

ВПЛИВ ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ ВОДНЮ З МЕТАНОМ НА ФІЗИЧНУ ТА ХІМІЧНУ СТРУКТУРУ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ТРУБ З ПЕ-80

М.В. Юрженко^{1,2}, М.О. Ковальчук¹, В.Ю. Кондратенко¹, В.Л. Демченко^{1,2}, К.Г. Гусакова²,
В.С. Вербовський³, Г.В. Жук³, К.П. Костогриз⁴, І.А. Гоцик⁵

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: 4chewip@gmail.com

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України. 02160, м. Київ, вул. Харківське шосе, 48. E-mail: dvaleriy@ukr.net

³Інститут газу НАН України. 03113, м. Київ, вул. Дехтярівська, 39. E-mail: company_era@ukr.net

⁴ТОВ «Нафтогазбудінформатика». 04053, м. Київ, вул. Кудрявський узвіз, 5б. E-mail: Kostohryz@nas.gov.ua

⁵ТОВ «Регіональна газова компанія». 01010, м. Київ, вул. Князів Острозьких, 32/2

У роботі представлено результати комплексних структурних досліджень ефекту впливу сумішей газоподібного водню з природним газом у співвідношеннях 10 % H₂/90 % CH₄ та 20 % H₂/80 % CH₄ на матеріал полімерних труб з ПЕ-80, які раніше не експлуатувались. Виявлено збільшення кількості кристалічної фази в матеріалі під дією водневих сумішей та появу кристалів нової форми. Зроблено припущення, що зміну структури кристалічної фази спровоковано конкуруючою дією молекул водню та метану. Встановлено, що вплив водневих сумішей на матеріал поліетиленових труб має фізичний характер. Змін у хімічній структурі матеріалу поліетиленових труб не виявлено. Дана робота є початком масштабніших досліджень, у ході яких планується дослідження довготривалого впливу сумішей водню з природним газом через 12 та 24 місяців наводнювання. Бібліогр. 8, табл. 4, рис. 6.

Ключові слова: поліетилен, ПЕ-80, суміші природного газу, суміші водню, транспорт водню

Вступ. Питання можливості транспортування водню та його сумішей впливає з необхідності заміщення традиційних видів пального, таких як вугілля, нафта та природний газ. Саме питання є комплексним і ставить нові завдання як для полімерного матеріалознавства, так і для промисловості. Можливість транспортування водню досліджується світовими профільними установами вже більш ніж 10 років [1]. В Україні подібні дослідження проводяться вже 3 роки [2, 3]. Не дивлячись на те, що подібні дослідження проводяться вже певний час, питання ефекту довготривалого впливу водню на технічні поліетиленові все ще залишається відкритим.

У даній роботі проведено комплексні дослідження впливу сумішей водню з природним газом на фізичну та хімічну структуру матеріалу поліетиленових труб з ПЕ-80, що попередньо не використовувались у діючих газорозподільних мережах України. Представлені результати є підґрунтям для майбутнього масштабнішого дослідження, метою якого є вивчення можливості транспортування чистого водню та водневих сумішей з природним газом діючими в Україні та ЄС газорозподільними мережами.

Матеріали. Для досліджень використовували дві газові суміші водню з метаном у співвідно-

шеннях 10 % H₂/90 % CH₄ та 20 % H₂/80 % CH₄. Для вивчення впливу газових сумішей на структуру матеріалу поліетиленових труб з використанням їх натурних зразків було побудовано науково-дослідний стенд (рис. 1). Для досліджень були відібрані зразки поліетиленових труб з ПЕ-80 виробництва ТОВ «Ельпласт-Львів» 04.09.2020 р. із зовнішнім діаметром 63 мм; товщиною стінки 3,6 мм; SDR 17,6 (рис. 2) (позначені надалі як НОВІ, які попередньо не були в експлуатації). Процес виготовлення стенду наведено у [4].

Методи досліджень. Структурні дослідження матеріалу внутрішньої поверхні стінки поліетиленових труб у повздовжньому напрямку до основної осі труби досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів. Детальний опис параметрів процесу досліджень наведено у [4].

