



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00910

(22) Data de depozit: 11.11.2009

(30) Prioritate:
24.11.2008 RO a 2008 00921

(41) Data publicării cererii:
30.08.2011 BOPI nr. 8/2011

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL DE CERCETĂRI PENTRU
PRODUSE AUXILIARE ORGANICE,
STR. CARPAȚI NR. 8, MEDIAȘ, SB, RO;
• IZOLAȚII TIP NITA SRL, NR.1C, DANES,
MS, RO

(72) Inventatori:
• VELEA SANDA, STR. ZAMBILELOR
NR. 6, BL. 60, ET. 2, AP. 5, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BLAJAN OLIMPIU, STR.SIBIULUI NR.46,
BL.8, ET.1, AP.2, MEDIAȘ, SB, RO;
• STILPEANU DANIELA LELIEANA,
BD. IULIU MANIU NR.53, BL.22A, SC.A,
AP.24, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• CRUCEAN AUGUSTIN, STR. CUZA-VODĂ
NR.6, MEDIAȘ, SB, RO;
• NIȚĂ PETRE, STR.AVRAM ZENOVIA NR.5,
MEDIAȘ, SB, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A CONDUCTELOR METALICE
CU PROTECȚIE ANTICOROSIVĂ PE BAZĂ DE POLIETILENĂ
ȘI CONDUCTĂ ASTFEL OBTINUTĂ**

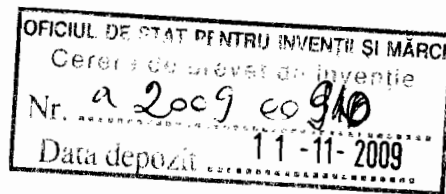
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor conducte metalice cu protecție anticorrosivă. Procedeu conform invenției constă din încălzirea inițială a țevii la 230...240°C, curățarea mecanică, urmată de depunerea la cald a unui strat uniform, cu o grosime de 0,05...0,25 mm, de pudră constând dintr-un amestec de polietilenă de înaltă densitate, format din 3...20% polietilenă proaspătă și 97...80% polietilenă reciclată din deșeuri de ambalaje, peste care se aplică o bandă cu o grosime de 1,55... 3,45 mm, formată dintr-un amestec de polietilenă de joasă densitate, format din

80...90 părți în greutate polietilenă proaspătă și 10...20 părți în greutate polietilenă reciclată din deșeuri, după care conducta se răcește la 120...130°C, cu jet de aer comprimat, și apoi la temperatura ambiantă, rezultând o conductă protejată anticorrosiv, cu suprafață netedă, fără fisuri, crăpături sau bule de aer mari, cu o rezistivitate mare și durabilitate de peste 50 de ani la temperaturi de lucru de 80°C.

Revendicări: 4





Procedeu de obținere a conductelor metalice cu protecție anticorozivă pe bază de polietilenă și conducta astfel obținută.

Invenția se referă la un procedeu de obținere a conductelor metalice cu protecție anticorozivă pe bază de polietilenă și la conducta astfel obținută.

Se cunoaște că gazoductele, conductele de țiței și produse petroliere, precum și rețelele de distribuție a gazelor naturale, sunt construcții subterane și subacvatic, unele operând în condiții de exploatare foarte severe, care trebuie să funcționeze în condiții de mare siguranță și fără întrerupere, timp de 50-60 de ani, la presiuni de până la 70-80 bari. Pentru a satisface aceste cerințe este necesară să fie asigurată protecția anticorozivă.

Se cunosc mai multe metode de obținere a conductelor metalice cu protecție anticorozivă, care folosesc materiale polimerice - epoxidice sau poliiolefinice aplicabile la cald și benzi adezive aplicate la rece și prin aplicarea acestor metode se obțin :

- Conducte cu protecție anticorozivă cu bitum,
- Conducte cu protecție anticorozivă cu polietilenă extrudată
- Conducte cu protecție anticorozivă cu benzi autoadezive aplicate la rece.
- Conducte cu protecție anticorozivă pe bază de polietilenă aplicată la cald,

De menționat este faptul că în Europa – dar și pe plan mondial – în majoritatea țărilor dezvoltate, sistemele de protecție anticorozivă bituminoase, practic, sunt abandonate deoarece, pe lângă performanțe tehnice limitate, utilizează materiale periculoase pentru operatori (cancerigene) și tehnologia de aplicare este deosebit de poluantă.

