

3851 Exchange Avenue
Aurora, Illinois 60504



Phone: (630) 851-4566
Fax: (630) 851-4870
esi-website.com

**Oxidative Degradation of High Density Polyethylene Pipes from
Exposure to Drinking Water Disinfectants**

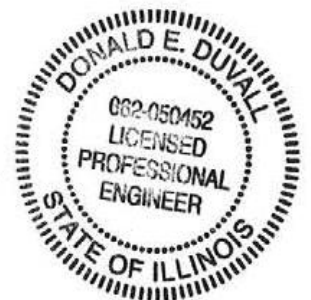
ESI File No.: 29261A

Report Submitted by:

Handwritten signature of Donald E. Duvall in black ink, written over a horizontal line.

Donald E. Duvall, Ph.D., P.E.
Senior Consultant
P.E. Lic. Expires: November 30, 2011

12/18/09
Date



Handwritten signature of Dale B. Edwards in black ink, written over a horizontal line.

Dale B. Edwards, P.E.
Senior Consultant
P.E. Lic. Expires: November 30, 2011

12/18/09
Date



3851 Эксчейндж Авеню
Аврора, Иллинойс 60504

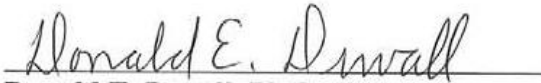


Телефон: (630) 851-4566
Факс: (630) 851-4870
esi-website.com

**Окислительное разрушение труб из полиэтилена низкого давления
в результате воздействия дезинфицирующих веществ, находящихся
в питьевой воде**

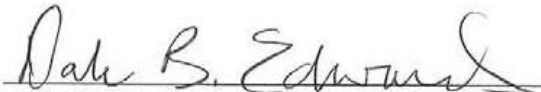
Файл ESI №: 29261A

Report Submitted by:


Donald E. Duvall, Ph.D., P.E.
Senior Consultant
P.E. Lic. Expires: November 30, 2011

12/18/09
Date




Dale B. Edwards, P.E.
Senior Consultant
P.E. Lic. Expires: November 30, 2011

12/18/09
Date



Окислительное разрушение труб из полиэтилена низкого давления в результате воздействия дезинфицирующих веществ, находящихся в питьевой воде

Оглавление

1. Аннотация

2. Влияние окислительного разрушения полиэтиленовой трубы на эксплуатационные характеристики трубопровода: обзор литературы – раздел I

3. Описание окислительного разрушения полиэтиленовых труб, вырезанных из водопроводов – раздел II

4. Приложение А – Руководство по аналитической оценке окисления полиэтилена низкого давления

5. Приложение В – Обзор образцов окисления труб из полиэтилена низкого давления

Аннотация

Начиная с 2006 года, в результате целого ряда исследований, прошедших экспертную оценку, обнаруживается связь между наблюдавшимся ранее в процессе проведения исследований окислением полиэтилена и разрушением труб ПНД под воздействием средств дезинфекции воды в реальных условиях эксплуатации. Особый интерес представляют отчёты о преждевременном разрушении полиэтиленовых труб под воздействием обычных средств дезинфекции воды, таких как хлор (гипохлорит), диоксид хлора и хлорамины. В результате исследований, проведённых крупнейшей компанией водоснабжения общего пользования во Франции (т.е. Suez Environnement and Veolia Environnement), обнаружилась связь между такими факторами, как вид средства дезинфекции, средняя рабочая температура, концентрация средства дезинфекции и давление и окислением и разрушением труб ПНД. Ввиду роста количества европейских исследований, документально подтверждающих преждевременное старение всех видов ПНД, учёные, проводившие данное исследование, изучили значительный объём работ, проведённых по данной теме, включая лабораторные исследования и исследования извлечённых из земли труб ПНД в Европе и США (раздел I данного исследования), прежде чем осуществить подробный анализ данных по трубам ПНД в компаниях водоснабжения США (раздел II данного исследования).

Результаты изучения литературных источников:

1) Ограниченное количество антиоксидантов, включённых в химический состав трубы ПНД, постепенно исчезает с внутренней поверхности трубы как посредством смывания с поверхности потоком воды, так и в результате химической реакции с непрерывным потоком окислителей в виде средств дезинфекции воды, непрерывно проходящих через трубу. Дополнительные антиоксиданты, находящиеся в самой стенке трубы, исчезают по мере миграции из внутреннего слоя трубы в места протекания химических реакций на внутренних поверхностях.

2) Когда антиоксиданты израсходованы, окислители, содержащиеся в средствах дезинфекции воды, разрушают полимер с внутренней поверхности трубы. Такое разрушение характеризуется снижением молекулярного веса и ухудшением механических свойств полимера на этой поверхности.

3) Когда разрушение материала внутренней поверхности становится достаточно сильным, в хрупком поверхностном слое образуются трещины, которые под воздействием внутреннего давления и прочих источников напряжений в стенке трубы распространяются по всей толщине стенки трубы. В результате такого процесса происходит хрупкое разрушение трубы ПНД на стадии III.

Окислительное охрупчивание трубы ПНД в результате воздействия средств дезинфекции воды важно в том плане, что процесс образования трещин в целой трубе (нехимические процессы) может составлять до 90% общего срока службы трубы. В связи с этим общий срок службы ПНД может быть резко снижен в результате окисления поверхности внутренней стенки трубы. У 13 коммунальных компаний, разбросанных по всей территории США, было получено 58 образцов труб ПНД, прошедших определённый срок службы. В эти образцы входили образцы, изъятые из 23 мест разрушения (порыва) трубопроводов. Образцы были подвержены разнообразному анализу с помощью методов, обычно используемых для оценки степени окисления полиолефиновых труб (полибутилен, полиэтилен и полипропилен). Эти методы включали в себя:

1) Испытания на загиб – в соответствии с требованиями Американской ассоциации водопроводных сооружений (AWWA) C906-07 – оптическое исследование внутренней поверхности с целью обнаружения образования микротрещин или трещин, что является признаком охрупчивания (57 образцов).

2) Инфракрасную спектроскопию на основе преобразования Фурье (FTIR) – два метода FTIR использовались для измерения степени окисления образцов труб. Были проведены измерения карбонильного индекса для оценки степени окисления полиэтилена на различных глубинах от внутренней поверхности (30 образцов).

3) Период Индукции окисления (OIT) – образцы были подвергнуты замерам OIT в соответствии с требованиями Американского общества испытания материалов (ASTM) D3895 для определения количества антиоксиданта, оставшегося в образцах труб после использования труб в водопроводах питьевой воды. Были выполнены измерения на внутреннем слое и внутренних стенках труб (30 образцов).

4) Испытания на сопротивление разрыву кольцевого образца – модифицированное испытание колец NOI (испытание ориентированных пластиков в виде кольцевых образцов) было проведено с образцами на ASTM D2290. Было измерено удлинение при растяжении на разрыв с целью выявления уменьшений данного показателя, свидетельствующих об охрупченных поверхностях либо об ухудшении механических свойств (7 образцов).

Всякий раз обнаруживалось значительное окисление:

а) Испытания на загиб – 94,7% испытанных образцов показали неудовлетворительные результаты.

б) FTIR – от 60% до 73% образцов показали значения карбонильного индекса, свидетельствующие о критическом или очень высоком уровне окисления.

с) ОИТ –ОИТ в минутах (содержание антиоксиданта) во внутреннем слое трубы был меньше более чем на 85% у 73,3% испытанных образцов и меньше более чем на 90% у 56,6% испытанных образцов.

д) Испытания на сопротивление разрыву кольцевого образца – у нескольких образцов труб, прошедших реальные условия эксплуатации, выявлено явное снижение удлинения, а многие из образцов показали большой разброс значений удлинения. Результаты модифицированных испытаний колец NOL показывают снижение значений удлинения на величину от 32% до 91% по сравнению со значениями для неиспользованных труб.

Данное исследование показывает необходимость обратить внимание на преждевременное старение напорной трубы ПНД в присутствии средств дезинфекции воды. В настоящее время не существует какого-либо отраслевого руководства для проектировщиков и заказчиков, которые хотели бы определять параметры проектирования с учётом изменяющихся условий эксплуатации, таких как рабочая температура, вид дезинфицирующего средства, его концентрация, давление или класс смолы. Данное исследование свидетельствует о том, что, несмотря на наличие понимания научных основ окисления полиэтилена и наблюдений окисления ПНД в условиях эксплуатации, необходимо провести дополнительную работу, чтобы добиться понимания со стороны представителей отрасли водоснабжения того, каким образом условия эксплуатации влияют на срок службы труб ПНД, с тем, чтобы проектировщики и заказчики могли точно прогнозировать срок службы и устанавливать параметры проектирования с учётом тех или иных условий эксплуатации.

Влияние окислительного разрушения полиэтиленовой трубы на эксплуатационные характеристики трубопровода: обзор литературы – раздел I

Введение

С момента внедрения в 1950-х годах трубы из полиэтилена низкого давления (ПНД) используются для транспортировки воды либо в виде питьевой воды, либо в виде разбавленных водных растворов, таких как сточные воды или водные растворы для производственных процессов. Ранее было установлено, что определение номинального давления и оценка ожидаемого срока службы для пластиковых труб, подверженных избыточному давлению в течение длительного времени и уложенных в землю, является непростой задачей. Механические свойства, такие как прочность и модуль, а также физические характеристики, такие как наружный диаметр и отсутствие овальности, для уложенных в землю труб зависят от времени нахождения трубы под воздействием различных, в том числе деформирующих нагрузок. Например, ползучесть – деформация объекта под нагрузкой, зависящая от времени. Изделия, изготовленные из пластика, проявляют ползучесть при постоянных нагрузках. Труба ПНД при приложенном давлении 800 фунтов на кв. дюйм будет деформироваться после первоначальной деформации до такой степени, что её модуль эластичности (равный приложенному давлению, делённому на суммарную деформацию – «жёсткость») уменьшится с первоначального значения в диапазоне от 125000 до 150000 фунтов на кв. дюйм до 55000 фунтов на кв. дюйм спустя час при таком уровне нагрузки [1].

Природа свойств полиэтилена, зависящих от времени, привела к необходимости разработки методов определения характеристик материала, объясняющих эти изменения свойств. Зависящие от времени прочностные характеристики соединений ПНД, из которых собирались изготавливать трубы, экспериментально определялись в течение

многих лет [2-8]. Результаты таких испытаний, представленные графически в виде зависимости логарифма времени до разрушения от логарифма нагрузки, ясно демонстрируют зависящие от времени особенности прочности полиэтилена в долгосрочной перспективе (см. Рис. 1).

Традиционные лабораторные испытания этих зависящих от времени прочностных свойств приводили к разрушению труб, при котором имели место два различных вида разрушения (см. Рис. 2). При одном виде разрушения, который имел место при относительно кратковременных испытаниях со сравнительно высокой нагрузкой, происходил пластический разрыв трубы с раздуванием образца трубы и достижением ПНД предела текучести в зоне разрушения [4]. Данный вид разрушения стал известен под названием «разрушение на стадии I» [9]. При втором виде разрушения, происходившем при более длительных испытаниях с меньшей нагрузкой, имели место весьма хрупкие разрушения с образованием трещин и точечных отверстий [4]. Этот вид разрушения стал известен под названием «разрушение на стадии II» [9]. Обратите внимание, что на рисунке график разрушений на стадии II в виде зависимости логарифма нагрузки от логарифма времени имеет более крутой угол наклона, чем график разрушений на стадии I.

Протоколы для данного вида испытаний были разработаны много лет назад, и в то время как методы анализа данных различаются в зависимости от того, проводятся испытания в Европе или в Северной Америке, конечный результат, а именно допустимый долгосрочный (т.е. для 50 лет службы) уровень нагрузки на стенку трубы, фактически является одинаковым [10–12]. Однако эти долгосрочные значения «прочности» материалов труб ПНД определяются для труб без учёта характерного для них химического или окислительного разрушения.

Окислительное разрушение ПНД

Давно известно, что материалы ПНД подвержены окислительному разрушению при определённых условиях среды. Масштабное окислительное разрушение ПНД приводит к снижению молекулярного веса полимера с последующей утратой механических свойств [13 - 15]. Окисленный ПНД может в конечном итоге настолько разрушиться, что станет весьма хрупким при воздействии внешних нагрузок с удлинением при растяжении на разрыв, составляющим всего несколько процентов, в то время как для «нового» материала труб ПНД в его нормальной форме значения удлинения при растяжении на разрыв могут составлять 600 – 1000%.

В технической литературе имеются документально подтверждённые данные о том, что окислительное разрушение полиэтиленовой трубы может привести к её преждевременному разрыву [16 – 20] и что труба ПНД, используемая для транспортировки воды или водных растворов, подвержена окислительному разрушению под воздействием такой среды [21 – 26]. Меры, обычно принимаемые для предотвращения окислительного разрушения материалов ПНД, состоят в добавлении различных химических стабилизаторов и антиоксидантов в смолу ПНД [27 - 33]. Таким образом, создаётся более стойкое к окислению соединение ПНД для труб посредством сочетания базовой смолы ПНД и различных антиоксидантов и прочих добавок. Обычное соединение ПНД для труб состоит из базовой смолы ПНД, сажи в количестве 2-3% от массы полимера для защиты материала от окислительного разрушения под воздействием ультрафиолетового излучения, технологических стабилизаторов (антиоксидантов, предотвращающих окисление в процессе экструзии труб при температуре 350⁰ – 400⁰F) и других антиоксидантов, предназначенных для защиты от окисления, вызванного

долгосрочным воздействием воды, содержащей растворённый воздух (кислород) и другие окислители, такие как средства дезинфекции воды.

Опыт показывает, что данный процесс успешно предотвращает преждевременное окисление. Однако эти антиоксиданты расходуются в результате разнообразных процессов. Химические реакции, которые происходят с целью замедления окисления, изменяют химические структуры антиоксидантов и в конечном итоге делают их неэффективными [23, 34 – 35]. Кроме того, добавки имеют склонность мигрировать через стенку трубы ПНД к поверхностям, где имеется наибольшее количество кислорода или свободных радикалов и будет иметь место первоначальное окисление. Это является хорошей характеристикой антиоксидантов, но, если через трубу проходит поток воды, то некоторые из антиоксидантов, находящиеся на поверхностях, будут смыты водой, так и не вступив в реакцию [36 – 49]. Антиоксиданты, содержащиеся в материале ПНД, разрушаются под воздействием этих двух механизмов до тех пор, пока их количество становится недостаточным для предотвращения окисления материала трубы [23, 41]. На этом этапе материал ПНД, находящийся на поверхности в контакте с водой, начинает разрушаться, и в конечном итоге порча полимерной поверхности достигает такого уровня, при котором под воздействием нагрузок, имеющих место даже при правильно уложенной напорной трубе ПНД, возникают трещины.