Інфрачервону спектроскопію (ІЧ) матеріалу внутрішньої поверхні стінок та об'єму (на глибині 1 мм від внутрішньої поверхні стінки) поліетиленових труб проводили на відбиття на спектрометрі з Фур'є перетворенням «Tensor 37» виробництва компанії «Bruker Corp.», по аналогії з попередньою роботою [4].

Перед початком наводнювання стенд для випробування на щільність, міцність та герметичність продували повітрям при тиску 3 бар, а потім

Юрженко М.В. – <https://orcid.org/0000-0002-5535-731X>, Ковальчук М.О. – <https://orcid.org/0000-0003-2161-643X>, Кондратенко В.Ю. – <https://orcid.org/0009-0003-3521-9639>, Демченко В.Л. – <https://orcid.org/0000-0001-9146-8984>, Гусакова К.Г. – <https://orcid.org/0000-0002-0827-7042>, Вербовський В.С. – <https://orcid.org/0000-0003-4684-6768>, Жук Г.В. – <https://orcid.org/0000-0001-6615-8239>

© М.В. Юрженко, М.О. Ковальчук, В.Ю. Кондратенко, В.Л. Демченко, К.Г. Гусакова, В.С. Вербовський, Г.В. Жук, К.П. Костогриз, І.А. Гоцик, 2023

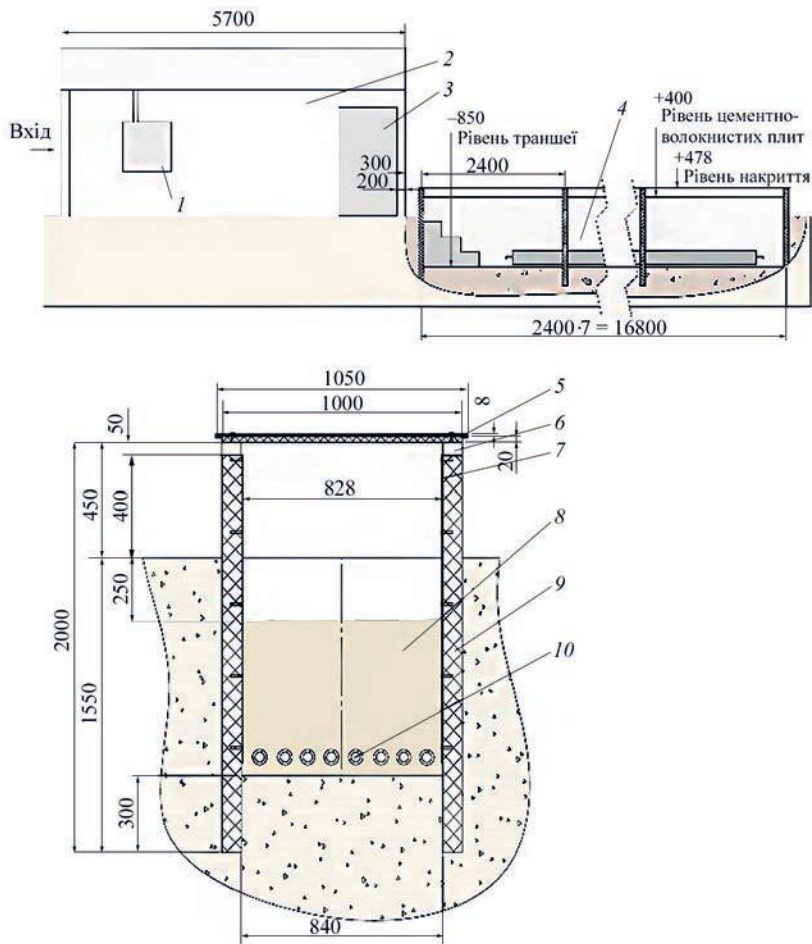


Рис. 1. Схема науково-дослідного стенду: 1 – шафа керування; 2 – приміщення для наводнювання та моніторингу; 3 – шафа для балонів; 4 – траншея; 5 – металеве покриття; 6 – пази для витоків газу; 7 – цементно-волокнисті плити; 8 – пісок; 9 – брус (сосна) 60×80×2000; 10 – труби

інертним газом (азотом) з метою витіснення повітря. У ході експерименту після наводнювання в стенді підтримувався тиск 3 бар. При падінні тиску в стенді тиск піднімали до 3 бар. Контроль тиску сумішей водню з природним газом в стенді відбувався щоденно. Різких падінь тиску ($P > 0,1$ бар) за добу не зафіксовано.

