

ДИФФУЗИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ И ВРЕМЯ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ СТЕНКИ ПОЛИМЕРНОЙ ТРУБЫ

Анатолий Чалых, Владимир Герасимов, Рамиль Хасбиуллин
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН

Несмотря на все преимущества полимерных труб их использование в питьевом водоснабжении всячески тормозится сторонниками «металлического лобби». Главным аргументом при этом является якобы имеющая место проницаемость полимерных труб по отношению к содержащимся в грунте к загрязняющим веществам, в первую очередь, к углеводородам. Несмотря на то, что диффузия – физический процесс, наличие которого при определенных условиях нельзя отрицать, говорить о ее значимости (как любого физического процесса) без количественной оценки невозможно и бессмысленно.

Анализ процессов массопереноса различных материалов, выполненный отечественными и зарубежными авторами и впервые обобщенный в монографии С.А.Рейтлингера [1], показал, что все материалы проницаемы. Различия между ними проявляются прежде всего в количественных характеристиках, определяющих этот процесс. Ниже приведены ориентировочные значения газопроницаемости некоторых групп материалов при 20°C и толщине мембраны 1 см.

Мы не склонны обсуждать механизмы проницаемости, поскольку считаем, что при решении технических задач главной характеристикой материала является константа, характеризующая процесс массопереноса. Среди этих констант фундаментальное значение имеют – коэффициенты диффузии (D), характеризующие трансляционную подвижность пенетрантов (газов, растворителей, пластификаторов, масел, воды и т.д.) в материале мембраны;

Таблица 1. Газопроницаемость материалов

Материал	Газопроницаемость см ³ /(см ² · с · атм)
Ткани	10 ¹ ÷ 10 ⁵
Бумага, кожа, керамика	10 ⁻⁵ ÷ 10 ¹
Жидкости	10 ⁻⁶ ÷ 10 ⁻⁵
Полимеры	10 ⁻¹² ÷ 10 ⁻⁶
Неорганические соли, стекла	10 ⁻¹⁵ ÷ 10 ⁻¹²
Металлы	10 ⁻¹⁶ и ниже

– коэффициенты проницаемости (P), определяющие поток пенетранта при наличии перепада концентраций, парциального давления, химического потенциала и т. д.;

– коэффициенты растворимости (S), характеризующие пределы растворения пенетрантов в материале мембраны.

Напомним, что все эти характеристики связаны между собой простым соотношением

$$P=DS.$$

Очевидно, что защитные свойства стенок полимерных труб определяются условиями их эксплуатации, а также жидкостями и газами, которые по ним транспортируются. Например, при транспортировке природного газа принципиальное значение имеет поток газа через стенку трубы во внешнюю среду. Именно

этот поток определяет потери газа при транспортировке. Если речь идет о транспортировке воды, то определяющей будет миграция загрязняющих ингредиентов почв через стенку внутрь трубы. И в том, и в другом случае, как и во всех прочих, защитные свойства стенок будут определяться коэффициентами массопереноса и граничными условиями (разностью концентраций по разные стороны стенки трубы).

Рассмотрим случай миграции углеводородной фазы из загрязненной почвы, контактирующей с трубой, через ее стенку внутрь. С формальной точки зрения процесс массопереноса для полимерной трубы, изготовленной из полиэтилена, не содержащего в начале загрязняющих компонентов, описывается двумя стадиями: нестационарной, на протяжении которой загрязняющий компонент растворяется во внешнем

Таблица 2. Коэффициенты диффузии органических растворителей в ПЭВП (степень кристалличности 40%) при температуре 25 °С.

Пенетрант	D, см ² /с	Пенетрант	D, см ² /с
Метан	$2 \cdot 10^{-7}$	Морфолин	$0,08 \cdot 10^{-7}$
Азот	$1,4 \cdot 10^{-7}$	Ацетон	$0,5 \cdot 10^{-7}$
Пентан	$0,3 \cdot 10^{-7}$	Дихлорметан	$0,45 \cdot 10^{-7}$
Гексан	$0,25 \cdot 10^{-7}$	Хлороформ	$0,34 \cdot 10^{-7}$
Гептан	$0,22 \cdot 10^{-7}$	Тетрахлорметан	$0,1 \cdot 10^{-7}$
Октан	$0,19 \cdot 10^{-7}$	Дихлорэтан	$0,24 \cdot 10^{-7}$
Нонан	$0,16 \cdot 10^{-7}$	Хлорбензол	$0,3 \cdot 10^{-7}$
Декан*	$0,75 \cdot 10^{-7}$	Хлоргептан	$0,15 \cdot 10^{-7}$
Ундекан*	$0,61 \cdot 10^{-7}$	Метанол	$2,6 \cdot 10^{-7}$
Тридекан*	$0,26 \cdot 10^{-7}$	Этанол	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Бензол	$0,38 \cdot 10^{-7}$	Н-пропанол	$0,76 \cdot 10^{-7}$
Толуол	$0,33 \cdot 10^{-7}$	Изо-пропанол	$0,42 \cdot 10^{-7}$
пара-Ксилол	$0,31 \cdot 10^{-7}$	Н-бутанол	$0,48 \cdot 10^{-7}$
Мета-Ксилол	$0,32 \cdot 10^{-7}$	Изо-бутанол	$0,4 \cdot 10^{-7}$
Пиридин	$0,23 \cdot 10^{-7}$	Вода	$0,36 \cdot 10^{-7}$
Метиламин	$0,95 \cdot 10^{-7}$	Перхлорэтан	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Диэтиламин	$0,25 \cdot 10^{-7}$	Этилацетат	$0,47 \cdot 10^{-7}$
Триэтиламин	$0,1 \cdot 10^{-7}$	Циклогексан	$0,54 \cdot 10^{-7}$

* - определено по данным набухания в жидкости.