Производители полиэтиленовых труб уже многие годы признают факт разрушения трубы ПНД, определяющийся окислением. Влияние этого факта отображено на схематической кривой «ползучесть-разрыв» на Рис. 2. К двум стадиям механического разрушения, выявленным в результате испытаний труб, как показано на Рис. 1 (стадия I и стадия II) теперь присоединилась третья стадия разрушения, определяющаяся окислением (стадия III). Следует отметить, что линия, изображающая разрушение на стадии III, имеет очень крутой угол наклона, указывая на то, что когда окисление материала трубы достигает стадии, определяющей скорость реакции при разрушении трубы, уровень нагрузок в трубе становится намного менее значимым фактором, определяющим срок разрушения, и разрыв трубы происходит сравнительно быстро.

Весьма серьёзным примером того, какое неблагоприятное воздействие может иметь окислительное разрушение на эксплуатационные качества полиэтиленовых труб, является опыт с трубой водоснабжения Селаниз-Ярдли [21]. Селаниз Корпорейшн являлась производителем полиэтиленовой смолы в 1960-х и 1970-х гг. Селаниз производила смолу ПНД для труб, которая имела необычайно высокий молекулярный вес и называлась сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ). Высокий молекулярный вес является необходимой характеристикой смол ПНД для труб, так как такие смолы обладают значительно большим сопротивлением хрупкому разрушению. Селаниз владела компанией по производству труб методом экструзии, называвшейся Ярдли, которая выпускала трубы для водопроводов из производимого Селаниз СВМПЭ. По определённым коммерческим причинам в СВМПЭ компании Селаниз не добавлялись антиоксиданты. Из-за очень высокого молекулярного веса базовой смолы трубы, производимые из данного вида смолы, необходимо было подвергать экструзии при значительно более высоких температурах по сравнению с трубами из других смол ПНД. Конечным результатом использования нестабилизированной смолы, экструдированной при температурах выше нормальных, было то, что трубы производства компании Ярдли подверглись серьёзному окислению после нескольких лет использования. Водопроводы из труб компании Ярдли настолько серьёзно разрушились, что трубы, вырезанные из трубопроводов, ломались при изгибе как сухие ветки.

Вид разрушения – охрупчивание поверхностного слоя

Если причиной выхода трубы из строя стало окисление, то это не значит, что весь материал трубы поврежден, как это получилось с трубой компании Селаниз-Ярдли. Предыдущая работа показала, что продолжительность службы ПНД трубы может быть подвергнута риску даже когда повреждена минимальная площадь внутренней поверхности трубы (1-2 мм) [16,17,19,20,50]. Как только происходит повреждение подобного масштаба, во внутреннем слое трубы образуется трещина, которая разрастается по всей хрупкой поверхности трубы. Кроме того, в более ранних поколениях ПНД труб инкубационный период, при котором образуется трещина, то есть время для вязко-эластичных не химических процессов, достаточное для образования щелей в неповрежденной трубе, достаточно большой (90%) от всего времени службы трубы. Охрупчивание поверхности сильно сокращает инкубационный период образования трещины, разрушая внутреннюю поверхность и сокращая время, необходимое для появления щели. Как только в поврежденном слое появляется трещина, она растет в нормальной манере. Различие между трубами с поврежденным внутренним слоем и неповрежденным состоит в том, что в поврежденной хрупкой трубе трещины случаются гораздо чаще. Время разрастания трещины внутри трубы остается примерно одинаковым, хотя 90% нормального срока службы трубы будет отведено возникновению трещин, что может значительно уменьшить срок эксплуатации. Поэтому срок службы трубы может значительно сократиться, вследствие чего и может произойти утечка.

Роль температуры

Такой весомый природный фактор как температура также имеет большое влияние на срок службы ПНД трубы. Срок эксплуатации может значительно сократиться, если операционная температура повысится. Давление трубы значительно понизится, если температура вырастет с 23°C (оптимальная температура для эксплуатации трубы) до 60°C.[53,54] Таким образом, происходит понижение качества трубы, которая не подвергнута окислению, не учитывая тот факт, что окисление происходит чаще при повышенной температуре, что ускоряет реакцию разрушения. Операционная температура имеет большое влияние на сроки службы трубы ПНД: с одной стороны уменьшается пропускная способность напора воды, а с другой стороны при высоких температурах окисление происходит чаще.

Обеднение труб антиоксидантами

Необходимо, чтобы антиоксиданты были неэффективны или вымыты, чтобы в трубе могло произойти окисление. Существуют различные ситуации, при которых это может случиться. Во-первых, антиоксиданты выполняют функцию защиты, превращаясь в продукты, которые не защищают или плохо защищают внутреннюю поверхность трубы. Продукты реакции остаются в трубе, но они больше не эффективны в борьбе с разрушением материалов [23,34-35]. Во-вторых, антиоксиданты могут быть вымыты потоками воды с внутренней поверхности трубы до того момента, как они выполнят свою функцию[23,37-50]. О последней ситуации сначала известно не было, так как большинство испытаний с трубами выполнялись с использованием стоячей воды. Данное исследование не выявило «Стадию III» разрушения трубы, но показало незавершенную картину срока службы трубы ПНД в отношении протекающего внутри потока. Как бы то ни было, ситуация, когда антиоксиданты вымываются из трубы, подлежит широкому обсуждению. Существует мнение, что факт нейтрализации антиоксидантов незначителен, по сравнению с потерей антиоксидантов, которые попадают в окружающую среду из трубы [23].

Эффект потери или деактивации антиоксидантов в полиэтиленовых трубах особенно значим, потому что самая большая часть срока эксплуатации трубы на Стадии III зависит от наличия в ней антиоксидантов. В контрольных тестах, которые проводились на полимерных трубах, не имевших антиоксидантов, было выявлено, что срок эксплуатации подобных труб на 12% меньше таких же труб с антиоксидантами [44]. Время службы трубы с наличием в ней антиоксидантов является самым важным аспектом за весь срок службы. Сопrotивляемость материала полимерной трубы довольно низкая.

Аналитические методы для определения степени окисления и содержания антиоксидантов в трубе ПНД

В течение долгого времени было выявлено определенное количество методов, которые позволяют выявлять и определять уровень окисления в трубах ПНД. Инфракрасная спектроскопия использовалась в 1950-х годах, как техника определения уровня окисления в полиэтиленовых материалах [55-58]. Когда появилась необходимость проверять трубы ПНД, то был введен новый параметр «Карбонильное число», который предназначался для определения степени окисления материала [17,19,20,41,44]. Карбонильное число определили как максимальная интенсивность инфракрасного поглощения особых карбонильных долей, образовавшихся в процессе окисления трубы ПНД, нормализованных интенсивностью поглощения метилена в этом же спектре. Было определено, что минимальное карбонильное число не должно превышать 50 микронов для внутренней поверхности трубы. В противном случае, это может привести к преждевременному прорыву материала [19,20]. Инфракрасная спектроскопия продолжает использоваться и сейчас для профилактики окисления.

Оптическая микроскопия может быть использована для определения визуального разрушения хрупкой поверхности трубы ПНД (Американское общество испытания материалов (АОИМ) D2513). Обычно подобные образцы в трубе прогибаются назад к внутреннему радиусу трубы и визуально исследуются на предмет трещин, щелей или иных повреждений в трубе. Метод, который обычно используется для определения в трубе ПНД антиоксидантов, также используется для определения периода индукции окисления (ПИО) через дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Методы: D3895 - АОИМ или 11357-6 - Международная Организация по стандартизации. Уровень ПИО пропорционален концентрации антиоксидантов в полимере. Также он помогает определить концентрацию антиоксидантов в полиолефине, но не может быть использован в определении долгосрочности материала. Снижение уровня ПИО в течение срока эксплуатации трубы может говорить о снижении необходимого уровня антиоксидантов. Как только антиоксиданты исчезнут из трубы, появится риск окисления.

Ситуация сегодня

В последнее десятилетие вновь вырос интерес к проблеме окисления полиэтиленовых водных труб, а также роли окисления в разрушении их материала [25,59-61,64-67]. Это послужило поводом новых исследований на тему влияния эффекта окисления в полиэтиленовых трубах на срок их эксплуатации. Также в местах лабораторных испытаний стали проводиться исследования пластиковых труб с дезинфицирующими веществами и гидростатической нагрузкой на стойкость к процессу окисления [59-67]. Дезинфицирующие вещества добавляют в воду, чтобы очистить ее от бактерий и сделать ее безопасной для потребления человеком. Как бы то ни было, эти вещества (хлорамин, гипохлористая кислота, гипохлористая соль, диоксид хлора) сами по себе являются

сильными окислителями и могут повредить полиэтилен. Недавние тесты выявили три самых распространенных вещества, которые добавляются в воду: диоксид хлора, «хлор» (гипохлорит) и хлорамины. Диоксид хлора оказался самым сильным окислителем по отношению к полиэтиленовым трубам, хлорамины же оказались самыми слабыми. Как бы то ни было, эффект от любого вещества, находящегося в полиэтиленовой трубе одинаков. Тесты с диоксидом хлора не показали иного окислительного процесса, а только ускорили реакции других дезинфицирующих веществ.

Усовершенствование катализаторов и процесса полимеризации в производстве труб ПНД подняло предел прочности материалов на несколько процентов. Необходимо помнить, что тесты на предел прочности согласно стандартам ASTM D2837 или ISO TR-9080 должны выполняться на трубах, которые не подвержены кислотной реакции или не разрушены. Даже новейшие трубы ПНД PE100(также известные в США под названием PE4710) в тестах показали, что срок эксплуатации сокращается, при условии использования внутри труб различных дезинфицирующих веществ, таких как гипохлорит соды или диоксид соды.

Недавние тесты по повышению стойкости полимера PE100 к окислению показали, что срок службы новейших ПНД материалов все еще зависит от возможных кислотных разрушений [59, 61].

За последние 10 лет была попытка создать тестовые методы, направленные на определение влияния реакции кислотности на срок службы трубы [68 – 70]. Эти методы подразумевают стандартные тесты с использованием гидростатического напора повышенной температуры в полиэтиленовой трубе, где циркулирует теплая хлорированная вода через специальные испытательные образцы. Несмотря на качественную разработку, они все же имеют пару недостатков. Первый недостаток заключается в том, что окислителем в тестах служит гипохлористая кислота или гипохлористая соль. Тесты с другими дезинфицирующими веществами, например, с диоксидом хлора или озоном не проводятся. Кроме того, люди не всегда хотят долго ждать результатов, поэтому такой параметр как F2263(испытательный метод для труб ПНД), помогающий контролировать степень разрушения от окисления (Стадия III), не всегда берется в расчет. Возможно, более значительным недостатком является то, что стандарты для труб из сшитого полиэтилена, например, АОИМ F876 требуют обязательного тестирования по одному из таких методов (F2023 используется для тестирования труб из сшитого полиэтилена). Требования, которым должны отвечать эти трубы, нацелены на их работу в горячей воде в водопроводных системах, а не в системах распределения воды, потому что труба из сшитого полиэтилена не используется в городских водопроводах, а только в канализации. Тесты подобного рода не обязательны ни в одном из стандартов, которые относятся к городским водопроводным системам (например, американская ассоциация водопроводных сооружений (ААВС) C906). Следовательно, не существует требований для проверки труб ПНД на прочность в различных условиях окружающей среды.

Во времена, когда количество исследований разрушений труб ПНД возрастает, также как и научные точки зрения на потенциальное разрушение от кислотного воздействия раньше времени, трубная промышленность не обеспечивает разработку рекомендаций в данной области. Ни ААВС, ни АОИМ не могут предоставить удобных и полезных рекомендаций владельцам водопроводных систем относительно кислотного воздействия на трубы ПНД.

Цель данного исследования состоит в том, чтобы дать оценку недавно раскопанным трубам относительно степень кислотного разрушения, а также определить является ли окисление материала труб значимым фактором в повреждениях труб ПНД. Известно, что производители труб ПНД смогли улучшить свои антиокислительные добавки для

предупреждения дальнейшего кислотного разрушения и увеличения потенциального срока службы труб ПНД.

Экспертиза недавно раскопанных труб ПНД, некоторые из которых связаны с утечкой из системы водоснабжения, должна пролить свет на недавнюю практику в трубной промышленности труб ПНД и политику эффективности в устранении кислотного разрушения труб ПНД. Кислотное разрушение является фактором, который влияет на продолжительность срока службы.

Итоги исследований, проведенных нами, идентичны с результатами, показанными в Европе(59-61). Данные анализа образцов, которые были повреждены в процессе эксплуатации, проведенного компаниями водоснабжения общего пользования в США, показали результаты схожие с результатами на Снимке 3.

Когда речь идет о модификации обратного теста на загиб АОИМ D2513 (59,61), внутренняя поверхность таких трещин довольно широкая, как это видно на фотографии. Термальный анализ слоев внутренней поверхности показывает, что там совершенно не осталось антиоксидантов. Инфракрасная спектроскопия внутреннего слоя величиной в 0.002 дюйма показывает, что поверхностный слой окислен. Полные результаты лабораторных исследований опубликованы в секции II данного исследования.

Мы надеемся, что данный обзор технической литературы, совмещенный с исследованием раскопанных труб ПНД, может помочь водному хозяйству сделать первый шаг в сторону создания важных стандартов, которые помогут предупредить окисление, как потенциальную угрозу для труб.