Перед початком досліджень ефекту впливу водневих сумішей на матеріал поліетиленових труб дослідний стенд розводнювали та продували газоподібним азотом.

Після відбору зразків труб їх вакуумували та транспортували до лабораторії в закритому контейнері, унеможливаючи вплив ультрафіолетового випромінювання.

Результати досліджень. Рентгеноструктурний аналіз. У ході аналізу результатів рентгено-



Рис. 2. Зразок поліетиленової труби з PE-80 виробництва ТОВ «Ельпласт-Львів»

структурних досліджень матеріалу поліетиленових труб до наводнювання (рис. 3) встановлено присутність кристалічних дифракційних максимумів.

I , відн. од.

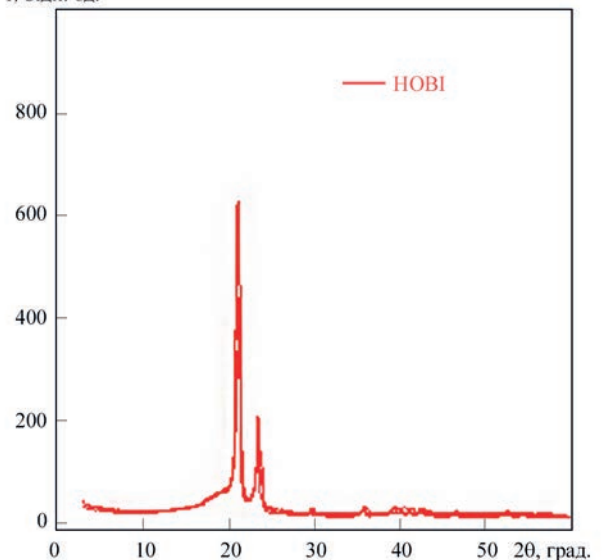


Рис. 3. Ширококутові дифракційні криві (НОВІ) рентгеноструктурного аналізу матеріалу поліетиленових труб до наводнювання: I , відн. од. – відносна інтенсивність відбитого рентгенівського пучка

Таблиця 1. Розміри кристалітів за дифракційними максимумами зразка матеріалу труби до наводнювання

2θ, град.	d, Å	Спроб	ПШПМ сум., град.	ПШПМ інстр., град.	ПШПМ зразка, град.	Розмір кристалітів, Å
21,000	4,2304	36483	0,5000	0,1303	0,3697	218,7
23,500	3,8037	10621	0,5000	0,1303	0,3697	219,6
29,450	3,0330	270	0,3000	0,1273	0,1727	476,2
35,650	2,5185	691	0,4000	0,1135	0,2865	291,5
39,150	2,3010	896	0,6000	0,1076	0,4924	171,4
40,100	2,2487	512	0,4000	0,1062	0,2938	288,1
41,050	2,1988	674	0,7000	0,1049	0,5951	142,7
42,400	2,1319	817	0,7000	0,1031	0,5969	142,9
52,400	1,7462	618	0,7000	0,1009	0,5991	142,9

мів на фоні уявного аморфного гало з вершиною при $2\theta_{\max} \approx 20^\circ$, що вказує на аморфно-кристалічну структуру матеріалу [5].

Відносний рівень кристалічності ($X_{кр}$) досліджуваних полімерних зразків обчислено за методом Метьюза [6]:

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам}) \cdot 100 \quad (1)$$

де $Q_{кр}$ – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру полімеру; $Q_{кр} + Q_{ам}$ – площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіювання ($2\theta_1 \div 2\theta_2$), у якому проявляється аморфно-кристалічна структура полімеру.