слое трубы и мигрирует к внутренней стенке, и стационарной, характеризующейся установившимся потоком загрязняющего компонента через стенку трубы и выходом во внутреннее пространство. На этой стадии происходит загрязнение, например, транспортируемой воды, диффундирующим ингредиентом.

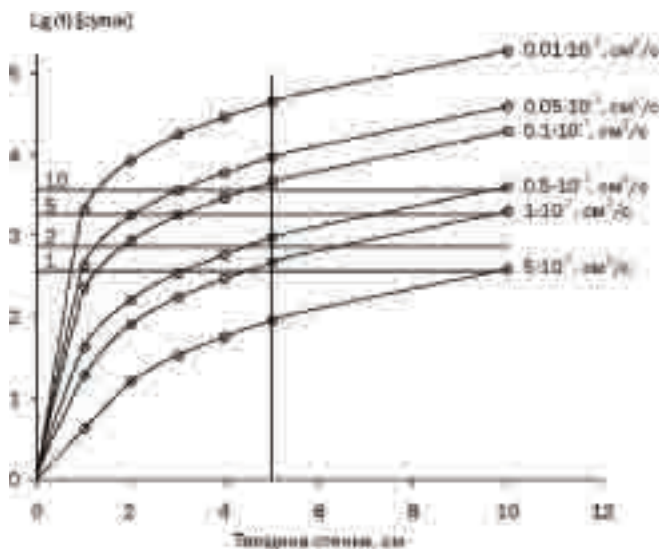
Очевидно, что время защитного действия трубы связано с протяженностью нестационарной стадии переноса. Оценить время защитного действия, которое в практике диффузионных процессов обозначают как «время запаздывания» или «время задержки» (τ), можно по уравнению Дайнеса-Баррера [1]

$$\tau = \frac{L^2}{6D}$$

Здесь L – толщина стенки в см,
 D – коэффициент диффузии в $\text{см}^2/\text{с}$.

Таким образом, для расчета времени защитного действия необходимо знание коэффициента диффузии загрязняющих веществ в полимерном материале и толщины стенки конкретной трубы.

Рис. 1. Номограмма определения времени защитного действия стенки полимерной трубы различной толщины в зависимости от коэффициентов диффузии углеводородов в ПЭВП. Температура 25 °С. Залита область типичных коэффициентов диффузии органических растворителей (см. таблицу 1). Цифрами в поле номограммы обозначены годы. Пояснения в тексте.



В таблице 2 приведены заимствованные из литературы [2, 3] и полученные нами [4] коэффициенты диффузии органических растворителей в полиэтилен. Можно видеть, что диапазон изменения коэффициентов диффузии достаточно широк. Для предельных, ароматических, хлорсодержащих углеводородов, спиртов, аминов и т.д. коэффициенты диффузии изменяются на полтора десятичных порядка от $0,08 \cdot 10^{-7}$ до $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

На основании этих значений и различных толщин стенок, используя соотношение Дайнеса-Баррера, мы рассчитали номограмму, устанавливающую взаимосвязь времени защитного действия, толщины стенки и коэффициентов диффузии. Результаты расчетов представлены на рис. 1.

На поле рисунка кроме расчетных кривых, полученных для различных коэффициентов диффузии, нанесены горизонтальные линии, соответствующие 1, 2, 5 и 10 годам наблюдения. Вертикальная линия соответствует стенке с толщиной 5 см для трубы диаметром 50 см.

Можно видеть, что для большинства углеводородов (область залита на рисунке) время защитного действия стенок трубы больше трех лет. Увеличение толщины на 1 см приводит к увеличению времени защитного действия до 4 лет и т.д. Заметим, что эти расчеты проведены для максимально возможно жестких условий загрязнения внутреннего объема трубы, когда труба в течение всего расчетного времени находится не в земле с углеводородами, а в жидкой фазе углеводородов (т.е. обсуждается вариант, когда труба полностью погружена в тот или иной химический реагент). Мы считаем, что в реальных условиях эксплуатации, когда углеводородные загрязняющие компоненты адсорбированы компонентами почвы и, соответственно, их концентрация на внешней стенке трубы значительно меньше, поэтому время защитного действия будет существенно выше. Такая диффузионная задача также решена, однако для получения численных значений времени защитного действия необходимо знать конкретные концентрации загрязняющих компонентов в почвах.

В заключение отметим, что данная номограмма позволяет наметить путь совершенствования структуры стенок трубы, который может привести к увеличению времени защитного действия. С этой целью следует либо увеличить степень кристалличности полимера (результаты приведены для полимера со степенью кристалличности 40%), либо ввести в состав полимера фракции полиолефина с более высокой степенью кристалличности. Оба эти приема приводят к снижению коэффициента диффузии в пределах одного десятичного порядка и увеличению времени защитного действия до 10-30 лет.

Литература

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
2. R. Laine, J. Osburn // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 15. № 1. P. 327.
3. F. Ranalli // Mater. Plast. 1955. V. 21. № 9. P. 736.
4. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987, 311 с.