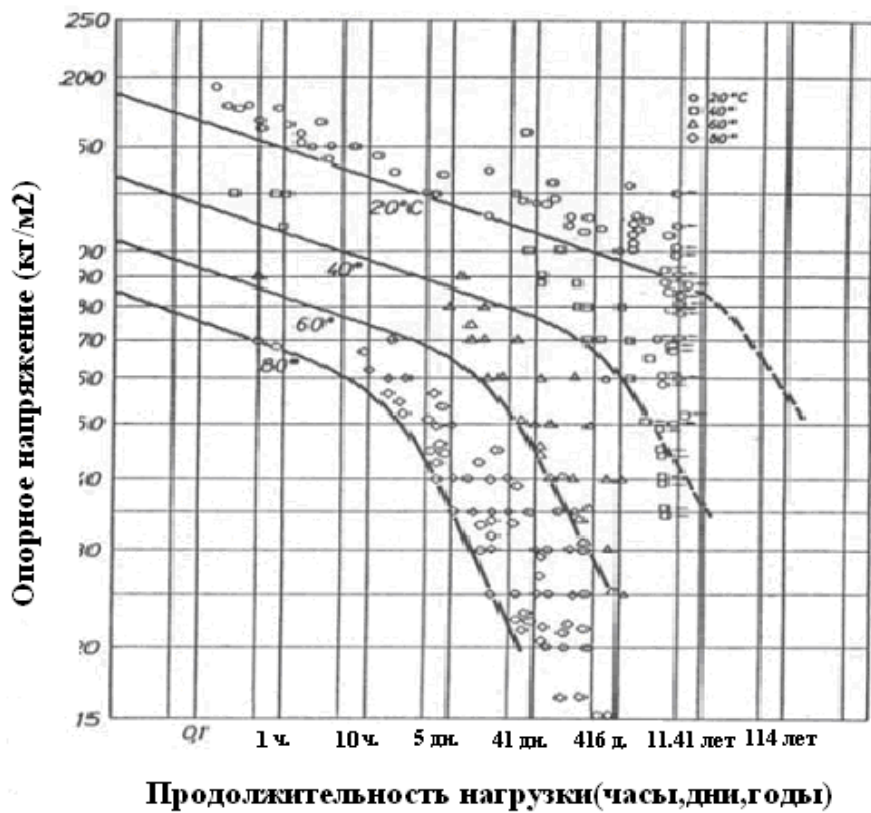
REFERENCES

1. Anon., The Plastics Pipe Institute Handbook of Polyethylene Pipe, 2nd Edition, Chapter 3, Figure 11, page 62 (year of publication unknown).
2. R.H. Carey, "Creep and Stress-Rupture Behavior of Polyethylene Resins," *Industrial and Engineering Chemistry*, 50(7), 1045-8 (1958).
3. K. Richard, G. Diedrich & E. Gaube, "Testing of Ziegler-Polyethylene Pipes," *Rubber and Plastics Age*, May 1958, pgs. 364 – 368.
4. K. Richard, E. Gaube & G. Diedrich, "Drinking Water Pipes of Low Pressure Polyethylene," *Kunststoffe/German Plastics Digest*, 49(10), 516-525 (1959).
5. K. Richard, "The Testing of Plastic Pipes," *Recherché et Reception des Materiaux de Synthese Utilises Dans la Construction: Symposium de la R.I.L.E.M. tenu a l'Universite de Liege du 9 au 11 Novembre 1964*, pg 331-345 (1964).
6. E. Gaube, G. Diedrich & W. Muller, "Thermoplastic Pipes: Experience of 20 Years of Creep Rupture Testing," *Kunststoffe/German Plastics* 66(1), 2-8 (1976).
7. F. Mutter, "The Evaluation of PE Types for the Use in Gas Distribution," *Proceedings Sixth Plastic Pipe Symposium*, April 4 – 6, 1978, pgs. 66 – 70, American Gas Association (1978).
8. E. Gaube, H. Gebler, W. Muller & C. Gondro, "Creep rupture strength and aging of HDPE pipes: 30 years experience in testing of pipes," *German Plastics* (1985), translated from *Kunststoffe* 75(7), 412-415 (1985).
9. M. Ifwarsson & P. Eriksson, "Experience from 12 years evaluation of cross linked polyethylene," *Proceedings of Plastics Pipes VI*, paper 40A (1985).
10. Policies and Procedures for Developing Recommended Hydrostatic Design Stresses for Thermoplastic Pipe, Technical Report PPI-TR3-July 1968, Plastics Pipe Institute, New York (1968).
11. ASTM D2837 – 69, "Standard Test Method for Obtaining Hydrostatic Design Basis for Thermoplastic Pipe Materials," *Annual Book of ASTM Standards*, Part 26, American

- Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA (1970).
12. ISO/TR 9080:1992, "Thermoplastic pipes for the transport of fluids – Methods of extrapolation of hydrostatic stress rupture data to determine the long-term hydrostatic strength of thermoplastics pipe materials," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland (1992).
 13. C.K. Haywood, "Oxidation and Ageing," Chapter 6 in Polythene, ed. A. Renfrew & P. Morgan, Interscience Pub., New York (1957).
 14. J.H. Heiss & V.L. Lanza, "The Thermal Embrittlement of Stressed Polyethylene," Wire, October, 1958, pgs. 1182 – 1187.
 15. H. Kambe, "The Effect of Degradation on Mechanical Properties of Polymers," Chapter 9 in Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, ed. H.H.G. Jellinek, Elsevier Scientific Publishing, New York (1978).
 16. U.W. Gedde, B. Terselius & J.-F. Jansson, "A new method for the detection of thermal oxidation in polyethylene pipes," Polymer Testing, 2, 85 – 101 (1981).
 17. B. Terselius, U.W. Gedde & J.-F. Jansson, "Structure and morphology of thermally oxidized high density polyethylene pipes," Polym. Eng. & Sci. 22(7), 422 – 431 (1982).
 18. M. Ifwarsson & P. Eriksson, "Experience from 12 years evaluation of cross linked polyethylene," Proceedings of Plastics Pipes VI, paper 40A (1985).
 19. L.J. Broutman, D.E. Duvall & P.K. So, "Fractographic study of a polyethylene sewer pipe failure," Proceedings SPE 47th Annual Technical Conference 35, 1599 - 1602 (1989).
 20. S.W. Choi, Surface Embrittlement of Polyethylene, Ph.D. Thesis, Illinois Institute of Technology (1992).
 21. R.E. Chambers, Performance of Polyolefin Plastic Pipe and Tubing in the Water Service Application, October 1984, report prepared for the Plastics Pipe Institute by Simpson, Gumpertz & Heger, Inc., Arlington, MA (1984).
 22. M. Ifwarson, "Life-time of Polyethylene Pipes Under Pressure and Exposure to High Temperatures," Kunststoffe/German Plastics 79(6), 20 – 22 (1989).
 23. U.W. Gedde, et al., "Long-Term Properties of Hot-Water Polyolefin Pipes – A Review," Polym. Eng. & Sci., 34(24), 1773 – 1787 (1997).
 24. L. Colin, et al., "Kinetic Modeling of the Aging of Polyethylene Pipes for the Transport of Water Containing Disinfectants," Proceedings of Plastics Pipes XIII Conference, Oct. 2 – 5, 2006, Washington, DC.
 25. S. Chung, et al., "An examination of the relative impact of common disinfectants (Chlorine, Chloramines, and Chlorine dioxide) on plastic piping system components," ANTEC 2007 – Proceedings of the 65th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, 2894 – 8.
 26. S. Chung, et al., "Characterizing Long-Term Performance of Plastic Piping Materials in Potable Water Applications," Proceedings of Plastics Pipes XIV Conference, Sept. 22 – 24, 2008, Budapest, Hungary.
 27. K.W. Bartz, "Stabilization of Polyolefins," Polymer Preprints, 25(1), 74-75 (1984).
 28. P.P. Klemchuk & P.-L. Horng, "Perspectives on the Stabilization of Hydrocarbon Polymers Against Thermo-Oxidative Degradation," Polymer Degradation & Stability, 7, 131-151 (1984).
 29. R.E. King, III, "Advances in Polyolefin Stabilization," Proceedings of the 1999 Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference, pg. 2266-2273 (1999).
 30. F. L. Gugumus, "Polyolefin Stabilization: From Single Stabilizers to Complex Systems," in Handbook of Polymer Degradation, 2nd Edition, S. Halim Hamid, Ed., Chapter 1, Marcel Dekker Inc. (2000).
 31. N.C. Billingham, "The Physical Behavior of Polymer Additives," Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Chapter 20, ed. Hans Zweifel, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, OH (2001).

32. K. Karlsson, G.D. Smith & U.W. Gedde, "Molecular structure, morphology and antioxidant consumption in medium density polyethylene pipes in hot-water applications," *Polym. Eng. & Sci.*, 32(10), 649 – 657 (1992).
33. J. Viebke & U. W. Gedde, "Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes," *Polym. Eng. & Sci.*, 37(5), 896 – 911 (1997).
34. E. T. Denisov, "Polymer Oxidation and Antioxidant Action," in *Handbook of Polymer Degradation*, 2nd Edition, S. Halim Hamid, Ed., Chapter 9, Marcel Dekker Inc. (2000).
35. N. Grassie & G. Scott, *Polymer Degradation and Stabilization*, Chapter 5, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1985).
36. P.D. Calvert & N. Billingham, "Loss of additives from polymers: A theoretical model," *J. Applied Polym. Sci.* 24(2) 357 – 370 (1979).
37. N.C. Billingham, P.D. Calvert & A.S. Mnaque, "Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins," *J. Applied Polym. Sci.* 26(11), 3543 (1981).
38. T. Schwarz, et al., "Diffusion of antioxidants in sheets and plates of isotactic polypropylene measured by isothermal differential thermal analysis," *J. Thermal Analysis*, 35(2), 481 - 496 (1989).
39. N.S. Allen, et al., "Diffusion and Extractability Characteristics of antioxidants in Blue Polyethylene Water Pipe: A DSC and Radiolabelling Study," *Polym. Deg. And Stability* 27, 145-157 (1990).
40. K. Karlsson, et al., "Modeling of Antioxidant Loss from Polyolefins in Hot Water Applications. 1: Model and application to Medium Density Polyethylene," *Polymer Engineering & Science*, 32(10), 658-667 (1992).
41. K. Karlsson, G.D. Smith & U.W. Gedde, "Molecular structure, morphology and antioxidant consumption in medium density polyethylene pipes in hot-water applications," *Polym. Eng. & Sci.*, 32(10), 649 – 657 (1992).
42. G.D. Smith, K. Karlsson & U.W. Gedde, "Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot water applications. 1: Model and application to medium density polyethylene pipes," *Polym. Eng. & Sci.*, 32(10), 658 – 667 (1992).
43. K. Karlsson, et al., "Molecular structure, morphology and antioxidant concentration in polybutene-1 pipes in hot water applications," *Polym. Eng. & Sci.*, 33, 303 - 310 (1993).
44. J. Viebke, et al., "Degradation of Unstabilized Medium-Density Polyethylene Pipes in Hot-Water Applications," *Polymer Engineering & Science*, 34(17), 1354 - 1361 (1994).
45. J. Viebke, M. Hedvenquist, & U.W. Gedde, "Antioxidant efficiency loss by precipitation and diffusion to surrounding media in polyethylene hot-water pipes," *Polym. Eng. & Sci.*, 36(24), 2896 – 2904 (1996).
46. J. Viebke & U. W. Gedde, "Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes," *Polym. Eng. & Sci.*, 37(5), 896 – 911 (1997).
47. N.C. Billingham, "The Physical Behavior of Polymer Additives," in *Plastics Additives Handbook*, 5th Edition, ed. Hans Zweifel, Chapter 20, Hanser Publishers (2000).
48. J.P. Dear & N.S. Mason, "Effects of chlorine depletion of antioxidants in polyethylene," *Polymer and Polymer Composites*, 9(1), 1 - 14 (2001).
49. J. Hassinen, et al., "Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water," *Polym. Deg. & Stab.*, 84(2), 261 - 267 (2000).
50. S.W. Choi & L.J. Broutman, "Ductile-Brittle Transitions for Polyethylene Pipe Grade Resins," *Proceedings of the 11th Plastic Fuel Gas Pipe Symposium*, 296 – 320, American Gas Association, (1989).
51. C.G. Bragaw, "Crack Stability Under Load and The Bending Resistance of MDPE Piping Systems," *Proceedings of the Sixth Plastic Pipe Symposium*, April 4 – 6, 1978, 36 – 39, American Gas Association (1978).
52. X. Liu & N. Brown, "The Relationship of the Initiation Stage to the Rate of Slow Crack Growth in Linear Polyethylene," *Journal of Materials Science* 21, 2423 – 2429 (1986).
53. Anon., *Recommended Hydrostatic Strengths and Design Stresses for Thermoplastic Pipe*

- and Fitting Compounds, Technical Report PPI-TR4/90, The Plastics Pipe Institute, Wayne, NJ (1990).
54. Anon., The Plastics Pipe Institute Handbook of Polyethylene Pipe, 2nd Edition, Chapter 3, Table A2, Page 97 (year of publication unknown).
 55. F.M. Rugg, J.J. Smith & R.C. Bacon, "Infrared Spectrophotometric Studies on Polyethylene. II. Oxidation," J. Polym. Sci. 13, 535 - 547 (1954). IR for identifying oxidation of PE
 56. J.P. Longo, "Effect of oxidation on polyethylene morphology," Polym. Lett. 1, 141 - 143 (1963). IR for identifying oxidation of PE
 57. P. Blais, D.J. Carlsson & D.M. Wiles, J. Polym. Sci., A-1 10, 1077 (1972). IR for identifying oxidation of PE
 58. U.W. Gedde & M. Ifwarson, Polym. Eng. & Sci., 30(4), 202 (1990).
 59. M. Rozental, et al., "A reliable bench testing for benchmarking oxidation resistance of polyethylene in disinfected water environments," paper presented at Plastic Pipes XIV, Budapest, Hungary, Session 3B, September 23, 2008.
 60. S. Chung, et al., "Characterizing Long-Term Performance of Plastic Piping Materials in Potable Water applications," Proceedings Plastic Pipes XIV, Budapest, Hungary, September 22 – 24, 2008.
 61. M. Rozental, et al., "The Polyethylene Life Cycle," Proceedings of the ASTEE Conference, June 12, 2009, Nice, France.
 62. J.P. Dear and N.S. Mason, "Effect of Chlorine on Polyethylene Pipes in Water Distribution Networks," Journal of Materials Design & Applications, 220(3), 97 - 111 (2006).
 63. M. Lundback, Long Term Performance of Polyolefins in Different Environments Including Chlorinated Water : Antioxidant Consumption and Migration and Polymer Degradation, Ph.D. theses, Swedish Royal Institute of Technology (KTH), Department of Fibre and Polymer Technology, (2005).
 64. L. Andouin, et al., "Durability of Polyethylene Pipes Transporting Chlorine Dioxide Disinfected Water," Proceedings Plastic Pipes XIV, Budapest, Hungary, September 22 – 24, 2008.
 65. J. Hassinen, et al., "Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water," Polym. Deg. & Stab., 84(2), 261 - 267 (2000).
 66. X. Colin, et al., "Aging of Polyethylene Pipes Transporting Drinking Water Disinfected by Chlorine Dioxide. I. Chemical Aspects," Polym. Eng. & Sci., 49, 1429 – 1437 (2009).
 67. M. Rozental, "The Life-Cycle of Polyethylene," presentation at the ASTEE meeting, Nice, France, June 12, 2009.
 68. ASTM F2023-05, "Standard Test Method for Evaluating the Oxidative Resistance of Crosslinked Polyethylene (PEX) Tubing and Systems to Hot Chlorinated Water," 2007 Annual Book of ASTM Standards, Volume 08.04, ASTM International, West Conshohocken, PA.
 69. ASTM F2263-05, "Standard Test Method for Evaluating the Oxidative Resistance of Polyethylene (PE) Pipe to Chlorinated Water," 2007 Annual Book of ASTM Standards, Volume 08.04, ASTM International, West Conshohocken, PA.
 70. ASTM F2330-04, "Standard Test Method for Evaluating the Oxidative Resistance of Multilayer Polyolefin Tubing to Hot Chlorinated Water," 2007 Annual Book of ASTM Standards, Volume 08.04, ASTM International, West Conshohocken, PA.
 71. M. Rozental-Evesque, "The NOL Ring Test: An Improved Tool for Characterizing the Mechanical Degradation of Non-failed Polyethylene Pipe House Connections," paper presented at Plastic Pipes XIV, Budapest, Hungary, Session 3B, September 23, 2008.