Оцінку ефективного розміру кристалітів (L) зразків проведено за методом Шеррера [7]:

$$L = K\lambda(\beta \cos \theta_{\max})^{-1}, \quad (2)$$

де K – стала, пов'язана з формою кристалітів (при невідомій їх формі $K = 0,9$); β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) дифракційного максимуму.

Оцінка показала, що для зразка поліетилену ПЕ-80, що попередньо не використовувався в газорозподільних мережах та не перебував під дією газу та водневих сумішей, ступінь кристалічності становить $X_{кр} = 67,29\%$ при середньому розмірі кристалітів $L = 23,32$ нм. Розмір кристалітів за окремими дифракційними максимумами наведено в табл. 1, де ПШПМ – повна ширина половини максимуму (ширина спектральної кривої, виміряна між тими точками на осі γ , які є половиною максимальної амплітуди), ПШПМ сум. – повна ширина половини максимуму сумарна, ПШПМ інстр. – повна ширина половини максимуму інструментальна.

Результати рентгеноструктурного аналізу матеріалу поліетиленових труб після 6-ти місяців наводнювання газовими сумішами наведено на рис. 4. Встановлено, що у даному випадку матеріал так само, як і вихідні зразки, характеризуються аморфно-кристалічною структурою, на що вказує присутність кристалічних дифракційних максимумів на фоні уявного аморфного гало з вершиною при $2\theta_{\max} \approx 20^\circ$.

Встановлено, що у матеріалі поліетиленових труб, які знаходилися під дією газових сумішей,

I, відн. од.

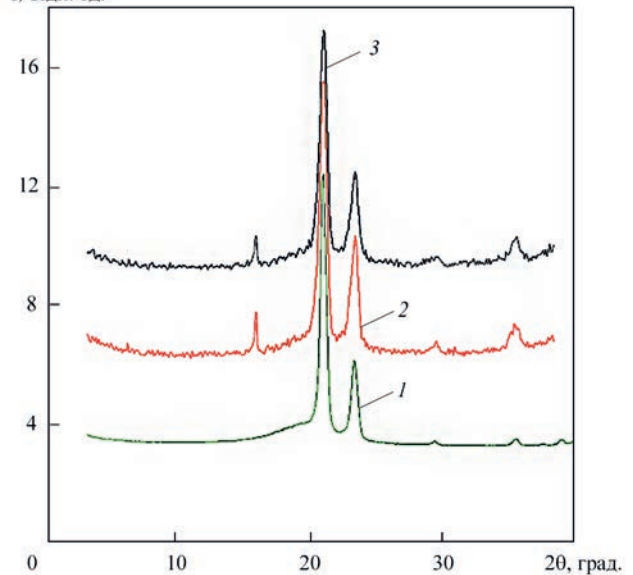


Рис. 4. Порівняльні графіки ширококутових дифракційних кривих рентгеноструктурного аналізу матеріалу поліетиленових труб до і після 6 місяців наводнювання: 1 – НОВІ; 2 – НОВІ 10% H₂; 3 – НОВІ 20% H₂

з'являються як нові дифракційні максимуми при $2\theta_{\max} \approx 15,8^\circ$, так і зростає інтенсивність дифракційних максимумів при $2\theta_{\max} \approx 29,5^\circ$ та $35,6^\circ$, що свідчить про збільшення кристалічності матеріалу поліетиленових труб.

Оцінка ступеня кристалічності показала, що для зразків поліетиленових труб, які знаходилися під дією газових сумішей 10% H₂/90% CH₄ та 20% H₂/80% CH₄, ступінь кристалічності $X_{кр}$ зростає і становить 77,06% та 76,19% відповідно (табл. 2).