Conductele cu protecție anticorozivă cu polietilenă extrudată se recomandă în principal, pentru conductele destinate transportului de apă și nu la transportului produselor petroliere și a gazelor naturale.

Protecția anticorozivă cu benzi aplicate la rece, utilizată încă din 1964 este în prezent uzată moral și, în țările avansate, nu se mai folosește. În plus, aderența benzii, prin procedeu la rece,

fata de peretele exterior al tevii este redusa, fapt care influenteaza atat rezistenta ei la coroziune cat si durabilitatea stratului de protectie realizat.

Protecțiile anticorozive cele mai performante, folosite în prezent, sunt cele cu mai multe straturi de polietilenă aplicate la cald. Din analiza performanțelor tehnice și a prețurilor actuale practicate rezultă că din punct de vedere tehnico-economic (performanțe tehnice superioare, durata normală de exploatare mai mare cu 25% și costuri pe jumătate) protecția anticorozivă aplicată la cald este net superioară sistemului pe bază de benzi polimerice aplicate la rece. Un exemplu de astfel de protecție anticorozivă este cea descrisă în Brevetele de Invenție nr. 107750 / 93 si nr. 115291 / 99. Tehnologia descrisă în aceste brevete utilizează pentru realizarea protecției anticorozive polietilenă de înaltă densitate, respectiv de joasă densitate, proaspătă rezultată în urma polimerizării.

Materialele polimerice utilizate ca ambalaje pentru diferite produse, dupa mai multe cicluri de folosire se transforma in deseuri care in timp se acumuleaza. Aceste deseuri nefiind biodegradabile devin o problema pentru mediu inconjurator producand dezechilibre in ecosistem pe perioade foarte indelungate.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în realizarea unui procedeu de obținere a conductelor metalice cu izolație anticorozivă, prin valorificarea deșeurilor de ambalaje polimerice reciclate.

Procedeul conform invenției rezolvă problema tehnică, prin aceea că inițial se încălzește țeava la o temperatură de 230-240⁰C, se curăță mecanic după care se depune o pudră constând dintr-un amestec de polietilenă (HDPE) format din 3-20% polietilenă proaspătă și 97-80% polietilenă reciclată din deseuri de ambalaje, care formează un strat uniform cu o grosime de 0,05-0,25 mm peste care se aplică o bandă formată dintr-un amestec de 80-90 părți în greutate (p.g.) polietilenă (LDPE) proaspătă și 20-10 părți în greutate (p.g.) polietilenă reciclată din deseuri de ambalaje care formează al doilea strat cu o grosime de 1,75-3,45 mm și conducta astfel acoperită, se răcește cu jet de aer comprimat la o temperatură de 120-130⁰C și apoi la temperatura ambiantă.

Conducta cu protecție anticorozivă, conform invenției, are suprafața netedă, fără fisuri și crăpături, bule de aer mai mari de 2-4 cm², pori, încrețituri, corpuri străine, inclusiv în porțiunile