Кривая прочности (минимальные значения) полиэтиленовых труб Циглера

Рисунок 1: Напряжение трубы и время утечки

Кольцевое напряжение внутренней перегрузки давлением

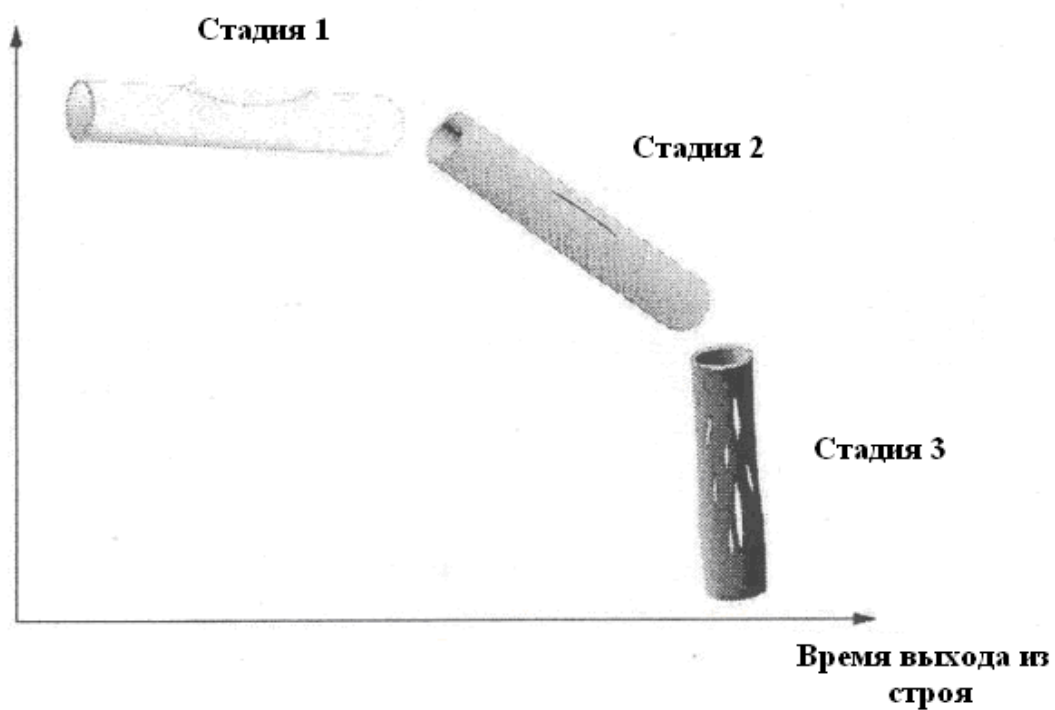
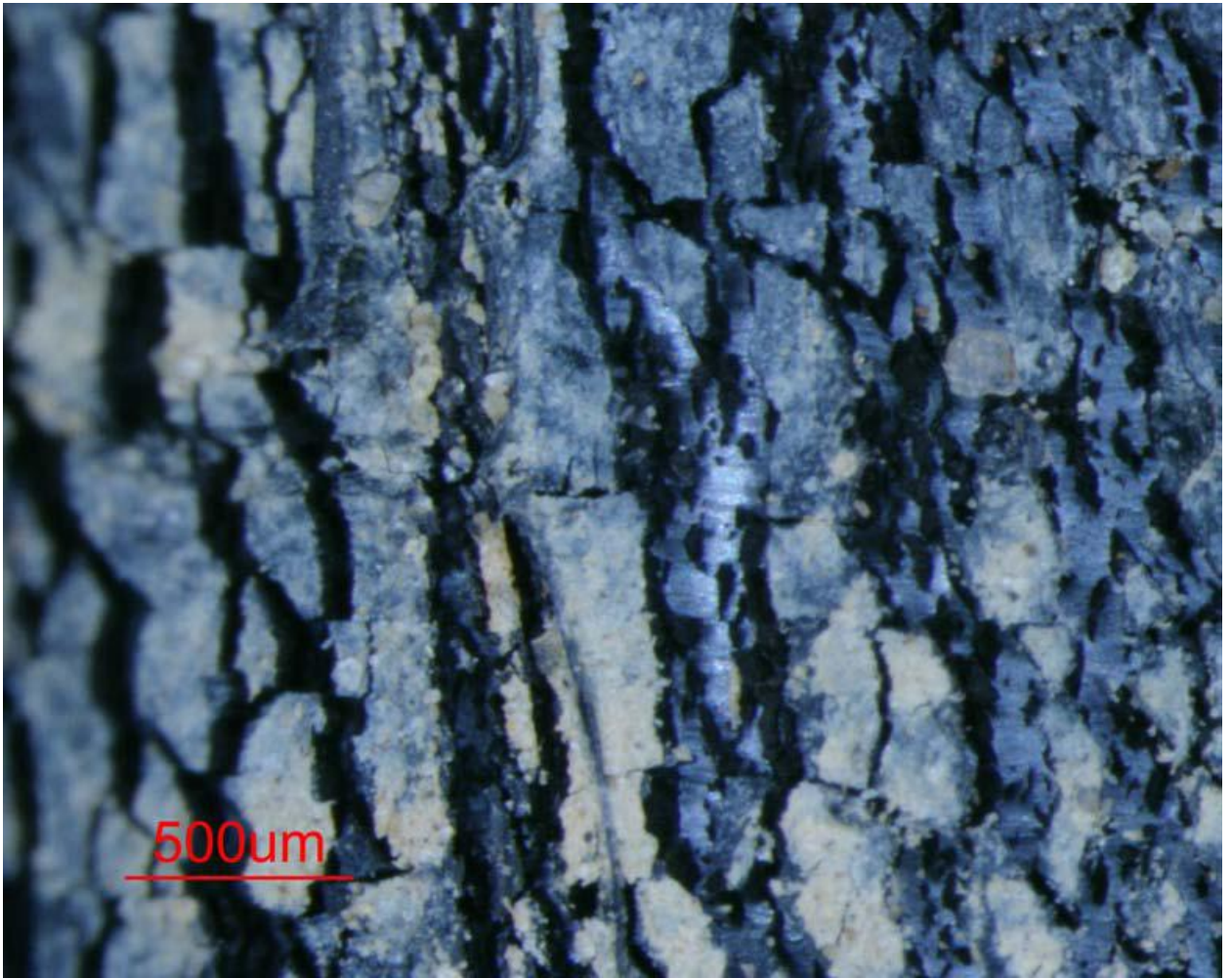
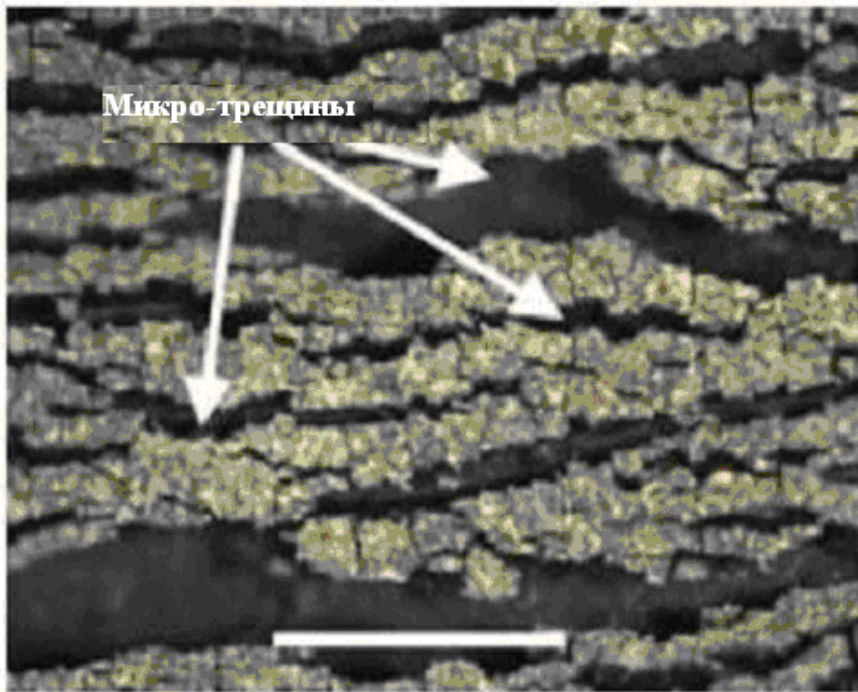


Рисунок 2: Три стадии разрушений при длительных нагрузках в трубе ПНД



Снимок 3: Внутренняя поверхность трубы ПНД в условиях эксплуатации после обратного теста с наклоном.



Образец № 1 (PE32)
Масштаб: отметка = 1 мм

Рисунок 4: Внутренняя поверхность старой трубы после обратного теста с наклоном

Характеристика кислотного разрушения полиэтиленовых труб, изъятых из эксплуатации. Часть II

Введение

Образцы полиэтиленовых труб, вышедших из строя, были получены из разных служб водоснабжения по всей территории США. Трубы были доставлены из разных территорий и использовались по назначению разное количество времени пред тем, как выйти из строя. Степень окисления была определена через инфракрасную спектроскопию на основе преобразования Фурье, ПИО, тестов с наклоном, тестов на сопротивление разрыву кольцевого образца, а также через исследование поврежденных образцов. Пятьдесят восемь образцов труб были собраны в тринадцати различных местах:

1. Лонглин, Невада – 10 образцов
2. Мауи, Гавайи – 5 образцов
3. Западный Мауи, Гавайи – 4 образца
4. Лафайет, Луизиана – 1 образец
5. НВ & ТS, Теннесси – 2 образца
6. Помона, Калифорния – 1 образец
7. Визалия, Калифорния – 1 образец
8. Гавайский Департамент Транспорта, Гавайи – 1 образец
9. Бейкерсфилд, Калифорния – 14 образцов
10. Хамилтон, Огайо – 15 образцов
11. Хендерсон, Невада – 2 образца
12. Вирджин-Вэлли, Невада – 1 образец
13. Окое, Теннесси – 1 образец

Тридцать три образца имеют повреждения.

Предыстория

Трубы из полиэтилена успешно использовались десятками лет в различных областях применения. ПНД трубы успешно применялись в газовой области, для переноса питьевой воды, а также в канализационных водостоках. В меньшей степени их использовали в системах водораспределения, хотя в течение 40 лет использовали для распределения питьевой воды. (трубы величиной 3 дюйма или меньше в диаметре). Недавние публикации показали четвертое свидетельство того, что трубы хотя бы частично, но могут выходить из строя раньше времени из-за окисления внутренней поверхности дезинфицирующими веществами. Как отмечено в других публикациях окисление полиолефина под воздействием хлора, хлорамина и диоксида хлора уже известно в течение многих десятилетий, [1,2]. Недавно появилось несколько служб, которые столкнулись с повреждением труб ПНД, работающими с питьевой водой. Помимо того, что в некоторых случаях подобные повреждения объясняются большой нагрузкой на трубы, также очевиден и факт, что во время работы многие трубы подверглись окислению, что и привело к преждевременной поломке. Данное исследование характеризует степень окисления в трубах и его влияние на выход продукции из строя.

Тест с наклоном (испытание на загиб)

Тесты с наклоном проводятся на образцах труб согласно разделу 5.7 стандартов ААВС для полиэтиленовых труб под давлением и фитинговых соединений. Тест с наклоном оценивает внутреннюю поверхность трубы на хрупкость. Тест заключается в осмотре внутренней поверхности трубы на наличие трещин или щелей при тяжелых условиях во время испытания. Наличие хрупкости материала внутри трубы, что может являться результатом неправильного использования или окисления поверхности, может сыграть огромную роль в сроке службы изделия. Присутствие хрупкости в стенке новой трубы является основанием для отказа в эксплуатации в системах водораспределения. Это тест также называется АОИМ D2513, Секция A1.5.11.1.

Пятьдесят семь образцов (57) были протестированы подобной процедурой и пятьдесят четыре (54) не прошли тест (94.7%). Эти результаты показывают, что внутренняя поверхность труб стала хрупкой из-за сильной нагрузки во время эксплуатации. Время службы этих образцов варьировалось от одного года до тридцати. Как и в других испытаниях, диоксид хлора оказался самым опасным веществом, которое вызывает окисление. Это ясно видно на образцах из Гамильтона, Огайо(3). Данные образцы находились в эксплуатации меньше всего, но уже были сильно повреждены окислением. Неудачи в тесте на загиб также сопоставимы с неудачами в тестах с инфракрасной спектроскопией на основе преобразования Фурье, а также с тестом ПИО, описанными ниже с этим же количеством образцов.

Инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье (ИСОПФ)

Методы микро ИСОПФ и ИСОПФ высокого разрешения использовались для определения степени окисления на двадцати девяти образцах труб ПНД. Степень окисления зависит от

образования карбонильных групп рядом с молекулами полимера. Эти группы имеют характерные инфракрасные частоты поглощающей способности. Среди таких групп самая сильная поглощающая способность поверхности обычно наблюдается с 1710^{-1} до 1720^{-1} см⁻¹. Самое слабое поглощение наблюдается с 1735^{-1} до 1775^{-1} см⁻¹. Стабилизатор, взаимодействуя с молекулами полимера, образует карбонильную группу с поглощающей способностью 1740^{-1} см⁻¹.

Как только происходит окислительная реакция, то кетоновый карбонильный пик увеличивается и достигает от 1710^{-1} до 1720^{-1} см⁻¹; он прогрессивно растет, так же как и степень окисления полимера.

Карбонильное число определяется как пропорция карбонильного поглощения поверхности к поглощению полимера и составляет примерно 1465^{-1} см⁻¹. Использование данной пропорции компенсирует все различия в толщине стенок образца и служит внутренним стандартом.

В данном исследовании, карбонильное число было смоделировано, используя спектрометр модели 100 компании Перкин-элмера, которая оборудована микроскопом. Микро спектрометр ИСОПФ позволяет человеку сфокусировать инфракрасный луч на нужном месте образца. Инфракрасные спектры образцов были записаны в двух тысячных долях дюйма, используя отверстие 2×12 тысячных долей, начиная с внутренней поверхности трубы. Образцами являлись микротомные срезы материала трубы, величиной примерно 0.5-1 тысячная дюйма.

В данном случае спектр был записан с интервалом 0.002 дюйма, начиная с внутренней поверхности материала до момента обнаружения окисления. Спектр ядра также был вычислен для каждого образца.