Встановлено, що середній розмір кристалітів L у зразках матеріалу поліетиленових труб, які знаходилися під дією газових сумішей, є знач-

Таблиця 2. Ступінь кристалічності матеріалу поліетиленових труб, розрахована за даними рентгеноструктурного аналізу

Зразок	$X_{кр}, \%$	$L, \text{нм}$
НОВІ	67,29	23,32
НОВІ 10 % H ₂	77,06	15,78
НОВІ 20 % H ₂	76,19	15,78

Таблиця 3. Розміри кристалітів за дифракційними максимумами зразка, що перебував під дією газової суміші 10% H₂/90% CH₄

2θ, град.	d, Å	Спроб	ПШПМ сум., град.	ПШПМ інстр., град.	ПШПМ зразка, град.	Розмір кристалітів, Å
17,250	5,1386	10	0,2000	0,1303	0,0697	1153,7
22,400	3,9658	834	0,7000	0,1303	0,5697	142,3
24,750	3,5943	251	0,6000	0,1303	0,4697	173,3
37,000	2,4276	61	0,9000	0,1110	0,7890	106,3

Таблиця 4. Розміри кристалітів за дифракційними максимумами зразка, що перебував під дією газової суміші 20% H₂/80% CH₄

2θ, град.	d, Å	Спроб	ПШПМ сум., град.	ПШПМ інстр., град.	ПШПМ зразка, град.	Розмір кристалітів, Å
17,250	5,1365	12	0,2000	0,1303	0,0697	1153,7
22,400	3,9658	725	0,7000	0,1303	0,5697	142,3
24,750	3,6943	213	0,6000	0,1303	0,4697	173,3
37,050	2,4245	83	0,9000	0,1110	0,7890	106,3

но меншим у порівнянні з вихідним матеріалом і становить 15,78 нм в обох випадках. Для розрахунків використовували дифракційні максимуми при $2\theta_{\max} \approx 21,0^\circ$ та $23,4^\circ$. Розмір кристалітів та міжплощинні відстані за окремими дифракційними максимумами зразків, які перебували під дією газових сумішей 10% H₂/90% CH₄ та 20% H₂/80% CH₄ відповідно, наведено в табл. 3, 4.

Інфрачервона спектроскопія. На рис. 5 наведені спектри ІЧ матеріалу з внутрішньої поверхні та об'єму стінок зразків труб. На рис. 6 наведено порівняльні спектри ІЧ спектроскопії матеріалу з внутрішньої поверхні та об'єму стінок зразків труб до і після 6-ти місяців наводнювання газовими сумішами 10% H₂/90% CH₄ та 20% H₂/80% CH₄.

З порівняльних ІЧ спектрів до і після 6-ти місяців наводнювання зразків матеріалів поліетиленових труб видно, що хімічна структура поліетилену не зазначала змін, що впливає з відсутності нових або зсуву існуючих піків, які відповідають за хімічні зв'язки або групи атомів. Видно, що спектри поглинання для усіх зразків подібні і є типовими для поліетиленів. Необхідно зазначити, що на спектрах зразків, які знаходилися під дією газової суміші 20% H₂/80% CH₄, підвищується інтенсивність піків у діапазоні довжин хвиль

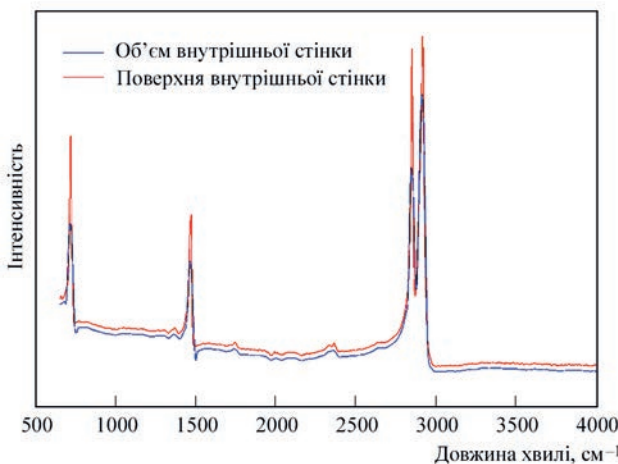


Рис. 5. ІЧ спектри матеріалу внутрішньої поверхні та об'єму стінок зразків труб до наводнювання