de suprapunere a foliei aplicate, are o rezistivitate de $60-70 \times 10^8 \Omega m^2$ și o durabilitate de 50 de ani pentru temperaturi de lucru de $80^\circ C$.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- ✓ Procedeu de protecție anticorozivă conform invenției este un procedeu ecologic fără impact asupra mediului înconjurător.
- ✓ Procedeu conform invenției este economic, costurile de fabricație fiind cu 40-50% mai mici decât la procedeele cunoscute
- ✓ Procedeu conform invenției permite valorificarea deșeurilor de ambalaje inclusiv a celor provenite de la ambalarea substanțelor toxice.
- ✓ Conductele cu protecție anticorozivă conform invenției prezintă caracteristici similare celor obținute prin utilizarea de polietilenă proaspătă, și anume:
 - o foarte bună rezistență din punct de vedere mecanic,
 - Suprafața conductelor cu protecție anticorozivă este continuă fără pori
 - durabilitatea conductelor cu protecție anticorozivă conform invenției este de 50 de ani pentru temperaturi de lucru de $80^\circ C$.
 - rezistivitatea protecției anticorozive este de $60-70 \times 10^8 \Omega m^2$,

Prin procedeul conform invenției se pot obține gazoducte, conducte de țigă și produse petroliere, precum și rețelele de distribuție a gazelor naturale, utilizând țevi de oțel slab aliat de diferite dimensiuni, funcție de domeniul de utilizare. Diametrul acestora variază de la mai puțin de 100 mm și până peste 800 mm.

Deșeurile de ambalaje de HDPE provin din surse diferite, de la ambalaje de produse alimentare la ambalaje de la produse toxice de uz casnic sau industriale ca : acetat de vinil, stiren, dispersii acrilice lavabile și semilavabile, coloranți textili, lacuri, vopsele, adezivi.

Pentru utilizarea acestor deșeuri în procedeul conform invenției, în special în cazul ambalajelor provenite de la substanțe toxice, acestea se decontaminează prin procedee cunoscute astfel : după sortarea manuală a ambalajelor, acestea se spală pe bandă sau pe gratare speciale inclinate, cu apă, pentru îndepărtarea prepolimerilor aderenți sau a impuritatilor minerale sau lemnoase. Apa de spălare se aplică cu pompe de presiune 10- 15 bari de la o distanță de 15 -20 cm, și se colectează în cuve de retenție. Impuritățile mecanice se îndepărtează prin decantare, iar cele mai ușoare ca apa, prin reținerea pe site în zona de colectare a apei de spălare, înainte de a fi preluate de o pompa care o transportă în vasul de colectare a apei de spălare.

După spălarea cu apă, urmează un tratament chimic folosindu-se o soluție alcalină cu sau fără un emulgator pentru îndepărtarea urmelor de monomeri nemiscibili cu apa. Tratamentul se poate face la temperatura ambiantă sau la cald între 40-60 °C. După spălarea alcalină cu rol de neutralizare chimică, se clătesc deșeurile cu apă proaspătă, se depozitează în vederea scurgerii compacte a apei și se usucă în aer liber pe grătare inclinate amplasate într-o cuvă de reținere a apei. După decontaminare deșeurile sunt trecute la operația de măcinare care se face în mai multe trepte :

- debitare cu ghilotine manuale sau mecanice pînă la dimensiunile de 35x35cm
- măcinare grosieră reduce dimensiunea de la 35x35cm la 50-50 mm cu ajutorul unei mori orizontale cu cuțite
- măcinare medie cu o moară cu cuțite cu o rotație de 3000 rot/minut pînă la dimensiunile de de 7x7 mm
- Măcinare fină cu o moară cu racire cu aer aspirat, care reduce dimensiunile măcinăturii la 0,4-0,75 mm.

Materialul obținut este o pudră care curge foarte ușor cu dimensiunea particulelor < 750μ. Randamentul de recuperare la obținerea pudrei de polietilenă pentru izolații anticorozive este de 93-95%.

Pulberea de polietilena proaspătă folosită are o granulație 0,72- 0,75 mm, cum ar fi cea comercializată de ARPECHIM Pitești sub denumirea comercială de pulbere tip ARGENTINA JA 53/MB/05.

Banda de polietilenă de joasă densitate care constituie al doilea strat al protecției anticorozive a conductei conform invenției este constituită din 80-90 p.g polietilenă(LDPE) proaspătă și 20-10 p.g. polietilenă (LDPE) reciclată din deșeuri de ambalaje, aditivată cu 1,8-2%.negru de fum Banda are o lățime de 10-12 cm și o grosime de 0,2-0,45 mm.