ATR ИСОПФ был использован для определения карбонильного числа на внутренней поверхности труб, используя спектрометр модели 100 компании Перкин-элмер, оснащенной кристаллом. В таком спектрометре образец прижимают кристаллом и затем анализируют. Глубина проникновения в этом методе очень мала, не более 5 микрон, что позволяет провести еще одно исследование на окисление внутренней поверхности трубы. Результаты такого исследования внутренней поверхности говорят, что все образцы имеют высшую степень окисления, где карбонильное число больше чем 0.1. Величина карбонильного числа 0.1 и более имеет влияние на охрупчивание материалов из полиэтилена, что ведет к преждевременному разрушению и выводу из строя [1,2]. В прошлых исследованиях по характеру окисления полиолефинов карбонильное число, имеющее значение менее 0.02, не являлось значительным для окисления.

Карбонильное число на внутренней поверхности и Срок службы



Срок службы, года

Карбонильное число для первых 0.002 дюйма также показало большую степень окисления, в среднем в 58% процентах образцов, карбонильное число составляет больше чем 0.1. Только в 5 образцах из 29 карбонильное число было сравнимо с данными из образцов, где окисление выявлено не было (карбонильное число <0.010). Профильный спектр отражает среднее значение карбонильного числа на расстоянии 0.002 дюйма. Поэтому для тех образцов, чья внутренняя поверхность имеет очень высокий показатель карбонильного числа, глубина окисленного слоя была очень мала, менее чем 0.001 дюйма.

Карбонильное число от 0 до 0.002 и Срок службы.



Несколько образцов показали окисление на глубину материала от 0.002 до 0.004 дюйма. Десять образцов показали карбонильное число больше чем 0.02, пять из которых были больше чем 0.01. Пять экземпляров показали карбонильное число больше чем 0.02 на глубине от 0.004 до 0.006 дюйма и три образца имели признаки окисления на глубине от 0.006 до 0.008 дюйма. Карбонильное число на большей глубине показано в следующей таблице:

Образец	Срок службы, в годах	0.002-0.004 дюйма	0.004-0.006 дюйма	0.006-0.008 дюйма
Вирджин вэли мауи	6	0.195	0.044	0.004
Макавао 1 дюйм	11	0.073	0.009	0.002
Макавао 1.25 дюйма	13.01	0.024	0.01	<0.01
НВ&TS образец 1	13.01	0.022	0.005	Нет данных
НВ&TS образец 2	25.04	0.267	0.174	0.047
Лонглин, коланда	25.04	0.224	0.023	0.027
Лонглин, невада	25.2	0.037	0.024	0.029
Бейкерсфилд. Образец 1	25.5	>0.200	>0.100	0.002
Бейкерсфилд. Образец 2	32.64	0.149	<0.001	<0.001
Бейкерсфилд. Образец 2	26.12	0.032	<0.001	<0.001

Информация, данная в таблице ясно демонстрирует, что трубы ПНД могут быть подвержены и подвергаются окислению в течение срока службы, когда в воде находятся такие дезинфицирующие вещества как хлор, хлорамин и диоксид хлора. Степень повреждения зависит от вида вещества. Диоксид хлорида является наиболее опасным. Расположение на возвышенности, а также высокие операционные температуры и высокая нагрузка ведут к повышенному окислению материала. Большинство повреждений случается из-за потепления климата. В некоторых местах температура грунта может достигать 37.8°C[4]. Реакция окисления происходит быстрее, если температура повышается. Как бы там ни было, образцы из Огайо и Хамильтона показывают, что реакция окисления происходит не только в теплом климате.

Период индукции окисления (ПНО)

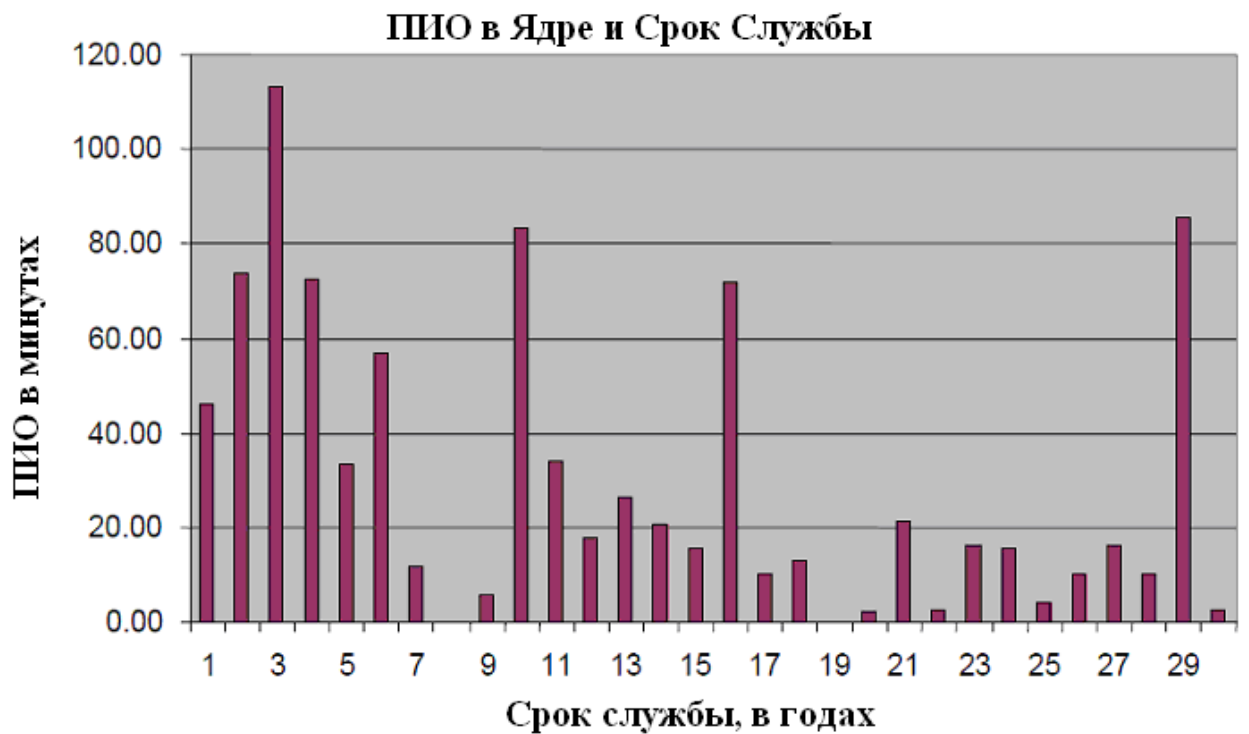
Период индукции окисления (или порог стойкости к кислороду) был измерен на тридцати образцах при 200 °С. АОИМ D3895, Стандартный тестовый метод на определение периода индукции окисления полиолефинов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Этот тест измеряет относительное количество антиоксидантов, которые остались в трубе, после ее извлечения из земли и по окончании срока эксплуатации. Тест на период индукции окисления был проведен как на внутренней поверхности трубы, так и на наружной.

Один из образцов (N6), труба из Окое, Теннесси показал высокий уровень ПНО (17.06 минут) внутреннего слоя, провалив тест с наклоном и показав высокое карбонильное число при тесте ИСОПФ. Эта труба размером в 6 дюймов и со стенкой тоньше, чем большинство испытываемых образцов. ПНО ядра оказался очень высоким (73.6 минуты), поэтому очевидно, что антиоксиданты попали на поверхность после того, как труба вышла из строя. Эта труба треснула в нескольких местах по всей периферии внутреннего диаметра трубы и вышла из строя. Повреждения этого образца анализируются ниже в разделе «Анализ повреждений».

ПНО внутренней поверхности и Срок службы



ПАО значений ядра варьируется. Это зависит от места, где находился образец и срока службы. Большинство образцов показало обеднение антиоксидантами даже в самом ядре.



Тест на сопротивление разрыву кольцевого образца.

Испытания на сопротивление разрыву кольцевого образца – модифицированное испытание колец NOL (испытание ориентированных пластиков в виде кольцевых образцов) было проведено с образцами на основании требований ASTM D2290. Было измерено удлинение при растяжении на разрыв с целью выявления уменьшений данного показателя, свидетельствующих об охрупченных поверхностях либо об ухудшении механических свойств. Данный тест разработан «Сюз Анвиронман» и национальной лабораторией метрологии и испытаний (Франция)[5]. Более развитая версия данного теста используется, чтобы сравнить коэффициенты удлинения образцов при разрыве, которые подверглись окислению с теми, которые окислению не подвергались.

Главное различие между двумя тестами состоит в том, что тест с кольцами НОЛ использует образец толщиной в 0.75 дюйма, в то время как тест АОИМ D2290 использует образец размером 0.5 дюйма толщиной. Тест с кольцами НОЛ также отслеживает удлинение при разрыве, используя изначальную толщину в 3 мм (0.125 дюйма).

Авторы теста с кольцами НОЛ заявили, что при разрыве удлинение образца неповрежденной полиэтиленовой трубы может составить 1500 процентов или больше. Наши испытания показали, что ни тест АОИМ D2290, ни тест колец НОЛ не смогли показать такого удлинения неповрежденной трубы. Но тест на НОЛ показал результат немного лучше, чем тест АОИМ D2290. Несколько образцов показали незначительное обжатие(уменьшение площади поперечного сечения или толщины труб) сокращение в процессе удлинения, много образцов показали большой разброс в результатах исследования. Большое количество удлинений при разрывах случается с поверхностями, подверженными действию окислителей. Предел прочности материала не так чувствителен к кислотному разрушению, только если влияние не очень сильное. Данные по растяжениям на разрыв могут быть хорошим индикатором, показывающим степень деформации при разрушении материала. Стандартный тест на сопротивление разрыву кольцевого образца должен показать более значимые результаты, чем тест с кольцом НОЛ, но тест с кольцом НОЛ идеально подходит для тестирования образцов труб.

Типичное удлинение на разрыв для полиэтиленового класса труб, которые тестируются стандартным тестом, варьируется от 500 до тысячи процентов. Мы протестировали неиспользованные образцы полиэтиленовых труб ПНД и ПСД двумя тестовыми методами и получили результат, что удлинения на разрыв были равны 643 и 874%. Сведения предоставлены в таблице ниже.

Образец	Примерное удлинение при разрыве, %
ПНД труба АОИМ D2290-04	643
ПНД труба Тест с кольцами НОЛ	874
ПСД труба АОИМ D2290-04	493
ПСД труба Тест с кольцами	649

Семь образцов были изначально протестированы на тест АОИМ D2290 и некоторые образцы показали меньший процент, чем неповрежденные образцы, протестированные выше. Большинство образцов также показали разброс в результатах.

АНАЛИЗ ПОВРЕЖДЕНИЙ

Двадцать три образца имели трещины в разных местах. Потрескавшаяся поверхность нескольких таких образцов была исследована для выявления основной причины выхода из строя.

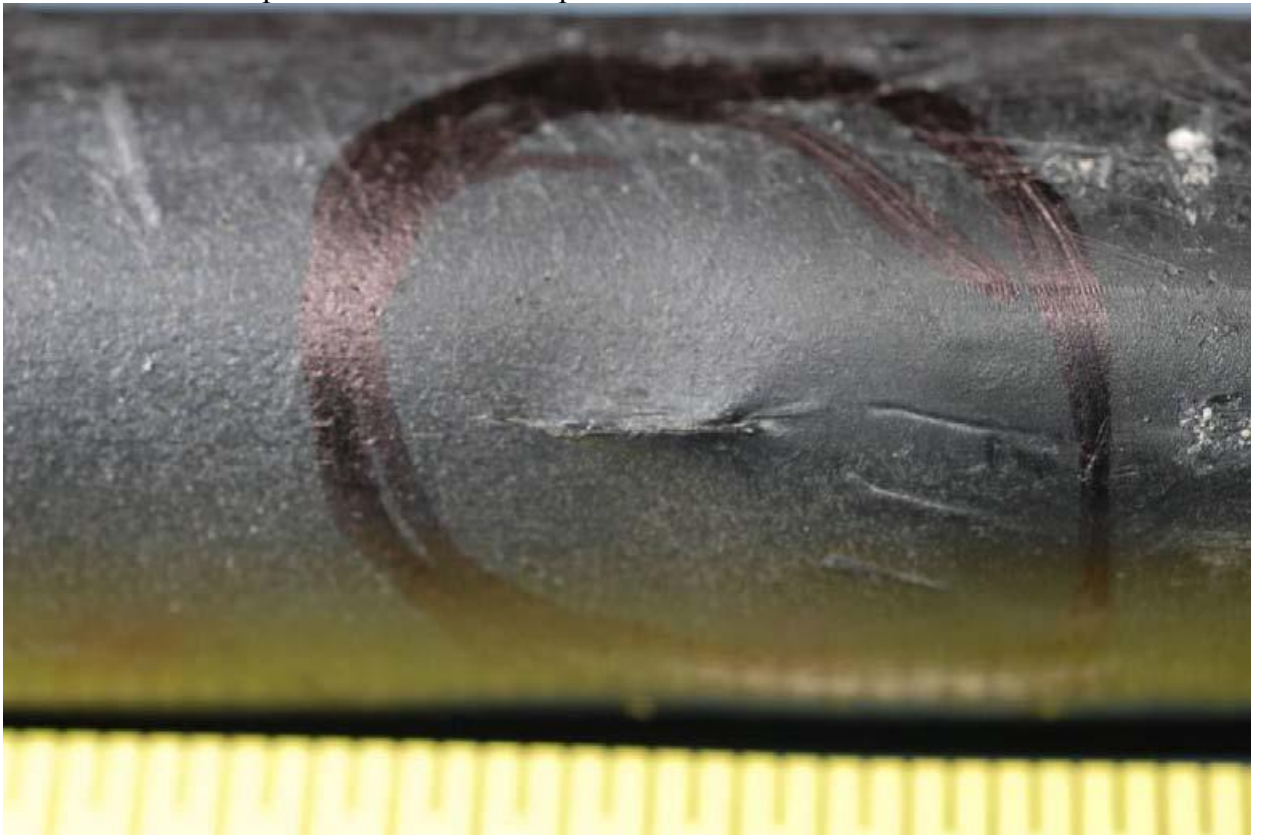
3332 Каланда – Лонглин, Невада

Этот образец показал сильное разрушение внутренней поверхности. Окисление проникло примерно на 0.005 дюйма. Труба, которая находилась в эксплуатации 20.5 лет, имела высокую степень охрупчивания, что четко показал тест на загиб, а также и сам вид поврежденной поверхности. Образец показан ниже под цифрой 1 в первоначальном виде. Труба имеет продольный разрез, который виден на поверхности, примерно 0.5 дюйма в длину, как и показано на рисунке 2.