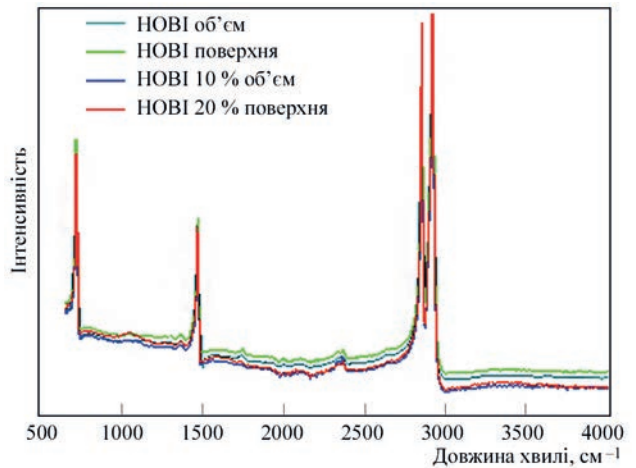


Рис. 6. Порівняльні ІЧ спектри матеріалу внутрішньої поверхні та об'єму стінок зразків труб до та після 6-ти місяців наводнювання

1000...1200 та 3300...3500 см⁻¹, які відповідають за коливання С-О-Н та -ОН груп, що може свідчити про певну взаємодію молекул водню з полімерними ланцюгами поліетилену, ймовірно дипольного характеру, з їх бічними групами атомів [8].

Висновки

У роботі проведено комплексні дослідження впливу газових сумішей водню з метаном у співвідношеннях 10 % H₂/90 % CH₄ та 20 % H₂/80 % CH₄ на фізичну та хімічну структуру матеріалу поліетиленових труб з ПЕ-80, які попередньо не експлуатувались.

За результатами рентгеноструктурного аналізу виявлено наявність впливу водневих сумішей, що проявляється в збільшенні кристалічної фази та появі нових піків кристалічності, тобто нових типів кристалів, завдяки яким і відбувається збільшення ступеня кристалічної фази під дією водневих сумішей.

Вплив газових сумішей на матеріал поліетиленових труб має фізичний характер, що впливає з відсутності нових або зсуву існуючих піків ІЧ спектрів, які відповідають за хімічні зв'язки

або групи атомів. Зроблено припущення, що зміна структури кристалічної фази спровокована конкуруючою дією молекул водню та метану, при цьому метан може виступати в ролі розчинника поліетилену низької концентрації у газоподібному стані, що супроводжується незначним набуханням поліетилену та незначними структурними змінами фізичного характеру. Молекули водню в такому випадку сприяють формуванню кристалітів меншого розміру та нової форми.

Змін в хімічній структурі матеріалу поліетиленових труб не виявлено.

Список літератури/References

1. Dodds, P.E., Demoullin, S. (2013) Conversion of the UK Gas System to Transport Hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(8), 7189–7200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.070>
2. Казда С., Уніговський Л. (2020) Наукове супроводження експериментів транспортування сумішей водню та природного газу розподільними газопроводами. *Нафтогазова галузь України*, 5, 9–14.
3. Kozda, S., Unihovskiy, L. (2020) Scientific support of experiments on transportation of mixtures of hydrogen and natural gas through distribution gas pipelines. *Naftogazova Galuz Ukrainy*, 5, 9–14 [in Ukrainian].
4. Костогриз К., Височанський І., Колесник С. (2020) Перші випробування водню в українських газових мережах. *Нафтогазова галузь України*, 5, 24–30.
5. Kostohryz K., Vysochanskyi I., Kolesnyk S. (2020) The first tests of hydrogen in Ukrainian gas networks. *Naftogazova Galuz Ukrainy*, 5, 24–30 [in Ukrainian].
6. Юрженко М.В., Ковальчук М.О., Кондратенко В.Ю. та ін. (2023) Вплив газових сумішей водню з метаном на фізичну та хімічну структуру поліетиленових труб діючих газорозподільних мереж України. *Технічна діагностика та неруйнівний контроль*, 2, 41–46. DOI: <https://doi.org/10.37434/tdnk2023.02.06>
7. Iurzhenko M.V., Kovalchuk M.O., Kondratenko V.Yu., Demchenko V.L., Gusakova K.G., Verbovskiy V.S., Zhuk H.V., Kostohryz K.P., Hotsyk I.A. (2023) The influence of gas mixtures of hydrogen and methane on the physical and chemical structure of polyethylene pipes of the operating gas distribution networks of Ukraine. *Tekh. Diahnost. ta Neruiniv. Kontrol*, 2, 41–46 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/tdnk2023.02.06>
8. Galchun, A., Korab, N., Kondratenko, V. et al. (2015) Nanostructurization and thermal properties of polyethylenes' welds. *Nanoscale Res. Lett.*, 10, Article number 138. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0832-4>
9. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. (2008) Структура линейных полиуретанов. *Наукова думка*.
10. Stoppel, V.I., Kercha, Yu.Yu. (2008) *The structure of linear polyurethanes*. Naukova Dumka [in Russian].
11. Гинье А. (1961) Рентгенография кристаллов. *Теория и практика*. Пер. с англ., М., Физматгиз.
12. Ginye, A. (1961) *Radiography of crystals. Theory and practice*. Moscow, Fizmatgiz [in Russian].
13. Klopffer, M.-H., Berne, P., Espuche, E. (2015) Development of innovating materials for distributing mixtures of hydrogen and natural gas. Study of the barrier properties and durability of polymer pipes. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, 70(2), 305–315. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2014008>

