэтиленовые композиции высокого качества с требуемыми характеристиками, заложенными в отраслевых стандартах. Сравнение реологических характеристик полиэтилена показало (рис. 5), что

течение вязкости композиции PE6146KM схоже с течением импортных материалов и подтверждает близкое поведение при переработке в покрытие. Это очень важно, поскольку нанесение полиэтиленового покрытия является сложным многостадийным процессом, сопровождающимся нагревом полимера в экструдере, подачей горячего расплава на плоскошелевую (кольцевую) головку, наложением покрытия на горячую трубу и его охлаждением. При этом полимер при переработке подвергается существенной деформации, заключающейся

Таблица 3. Свойства полиэтилена РЕ6146КМ до и после переработки в покрытие
Table 3. PE6146KM polyethylene properties before and after it is processed into a coating

| № п/п No. | Наименование показателя Indicator name | Характеристики полиэтилена Polyethylene characteristic | Свойства полиэтиленового покрытия на основе РЕ6146КМ PE6146KM polyethylene coating properties | |
|--------------|---|--|--|---|
| | | | Требования к покрытию Coating requirements | Свойства покрытия Coating properties |
| 1 | Прочность при разрыве, МПа Breaking strength, MPa | 27,0 | – | 26,5 |
| 2 | Относительное удлинение при разрыве при 23 °С, % Tensile strain at break at 23 °C, % | 810 | – | 800 |
| 3 | Относительное удлинение при разрыве при –45 °С, % Tensile strain at break at –45°C, % | 180 | Не менее 100 No less than 100 | 178 |
| 4 | Температура хрупкости, °С Brittleness temperature, °C | Менее –70 Less than –70 | Не более –70 No more than –70 | Менее –70 Less than –70 |
| 5 | Период индукции поглощения кислорода при температуре 200 °С и потоке кислорода 100 мл/мин Oxygen absorption induction period at 200 °C and oxygen rate of 100 mL/min • исходная композиция, мин initial composition, min • изменение периода индукции после 500 ч старения на воздухе при температуре 120 °С, % induction period change after 500 hours of aging in the air at 120 °C, % | 185 при норме не менее 80 185 at the rate of no less than 80 11 при норме не более 50 11 at the rate of no more than 50 | Не менее 80 No less than 80 Не более 50 No more than 50 | >150 <20 |
| 6 | Снижение показателя текучести расплава после испытаний на грибостойкость, % Melt fluidity reduction after funginertness tests, % | – | Не более 20 No more than 20 | 12 |
| 7 | Изменение показателя текучести расплава, в % от исходного значения после выдержки на воздухе при температуре (110 ± 3 °С) в течении 1000 ч, % Melt fluidity change, in % from the initial value after exposure to the air at (110 ± 3 °C) within 1,000 hours, % | – | Не более 25 No more than 25 | 5–10 |
| 8 | Снижение относительного удлинения при разрыве после выдержке на воздухе при температуре (110 ± 3 °С) в течении 1000 ч, % Decrease of the elongation at fracture after exposure to the air at (110 ± 3 °C) within 1,000 hours, % | – | Не более 25 No more than 25 | 10–15 |
| 9 | Устойчивость покрытия к термоциклированию, количество циклов без отслаивания и растрескивания от минус (60 ± 3) до плюс (20 ± 5) °С Coating thermocycling resistance, number of cycles without peeling and cracking from –(60 ± 3) to (20 ± 5) °C | – | Не менее 10 No less than 10 | >10 |

в ориентации материала (особенно на высокоскоростных линиях), выходящего из головки экструдера.

В табл. 3 приведены результаты переработки полиэтилена РЕ6146КМ в диапазоне температур переработки 200–240 °С в покрытие. Как видно из таблицы, при указанных условиях переработки свойства покрытия на основе РЕ6146КМ существенно не изменяются, физико-механические характеристики материала сохраняются. Покрытие не отслаивается и не трескается при воздействии широкого диапазона отрица-

тельных и положительных температур, т. е. устойчиво к термоциклированию. Длительные испытания покрытия под действием высоких температур показали высокую термостабильность материала. Качество покрытия подтверждено положительными заключениями, полученными от ООО «НИИ Транснефть», и заводскими аттестованными испытательными лабораториями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ПАО «Нижнекамскнефтехим» разработана технология получения полиэ-

тилена для наружного покрытия магистральных трубопроводов, основанная на технологии получения бимодального полиэтилена путем газофазной сополимеризации этилена с α -олефинами и компаундирования. Разработанный способ получения позволяет крупнотоннажно выпускать саженаполненный полиэтилен марки РЕ 6146КМ, обладающий хорошей технологичностью нанесения, высокими физико-механическими, тепло- и морозостойкими свойствами и не уступающий зарубежным аналогам.