Труба была обжата рядом с местом разрыва. Это могло случиться после повреждения. Образец имеет трещины в местах утечки, как на внутренней стороне, так и на наружной, что говорит о том, что труба могла быть повреждена сдавливанием, что и привело к образованию трещин (снимки с 3 по 5). Внутренняя поверхность образца показала «трещину усыхания» (растрескивание ила), что типично для сильно окисленного материала. Свойства материала ухудшились до такой степени, что увеличение нагрузки в любом направлении могло стать причиной появления трещин. Глубина поврежденного слоя примерно 0.005 дюйма, что привело к образованию многочисленных трещин и последующий их медленный рост, как показано на снимках 6-10. Этот образец вышел из эксплуатации из-за кислотного разрушения. При таком уровне разрушения, даже нормальное давление может привести к образованию трещины, как и случилось в данном случае. ИСОПФ зафиксировал уровень загрязнения, где карбонильное число превышало 0.1 на 0.005 дюйма, ПИО было примерно равно 0 на внутренней поверхности, а также было обнаружено значительное уменьшение антиоксидантов в ядре.



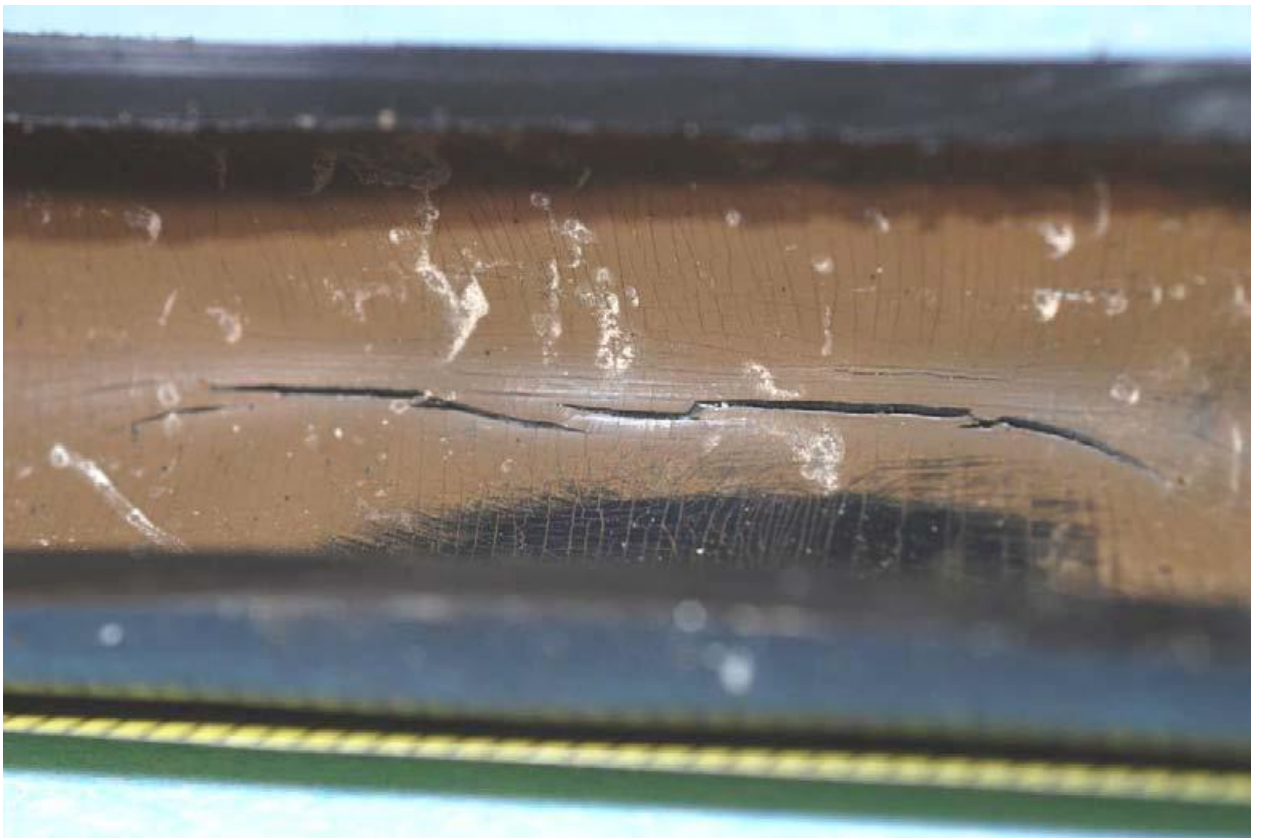
Снимок 1. 3332 Образец Каланда. Непосредственно после добычи.



Снимок 2. Вид продольной трещины на наружной поверхности трубы.



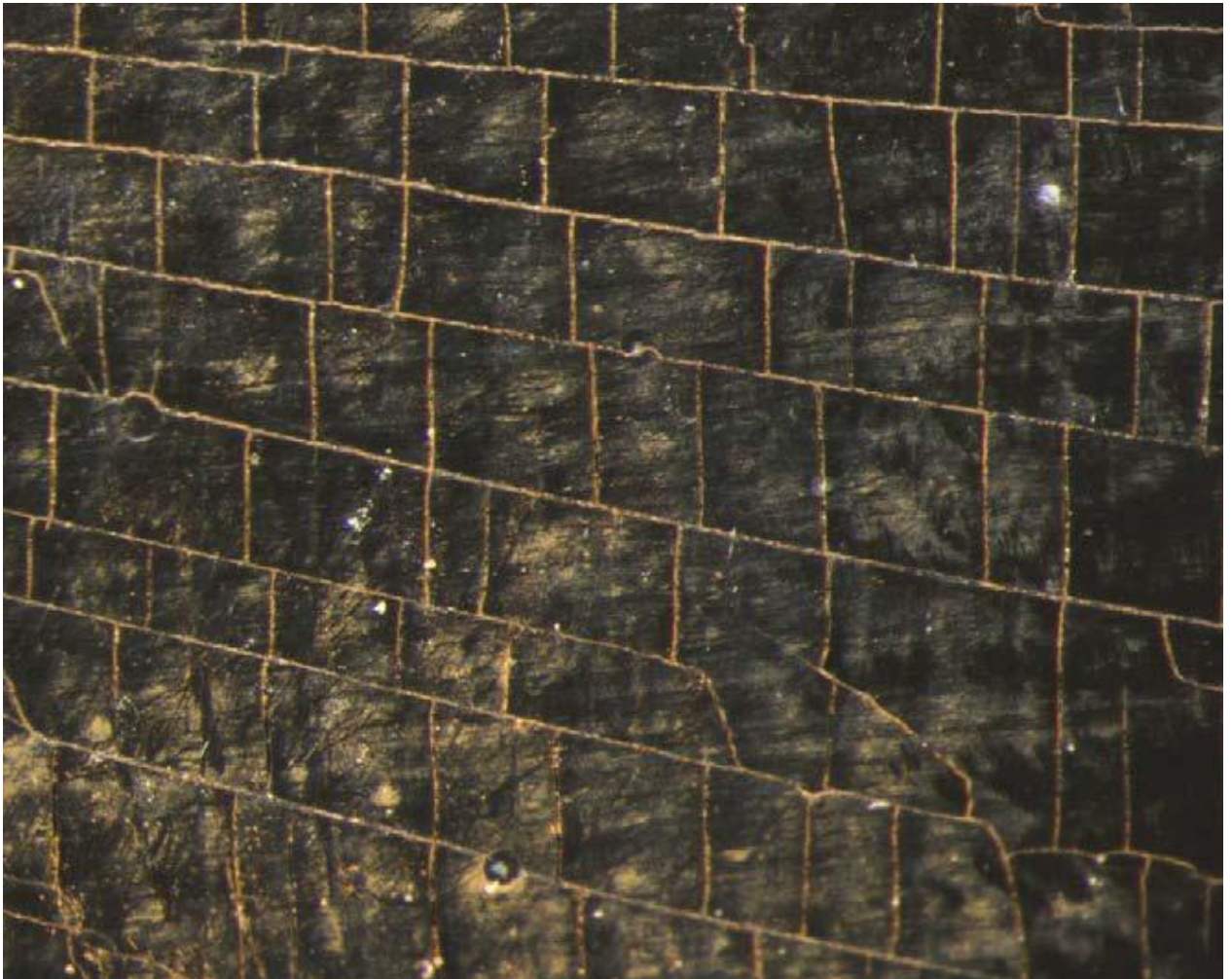
Снимок 3. Сдавленный участок рядом с местом прорыва.



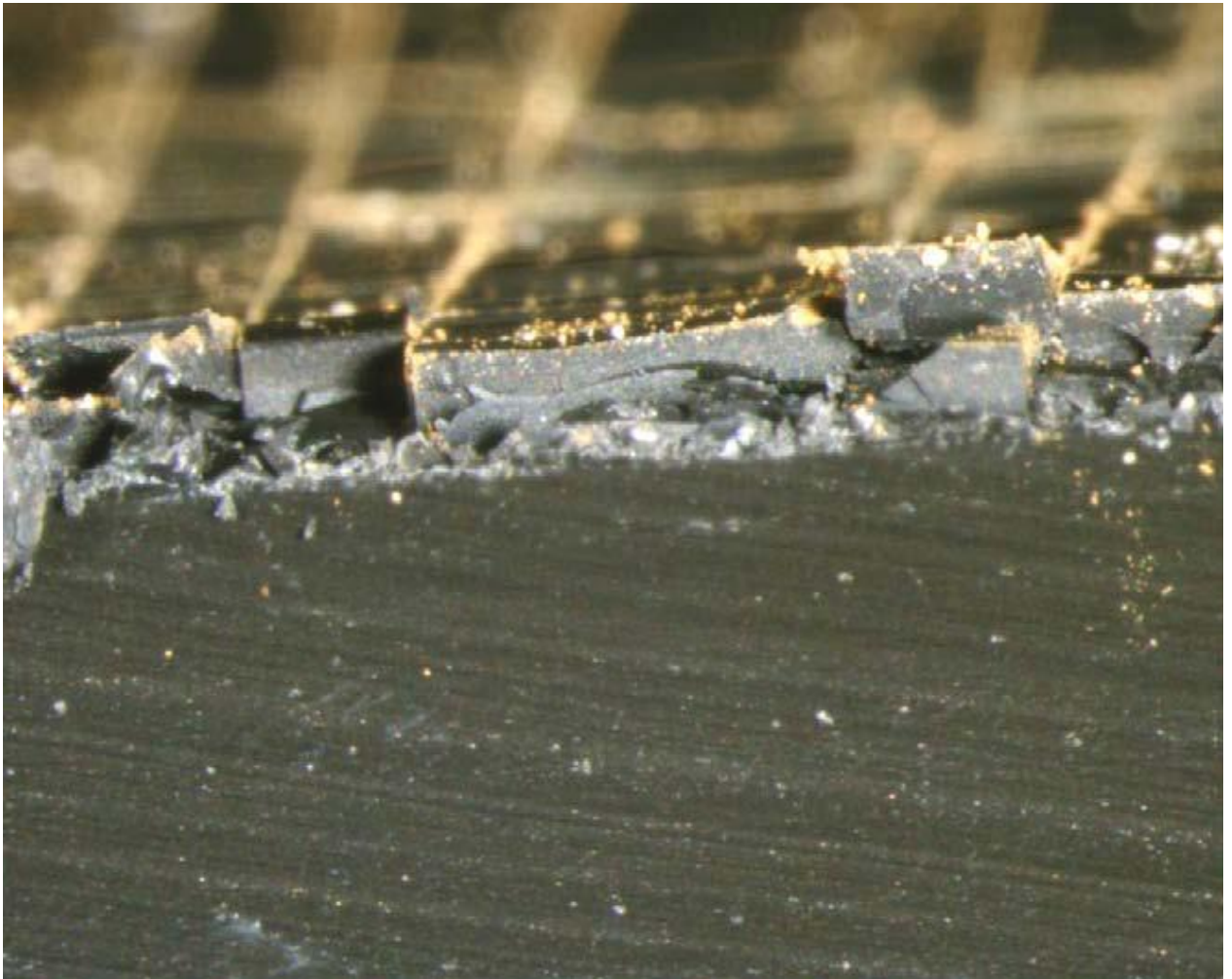
Снимок 4. Внутренняя поверхность трещины.



Снимок 5. Частичное разрушение с обратной стороны места утечки.



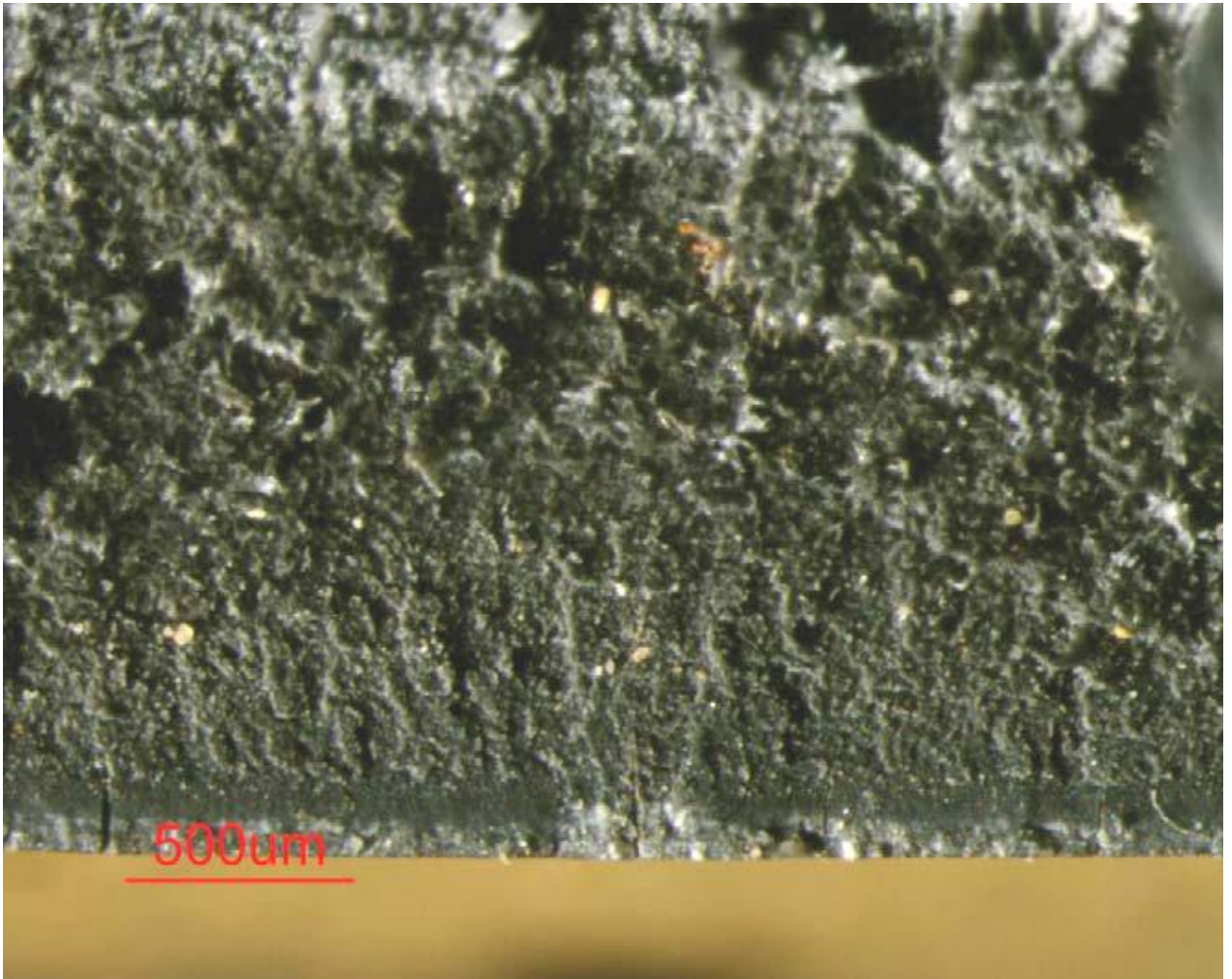
Снимок 6. Многоосевые трещины на внутренней поверхности образца.