Conducta metalică cu protecție anticorozivă are suprafața netedă fără fisuri sau crăpături, bule de aer mai mari de 2-4 cm², pori, încrețituri, corpuri străine, inclusiv în porțiunile de suprapunere a foliei aplicate.Sub aspectul continuității izolației respecta parametrii electrici stabiliți pentru rețelele de distribuție de gaze.Continuitatea filmului de protecție se măsoară cu aparatul DIC 2 la o tensiune de 27KV, sonda aparatului fiind înlocuită cu o perie în formă de disc.existența unei microfisuri este detectată de apariția unei descărcari electrice(se formează o scânteie între vârful periei și conductă).

Specificația tehnică referitoare la grosimea minimă a straturilor de izolației aplicate, este în conformitate cu cerințele D.I.N. 30670/91,după cum se prezintă în tabelul de mai jos:

| Tipul de izolație | Diametrul conductei (Dn, mm) | Grosimea minimă a izolației, mm |
|--------------------------|--|--|
| Normală "n" | < 100 | 1,8 |
| | 100 – 250 | 2,0 |
| | 250 – 500 | 2,2 |
| | 500 – 800 | 2,5 |
| | > 800 | 3,0 |

| | | |
|-----------------|-----------|-----|
| Întărită “v” | < 100 | 2,5 |
| | 100 – 250 | 2,7 |
| | 250 – 500 | 2,9 |
| | 500 – 800 | 3,2 |
| | > 800 | 3,7 |

In continuare se prezintă exemple de realizare care ilustrează invenția fără a o limita :

Exemplul 1.

Se iau 45,6 kg amestec de deseuri de ambalaje de polietilenă (HDPE) care au fost contaminate cu monomeri (met) acrilici, acetat de vinil, stiren, dispersii acrice acrilice lavabile si semilavabile , coloranti textili ,etc. Se aseaza in cuva de retentie de pe platforma de spalare Se spală cu 150 l apă de la rețea, dintr-un vas de stocare intermediar utilizand o pompa de presiune. Duzele de stropire se mențin la cca 15-20cm de suprafetele deșeurilor si se plimbă pe toata suprafata pentru îndepărtarea aglomerărilor de cruste și materiale minerale. Dupa terminarea operației se cuplează pompa de vehiculare a apei si se reintroduce în vasul intermediar, dupa ce în prealabil au fost filtrate suspensiile.

Deșeurile se asează pe grătare inclinate pentru scurgere, după care se trece la debitare compactare, operatie prin care se reduc dimensiunile și se accesează interiorul acestora în vederea decontaminarii chimice. Debitarea –compactarea se poate face cu utilaje mecanice, prese, ferestraie sau flexuri cand dimensiunile ambalajelor nu depasesc 35x35 cm.

Deseurile de ambalaje astfel obținute, se trateaza chimic cu 100 l solutie de 10% Na₂CO₃. Tratamentul de neutralizare se face tot cu o pompa de presiune care ridica presiunea la 10-15 bari. Tratamentul se face la cald intre 40-60 °C, incalzind in pompa solutia la temperatura dorita. Solutia alcalină se prepară anterior și se depozitează într-un vas de stocare. O pompa de presiune cu care se stropesc deșeurile pentru neutralizare este legată de acest rezervor. Tot acest vas este

legat prin intermediul unei a doua pompe, de cuva de retentie a solutie de neutralizare. Solutia consumată la neutralizare este colectată si o pompa o recirculă in rezervorul de neutralizare.

Deșeurile neutralizate se clatesc cu apă de la rețea, apa de clătire este colectată de pe platforma de spalare si trimisă in același vas de colectare ca si la prima spălare inainte de debitare-compactare.

Indepărtarea apei se face in prima fază prin uscare la aer, până la un conținut de apă de 5% ; după care se centrifugheaza până la un conținut de apă de 2%

Dupa uscare deșeurile sunt trecute la măcinarea grosieră cand dimensiunile celor mai mari particole ale măcinaturii ating 50x50mm.