Литература:

1. Калмыков А.С. Современные тенденции развития мировой энергетики и роль магистрального трубопроводного транспорта России // Вестник Бурятского гос. ун-та. 2013. № 14. С. 153–157.
2. Гладких И.Ф. Разработка нового класса изоляционных материалов для защиты от коррозии подземных газонефтепроводов, обладающих повышенной химической адгезией: дис. ... докт. техн. наук. Уфа, 2004. 24 с.
3. Гиззатуллин Р.Р. Усовершенствование методов защиты магистральных трубопроводов от коррозии в трассовых условиях на основе разработанных новых изоляционных материалов: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Уфа, 2004. 4 с.
4. Низев С.Г. О противокоррозийной защите магистральных и промысловых трубопроводов современными полимерными покрытиями // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2009. № 10. С. 34–43.
5. Сазонов А.П., Петрусенко Е.В., Латышев А.В. Аттестация полиэтиленовых композиций при производстве труб с заводским покрытием для ОАО «Газпром» // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». 2014. № 1. С. 52–54.
6. Низев С.Г. Современные материалы и покрытия, используемые для антикоррозийной защиты магистральных нефтепроводов // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». 2007. № 2. С. 4–12.
7. Иоффе А.А. Отечественные материалы для заводской полиэтиленовой изоляции стальных труб // Полимерные трубы. 2015. № 2 (48). С. 52–54.
8. Polyethylene Borcoat HE3450 [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.borealisgroup.com/Global/Polyolefins/10/03/60/10036086.PDF (дата обращения: 28.09.2017).
9. Polyethylene HDPE 4206B [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://leuna.ru/images/PE/TDS_HDPE4206B_E.pdf (дата обращения: 28.09.2017).
10. Lupolen 4552 D SW00413 [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.simplexnn.ru/file/0004/2378/lp_4552dsw.pdf (дата обращения: 28.09.2017).
11. HDPE [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.kpic.co.kr/hp/en/product/polymer/pol_grade.asp?grade=P601%20KUBLR&pm_cd=2A00
12. Монослойное ПЭ антикоррозионное покрытие Метален ПЭ-21 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.metaclay.ru/produkcziy/izolyacziya-dlya-trub/monoslojnoe-polietilenovoe-antikorrozionnoe-pokryitie-metalen-pe-21> (дата обращения: 28.09.2017).
13. Патент 2599574 С1 РФ. Полиэтиленовая композиция для наружного слоя покрытий стальных труб / В.М. Бусыгин, А.Ш. Бикмурзин, Х.Х. Гильманов и др.; заявитель и патентообладатель – ПАО «Нижнекамскнефтехим». № 2015139657/04; заявл. 17.09.2015; опубл. 10.10.2016. Бюл. № 28.
14. Патент 2520434 С1 РФ. Способ очистки немодифицированного бентонита на основе монтмориллонита / С.В. Штепа, Ф.Н. Бахов, Н.В. Скоробогатов; заявитель и патентообладатель – ЗАО «Метаклэй». № 2013115194/05; заявл. 05.04.2013; опубл. 27.06.2014. Бюл. № 18.
15. Патент 2147310 С1 РФ. Полиэтиленовая композиция / Али Харлин, Аймо Сахила, Вели Килпеляйнен, Андерс Ньюмарк; заявитель и патентообладатель – «Бореалис Полимерс Ой» (FI). № 97111881/04; заявл. 08.12.1995; опубл. 10.04.2000. Бюл. № 10.
16. Infrastructure Pipe Systems [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.borealisgroup.com/en/polyolefins/pipes-fittings/infrastructure-pipe-systems/ (дата обращения: 28.09.2017).