Снимок 7. Тонкий разрушенный слой внутренней поверхности трубы, вышедшей из строя.



Снимок 8. Поверхность излома с большим количеством трещин. Внутренняя поверхность трубы.



Снимок 9. Увеличенное изображение источника разрушения. Разрушенный слой.



Снимок 10. Поверхность излома рядом с трещиной, хрупкая поверхность слоя.

Труба ПНД (6 дюймов) из Окое, Теннесси

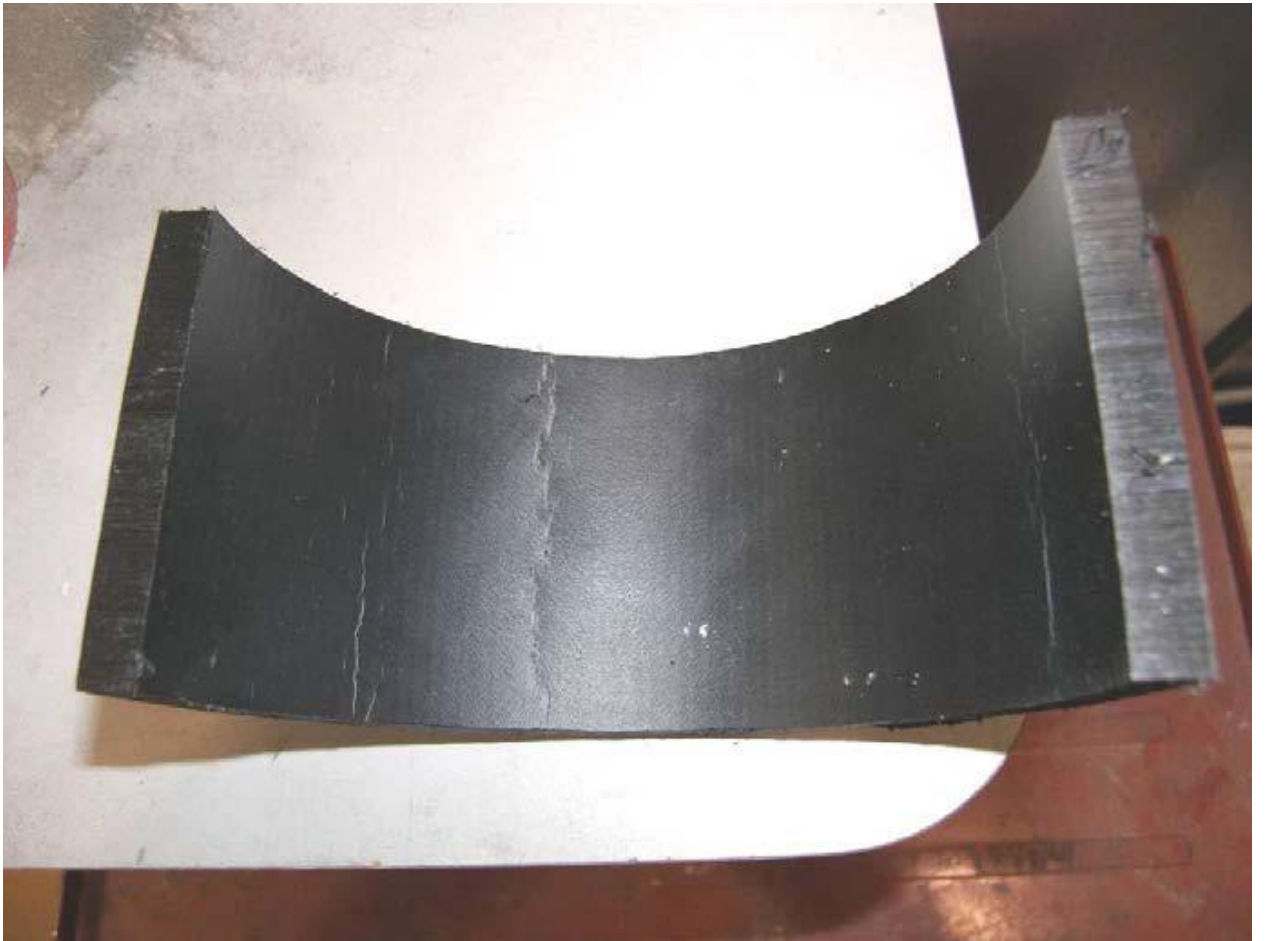
Эта труба вышла из строя после 5 лет использования и показала многочисленные трещины в разных местах по всей периферии. Этот образец показан на рисунках 11 и 12 при получении. Образец был разделен на несколько частей для исследования поверхности. Снимок 13 показывает появление трещины на внутреннем диаметре. Рисунки с 14 по 18 это фотографии поверхностей изломов. Огромное количество источников трещин, а также мест их появления по всему диаметру трубы говорит о том, что возникновение трещин было вызвано сильным окислением, которое было позже обнаружено. После образования эти трещины медленно под напором распространились по всей внутренней поверхности трубы.



Снимок 11. Образец 6 дюймовой трубы ПНД из Окое, Теннесси, при получении.



Снимок 12. Трещина по внутреннему диаметру на образце из Окое.



Снимок 13. Видимая трещина на внутренней поверхности трубы.



Снимок 14. Трещины на поверхности. Образец из Окое.



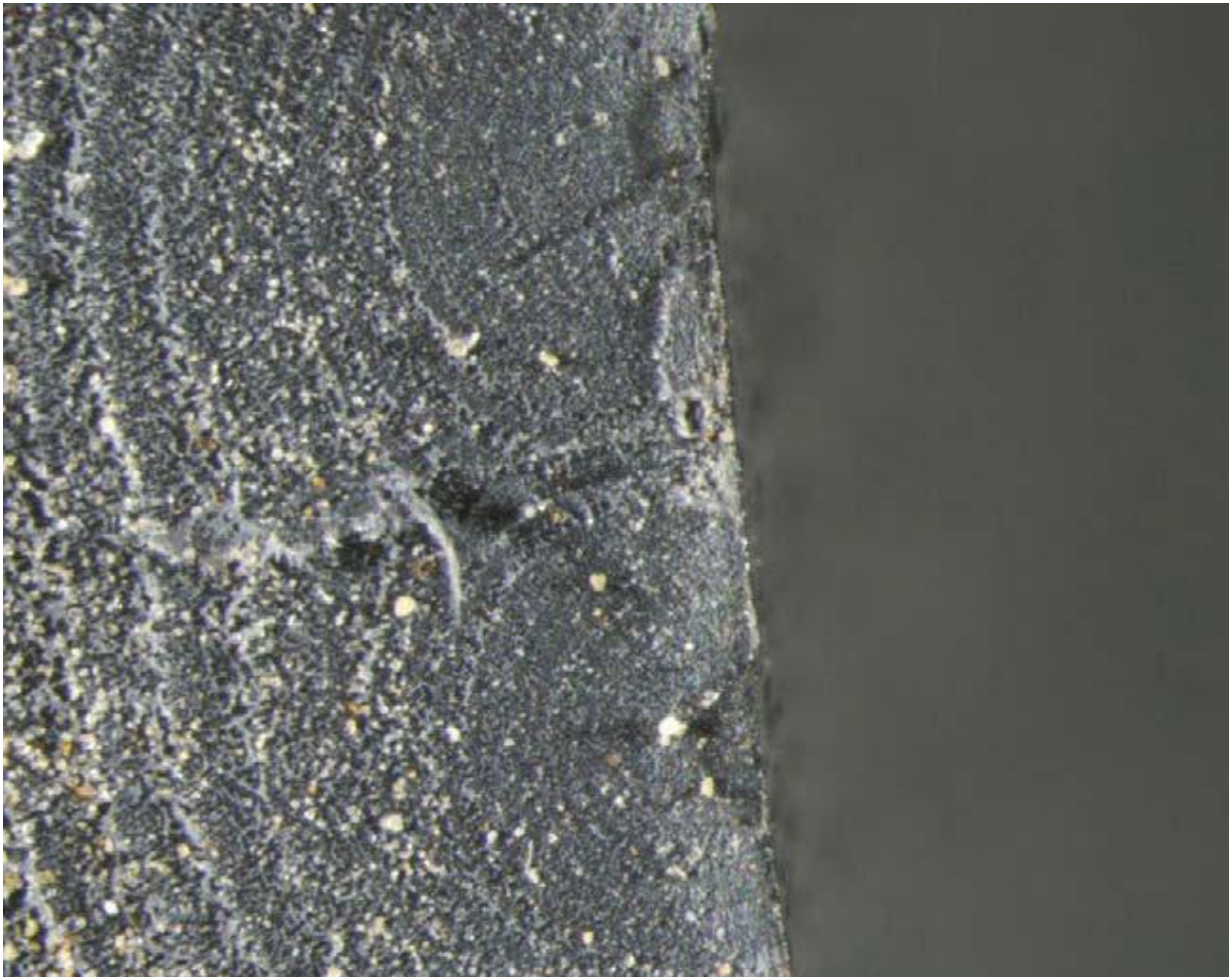
Снимок 15. Поверхность разрушения. Многочисленные образования трещин и их медленный рост.



Снимок 16. Увеличенное изображение поверхности разрушения, показывающее медленный рост трещин.



Снимок 17. Место рядом с образованием трещины.



Снимок 18. Возникновение трещин.

Вышедшие из строя образцы. Бейкерсфилд, Калифорния.

Пять образцов, имевших повреждения из Бейкерсфилда, Калифорния, использовались в работе от 5 до 30 лет. Оказалось, что некоторые образцы вышли из строя из-за удара камней. Труба имела эрозированную поверхность, а места с трещинами были частично разрушены. Эти образцы показали медленный рост трещин, появившихся на внутренней поверхности. Источники разрушения находились на внутренней поверхности, там, где были найдены следы окисления. В трубах были найдены множественные источники разрушений и охрупчивания, как показано на снимках 19-28.

Вышедшие из строя образцы. Гамильтон, Огайо.

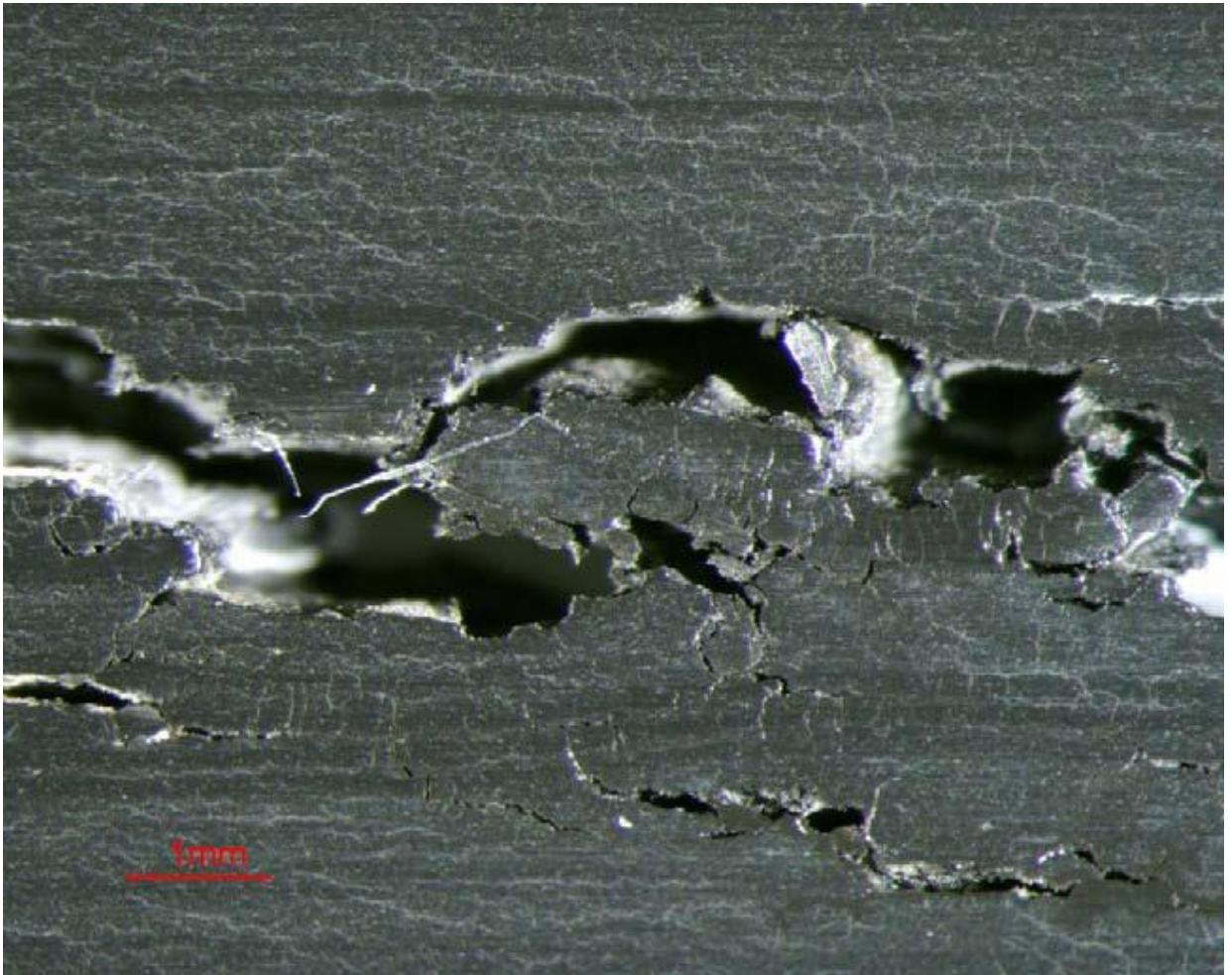
Образцы, полученные в Гамильтоне, показали сильную степень окисления внутренней поверхности. Эти трубы вышли из строя после 1-12 лет службы. Окисление проникло на глубину не более 0.002 дюйма, однако, этого хватило, чтобы появились трещины. Гамильтон, Огайо – единственное место, где дезинфицирующим веществом является диоксид хлора.