Dupa macinarea grosieră urmează o a doua treaptă de măcinare și dimensiunile se reduc la 7x7 mm. Măcinarea finală se face cu un turborotor racit cu aer aspirat. Acesta reduce dimensiunile măcinaturii la 0,4-0,5 mm si materialul este o pudra care curge foarte usor. Se obțin 42,5 kg pulbere de polietilenă reciclată. Randamentul de recuperare este de 93,2%.

În tabelul de mai jos sunt prezentate câteva proprietăți fizico-mecanice ale pulberii obținute, comparativ cu pulberea de polietilenă de înaltă densitate martor.

| Nr crt | Caracteristici | U.M. | Metoda de încercare | Valori medii pentru 10 epruvete | |
|--------|-----------------------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------|
| | | | | HDPE martor | Pudră HDPE reciclată |
| 1 | Rezistenta la tractiune la rupere | MPa | SR EN ISO 527-1 :1996 | 11,05 | 38,3 |
| 2 | Alungirea la rupere la tractiune | % | SR EN ISO 527-1 :1996 | 59,00 | 17,75 |
| 3 | Rezistenta la soc | kJ/m ³ | SR EN ISO 180 : 2001 23 | 50,51 | 24,32 |

| | | | | | |
|---|----------------------|-------------|------------------|-----|-----|
| 4 | Indice de fluiditate | g/10 min | SR EN ISO1133-93 | 0,4 | 0,5 |
|---|----------------------|-------------|------------------|-----|-----|

Conducta metalică care urmează a fi acoperită cu protecție anticorozivă, este transportată mecanic de către un conveior al unei instalații descrise de cererea de brevet A 2007/00800/2009, printr-un cuptor tunel de încălzire. Acesta este prevăzut cu arzătoare de gaz metan. Temperatura de încălzire a țevii brute este de 230-240⁰. După ieșirea din cuptorul tunel țeava brută este introdusă într-un dispozitiv de curățare, la cald, în două treceri, cu ajutorul a două perii rotative de sârmă, țeava rulând pe un ansamblu de role înclinate.

Țeava brută încălzită și astfel curățată de murdărie, grăsimi și oxizi, avansează și pe suprafața sa exterioară se depune prin cădere liberă 250g/m² de conductă o pudră constând într-un amestec de polietilenă(HDPE), 3% proaspătă și 97% polietilenă recuperată, care la contactul cu țeava caldă se topește formând un prim strat de material anticoroziv ce se constituie și ca un adeziv compatibil cu cel de-al doilea material ce va fi aplicat în continuare.

După formarea acestui strat adeziv din HDPE, se depune o bandă polietilenă de joasă densitate (LDPE) obținută în mod cunoscut din polietilenă proaspătă 80 p.g și polietilenă reciclată 20 p.g., aditivată, care este aplicat prin înfășurare elicoidală pe exteriorul țevii calde, banda fiind preluată dintr-o bobină montată pe un cărucior derulator.

Banda are o lățime de 10 cm și o grosime de 0,45 mm.; marginile benzii se suprapun 2-3 cm făcând corp comun cu primul strat de material anticoroziv.

În continuare, conducta cu cele două straturi depuse se răcește printr-o perdea de răcire cu jeturi de aer comprimat la o temperatură de 120-130⁰C și apoi se lasă să se răcească în aer la temperatura ambiantă.