INFLUENCE OF GAS MIXTURES OF HYDROGEN WITH METHANE ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL STRUCTURE OF POLYETHYLENE PIPES FROM PE-80

M.V. Iurzhenko^{1,2}, M.O. Kovalchuk¹, V.Yu. Kondratenko¹, V.L. Demchenko^{1,2}, K.H. Gusakova², V.S. Verbovskiy³, G.V. Zhuk³, K.P. Kostohryz⁴, I.A. Gotsyk⁵

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of NASU. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: 4chewip@gmail.com

²Institute of Macromolecular Chemistry of NASU. 48 Kharkiv Hwy, 02160, Kyiv, Ukraine. E-mail: dvaleriy@ukr.net

³Gas Institute of NASU. 39 Dekhtyarivs'ka str., 03113, Kyiv, Ukraine. E-mail: company_era@ukr.net

⁴«Naftogasbudinformatika» Company. 5b Kudryavsky uzviz, 04053, Kyiv, Ukraine. E-mail: Kostohryz@nas.gov.ua

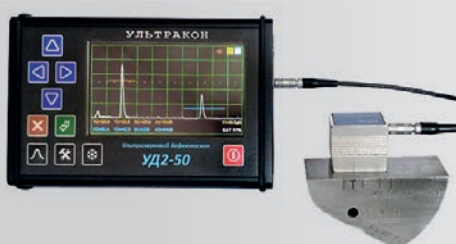
⁵«Regional Gas Company» LLC. 32/2 Knyaz Ostrozky str., 01010, Kyiv, Ukraine

The work presents the results of comprehensive structural studies of the influence of mixtures of gaseous hydrogen with natural gas in the ratios of 10 % H₂/90 % CH₄ and 20 % H₂/80 % CH₄ on the material of polymer pipes from PE-80, that have not been in operation before. An increase in the amount of the crystalline phase in the material under the impact of hydrogen mixtures and appearance of crystals of a new shape was revealed. An assumption was made that the change in the crystalline phase structure was provoked by the competitive effect of hydrogen and methane molecules. It is found that the influence of hydrogen mixtures on polyethylene pipe material is of a physical nature. No changes in the chemical structure of polyethylene pipe material were revealed. This work is the start of large-scale investigations, in which it is intended to study the long-term influence of hydrogen mixtures with natural gas after 12 and 24 months of hydrogenation. 8 Ref., 4 Tabl., 6 Fig.

Keywords: polyethylene, PE-80, natural gas mixtures, hydrogen mixtures, hydrogen transport

Надійшла до редакції 30.06.2023

Ультразвуковий дефектоскоп УД2-50



Сучасний малогабаритний ультразвуковий дефектоскоп загального призначення для неруйнівного контролю. Призначений для пошуку порушень суцільності та однорідності виробів, зварних з'єднань і напівфабрикатів з металів, пластиків, композитів, а також для вимірювання координат залягання і оцінки параметрів дефектів.

Розробник ТОВ НВФ «УЛЬТРАКОН»