References:

1. Kalmykov A.S. Modern Development Trends of the Global Energy Industry and the Role of Main Pipeline Transport of Russia. Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of Buryat State University, 2013, No. 14, P. 153–157. (In Russian)
2. Gladkikh I.F. Development of a New Class of Insulating Materials for Anti-Corrosion Protection of Underground Gas and Oil Pipes which Possess Elevated Chemical Adhesion: Doctoral Thesis in Engineering Sciences. Ufa, 2004, 24 pp. (In Russian)
3. Gizzatullin R.R. Improving the Methods of Protecting Main Pipelines from Corrosion in Field Conditions based upon Newly Developed Insulating Materials: Synopsis of the Doctoral Thesis in Engineering Sciences, Ufa, 2004, 4 pp. (In Russian)
4. Nizyev S.G. On Anti-Corrosion Protection of Main and Field Pipelines with the Help of Modern Polymer Coatings. Territorija NEFTEGAS = Oil and Gas Territory, 2009, No. 10, P. 34–43. (In Russian)
5. Sazonov A.P., Petrusenko E.V., Latyshev A.V. Attestation of Polyethylene Composition during the Production of Pipes with a Yard Coating for Gazprom OJSC. Korroziya Territorii NEFTEGAS = Corrosion of Oil and Gas Territory, 2014, No. 1, P. 52–54. (In Russian)
6. Nizyev S.G. Modern Materials and Coatings Used for Anti-Corrosion Protection of Main Oil Pipelines. Korroziya Territorii NEFTEGAS = Corrosion of Oil and Gas Territory, 2007, No. 2, P. 4–12. (In Russian)
7. Ioffe A.A. Domestic Materials for Yard Polyethylene Insulation of Steel Pipes. Polimernye trubyy = Polymer Pipes, 2015, No. 2 (48), P. 52–54. (In Russian)
8. Polyethylene Borcoat HE3450 [Electronic source]. Access mode: www.borealisgroup.com/Global/Polyolefins/10/03/60/10036086.PDF (Access date: September 28, 2017).
9. Polyethylene HDPE 4206B [Electronic source]. Access mode: http://leuna.ru/images/PE/TDS_HDPE4206B_E.pdf (Access date: September 28, 2017).
10. Lupolen 4552 D SW00413 [Electronic source]. Access mode: www.simplexnn.ru/file/0004/2378/lp_4552dsw.pdf (Access date: September 28, 2017).
11. HDPE [Electronic source]. Access mode: www.kpic.co.kr/hp/en/product/polymer/pol_grade.asp?grade=P601%20KUBLR&pm_cd=2A00 (Access date: September 28, 2017).
12. PE monolayer anticorrosive coating Metalen PE-21 [Electronic source]. Access mode: <http://www.metaclay.ru/produkcziy/izolyacziya-dlya-trub/monoslojnoe-polietilenovoe-antikorrozionnoe-pokryitie-metalen-pe-21> (Access date: September 28, 2017).
13. Patent 2599574 C1 of the Russian Federation. Polyethylene Composition of the External Coating Layer of Steel Pipes. Authors – V.M. Busygin, A.Sh. Bikmurzin, Kh.Kh. Gilmanov, et al.; the applicant and patent holder – Nizhnekamskneftekhim PJSC. No. 2015139657/04; application date: September 17, 2015; publication date: October 10, 2016, Bulletin No. 28. (In Russian)
14. Patent 2520434 C1 of the Russian Federation. Form of Treatment of Non-Modified Bentonite based upon Montmorillonite. Authors – S.V. Shtepa, F.N. Bakhov, N.V. Skorobogatov; the applicant and patent holder – Metakley CJSC. No. 2013115194/05; application date: April 5, 2013; publication date: June 27, 2014, Bulletin No. 18. (In Russian)
15. Patent 2147310 C1 of the Russian Federation. Polyethylene Composition. Authors – Ali Harlin, Aimo Sahila, Veli Kilpelyaine, Anders Numark; the applicant and patent holder – Borealis Polymers Oy (FI) No. 97111881/04; application date: December 8, 1995; publication date: April 10, 2000, Bulletin No. 10. (In Russian)
16. Infrastructure Pipe Systems [Electronic source]. Access mode: www.borealisgroup.com/en/polyolefins/pipes-fittings/infrastructure-pipe-systems/ (Access date: September 28, 2017).