Protecția anticorozivă obținută prin procedeul conform exemplului 1 are următoarele caracteristici :

| Nr. crt. | Caracteristică | |
|----------|------------------------------|-----|
| 1. | Grosimea [mm] | 2,5 |
| 2. | Aderența la suport [N/10 mm] | 160 |

| | | |
|----|--|--|
| 3. | Duritatea [ShoreA] | 64 |
| 4. | Rezistența la imprimare [mm] | 0,17/24 ore, la 100 atm |
| 5. | Continuitatea rigidității dielectrice [KV] | mai mare de 35 |
| 6. | Rezistența electrică de trecere [Ωm^2] | 65×10^8 |
| 7. | Desprinderea catodică – conform ASTM G8/79 | Nu s-au constatat desprinderi - corespunde |
| 8. | Durata normală de exploatare [ani] | 50 |

Exemplul 2

Se procedează conform exemplului 1, utilizându-se pentru primul strat un amestec format din HDPE proaspătă 10% și HDPE recuperată 90%, iar pentru bandă un amestec 80 p.g LDPE proaspătă și 20 p.g LDPE recuperată. Caracteristicile protecției anticorozive obținute conform exemplului 2 sunt:

| Nr. crt. | Caracteristică | |
|----------|--|-------------------------|
| 1. | Grosimea [mm] | 3 |
| 2. | Aderența la suport [N/10 mm] | 165 |
| 3. | Duritatea [ShoreA] | 65 |
| 4. | Rezistența la imprimare [mm] | 0,18/24 ore, la 100 atm |
| 5. | Continuitatea rigidității dielectrice [KV] | mai mare de 35 |



| | | |
|----|---|---|
| 6. | Rezistența electrică de trecere [Ωm^2] | 67×10^8 |
| 7. | Desprinderea catodică – conform ASTM G8/79 | Nu s-au constatat desprinderi - corespunde |
| 8. | Durata normală de exploatare [ani] | 50 |

Exemplul 3

Idem HDPE proaspăt/recuperata20/80%

LDPE proaspăt/recuperata90/10p.g

Caracteristicile protecției anticorozive obținute conform exemplului 3 sunt:

| Nr. crt. | Caracteristică | |
|----------|---|--|
| 1. | Grosimea [mm] | 2,7 |
| 2. | Aderența la suport [N/10 mm] | 175 |
| 3. | Duritatea [ShoreA] | 64 |
| 4. | Rezistența la imprimare [mm] | 0,17/24 ore, la 100 atm |
| 5. | Continuitatea rigidității dielectrice [KV] | mai mare de 35 |
| 6. | Rezistența electrică de trecere [Ωm^2] | 65×10^8 |
| 7. | Desprinderea catodică – conform ASTM G8/79 | Nu s-au constatat desprinderi- corespunde |
| 8. | Durata normală de exploatare [ani] | 50 |

REVENDICARI

1. Procedeu de obținere a conductelor metalice cu protecție anticorozivă pe bază de polietilenă, caracterizat prin aceea că, inițial o țevă metalică încălzită la o temperatură de 230-240⁰C, se curăță mecanic după care pe exteriorul acesteia se depune prin cădere liberă, o pudră formată dintr-un amestec de polietilenă (HDPE) compus din, 3-20% polietilenă proaspătă și 97-80% polietilenă reciclată din deșeuri de ambalaje, care formează un strat uniform de grosime 0,05-0,25 mm peste care se aplică o bandă formată dintr-un amestec polietilenă (LDPE) 80-90 p.g proaspătă și 20-10 polietilenă recuperată din deșeuri de ambalaje, formând un al doilea strat cu o grosime de 1,75-3,45 mm și conducta astfel obținută se răcește cu jet de are comprimat la o temperatură de 120-130⁰C, urmată de răcire la temperatura ambiantă.
2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, pudra de polietilenă obținută prin reciclarea deșeurilor de ambalaje polimerice (HDPE) are o dimensiune a particulelor cuprinsă în intervalul 0,20 -0,75 mm și indice de fluiditate 0,4-0,7 g/10 min.
3. Conductă cu protecție anticorozivă caracterizată prin aceea că se obține prin procedeul definit în revendicările 1 și 2.
4. Conducta conform revendicării 3 caracterizată prin aceea că are o suprafață netedă fără fisuri sau crăpături și o rezistivitate de 60-70 x10⁸ Ωm² și o durabilitate de 50 de ani.