Снимки с 29 по 37 показывают различные места повреждений. Несколько из этих образцов вышли из строя после удара камней, что привело к образованию эрозии на поверхности, места изломов были разрушены. Многие образцы показали множество трещин, а также охрупчивание внутренней поверхности. Окисление, вместе с

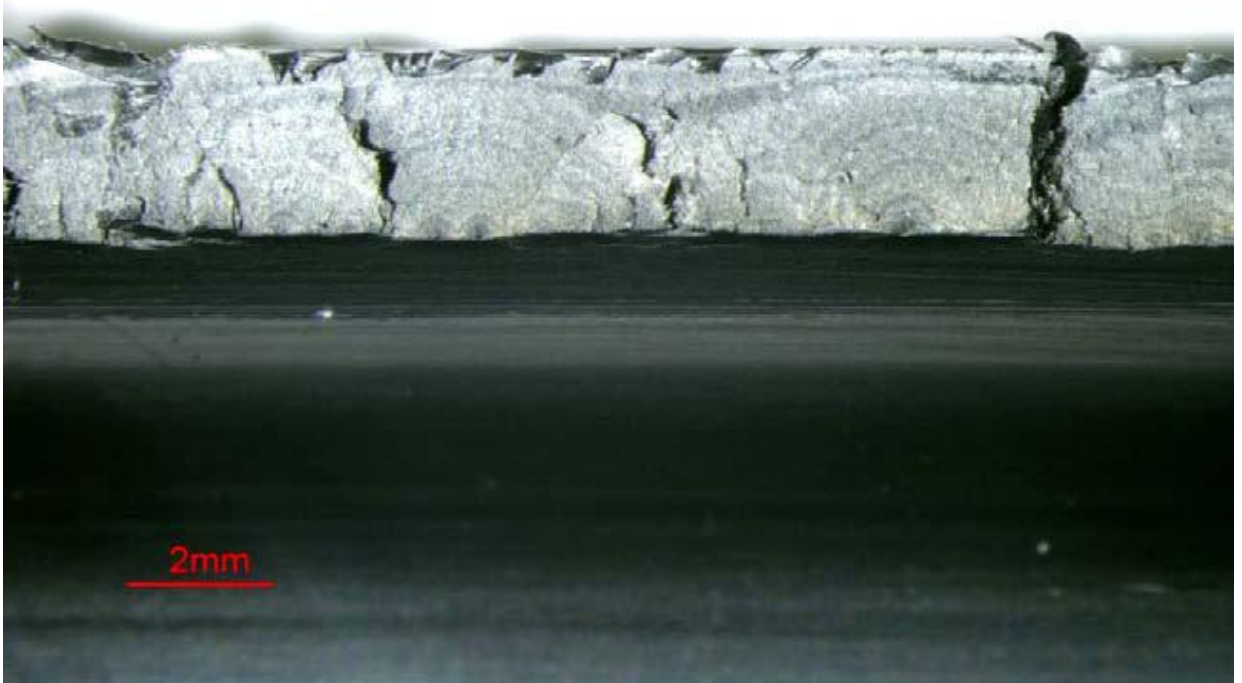
превышением установленных нагрузок, сыграло важную роль в сокращении срока службы данных образцов.



Снимок 19. Поперечная трещина в трубе. Бейкерсфилд, Калифорния.



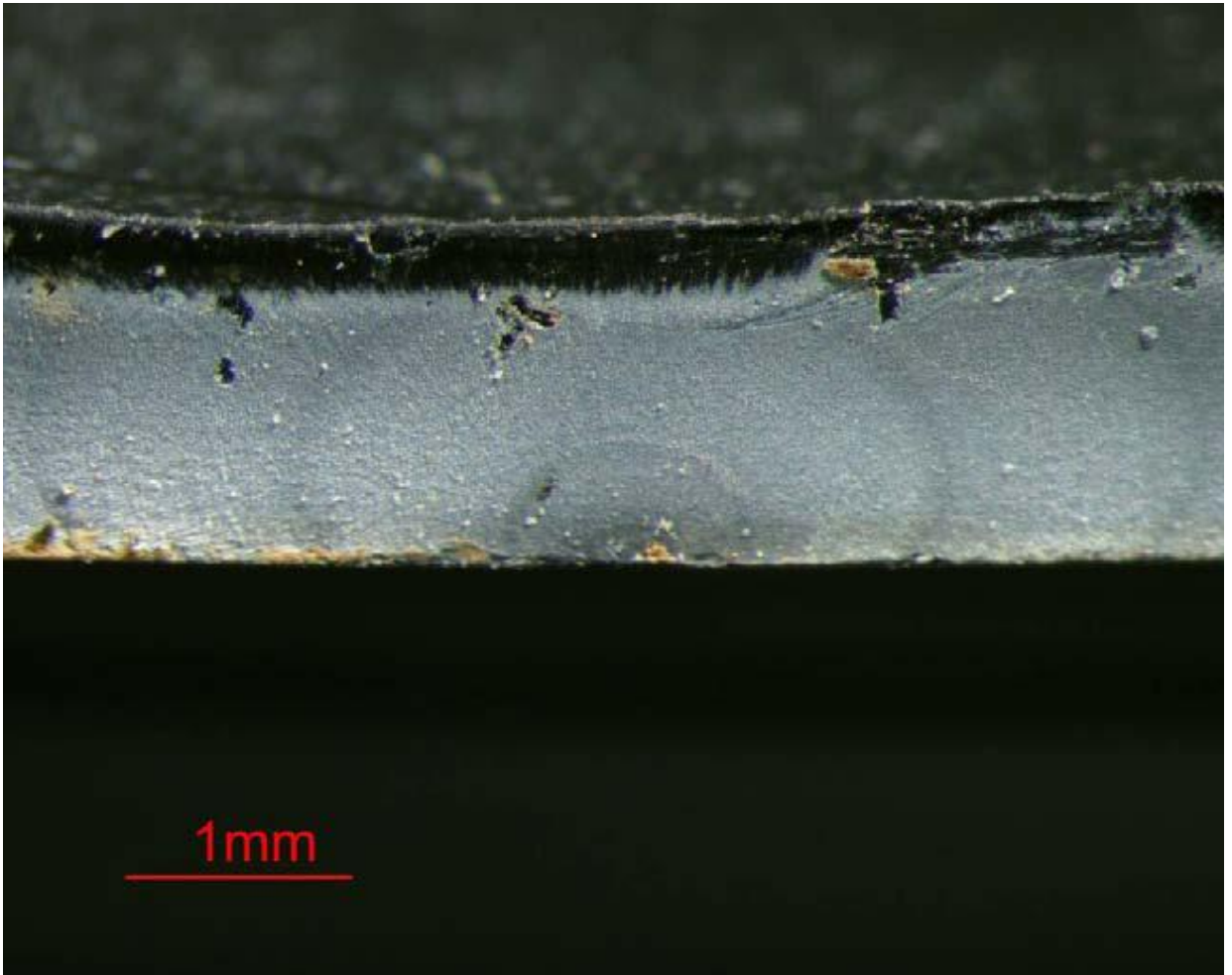
Снимок 20. Вид внутренней поверхности трубы. Бейкерсфилд, Калифорния.



Снимок 21. Образец с большим количеством трещин по внутреннему диаметру.
Бейкерсфилд, Калифорния.



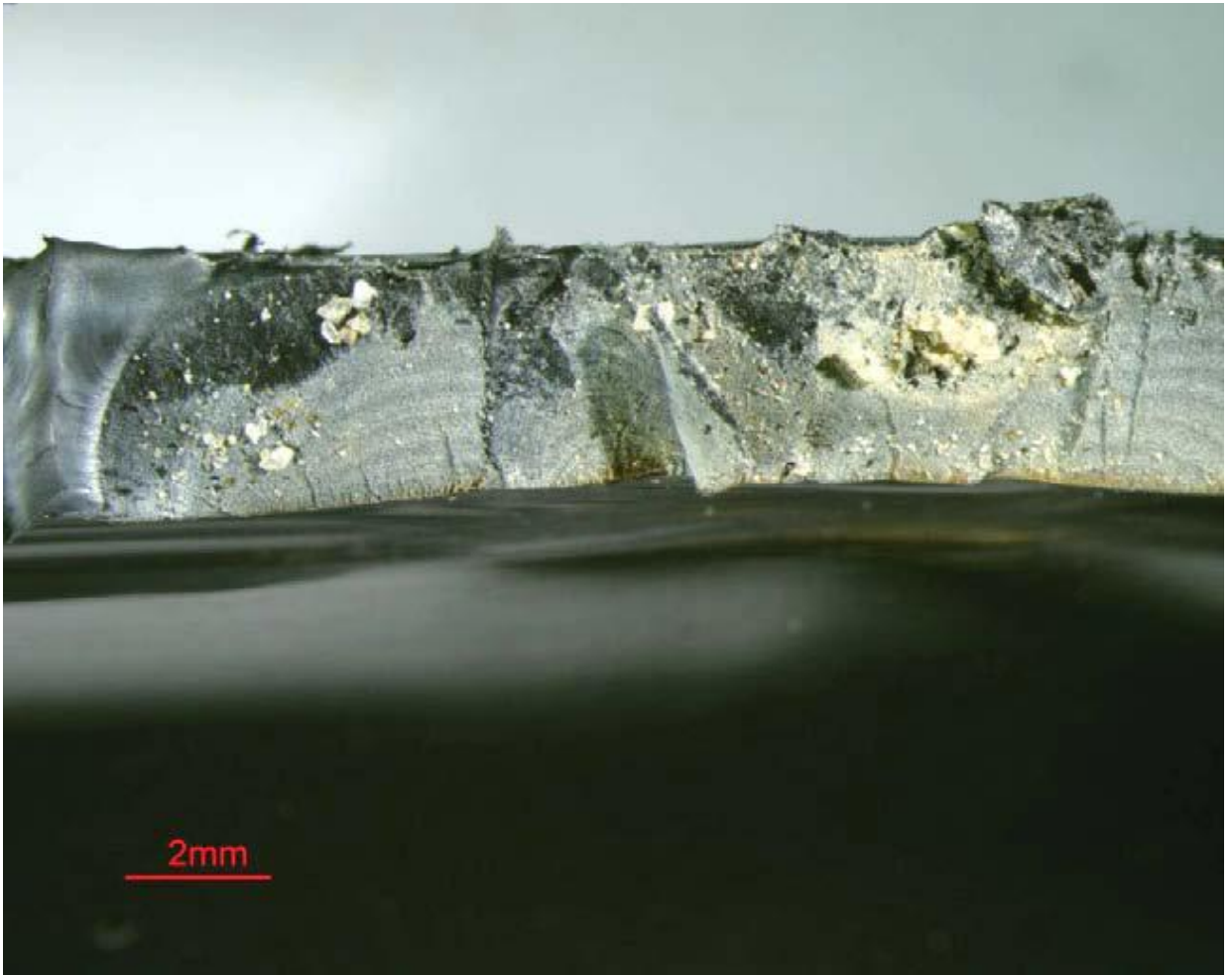
Снимок 22. Образец трубы. Бейкерсфилд, Калифорния.



Снимок 23. Поверхность с видимым повреждением от удара камня.(см. Снимок 22)



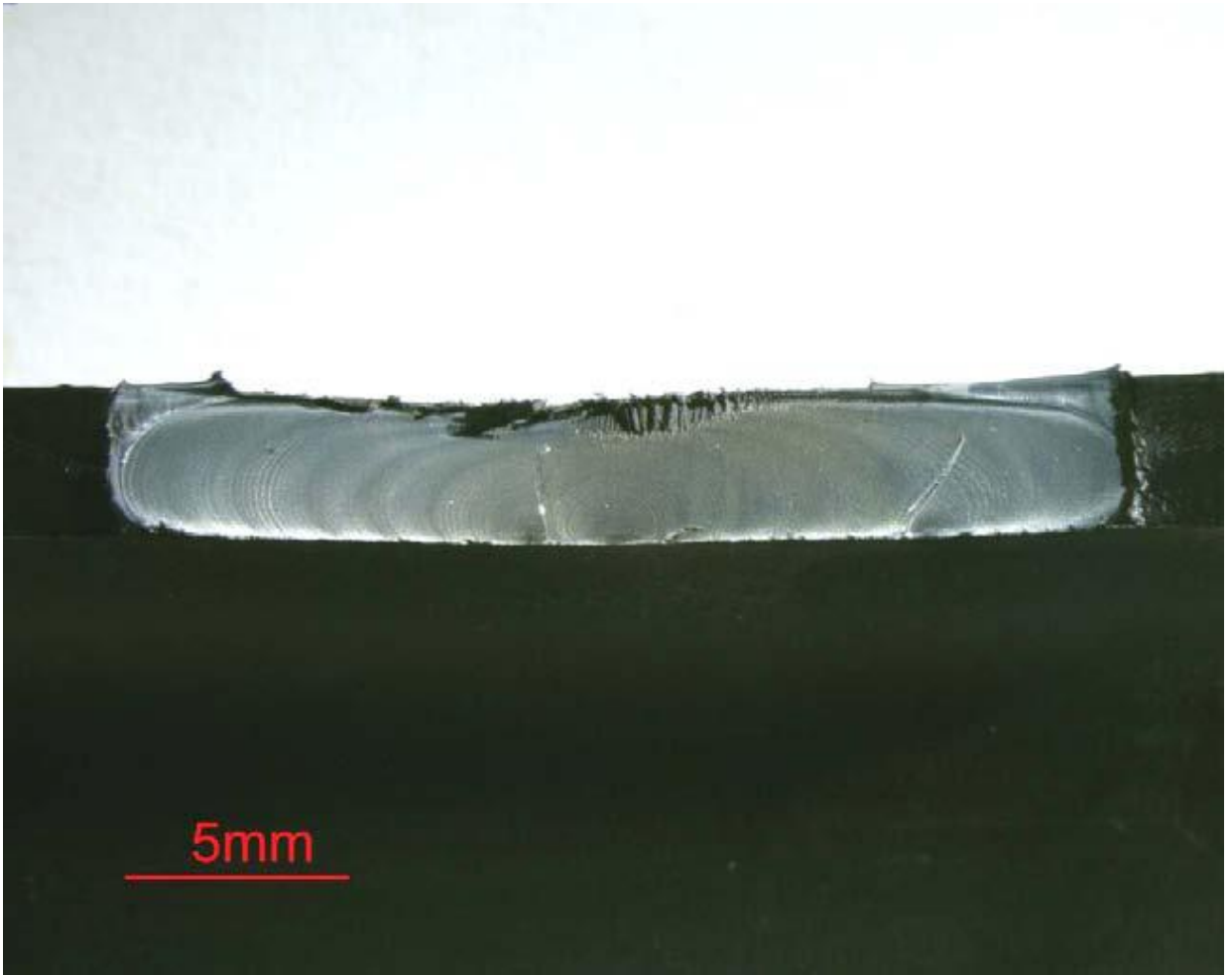
Снимок 24. Сдавливание трубы. Бейкерсфилд, Калифорния.



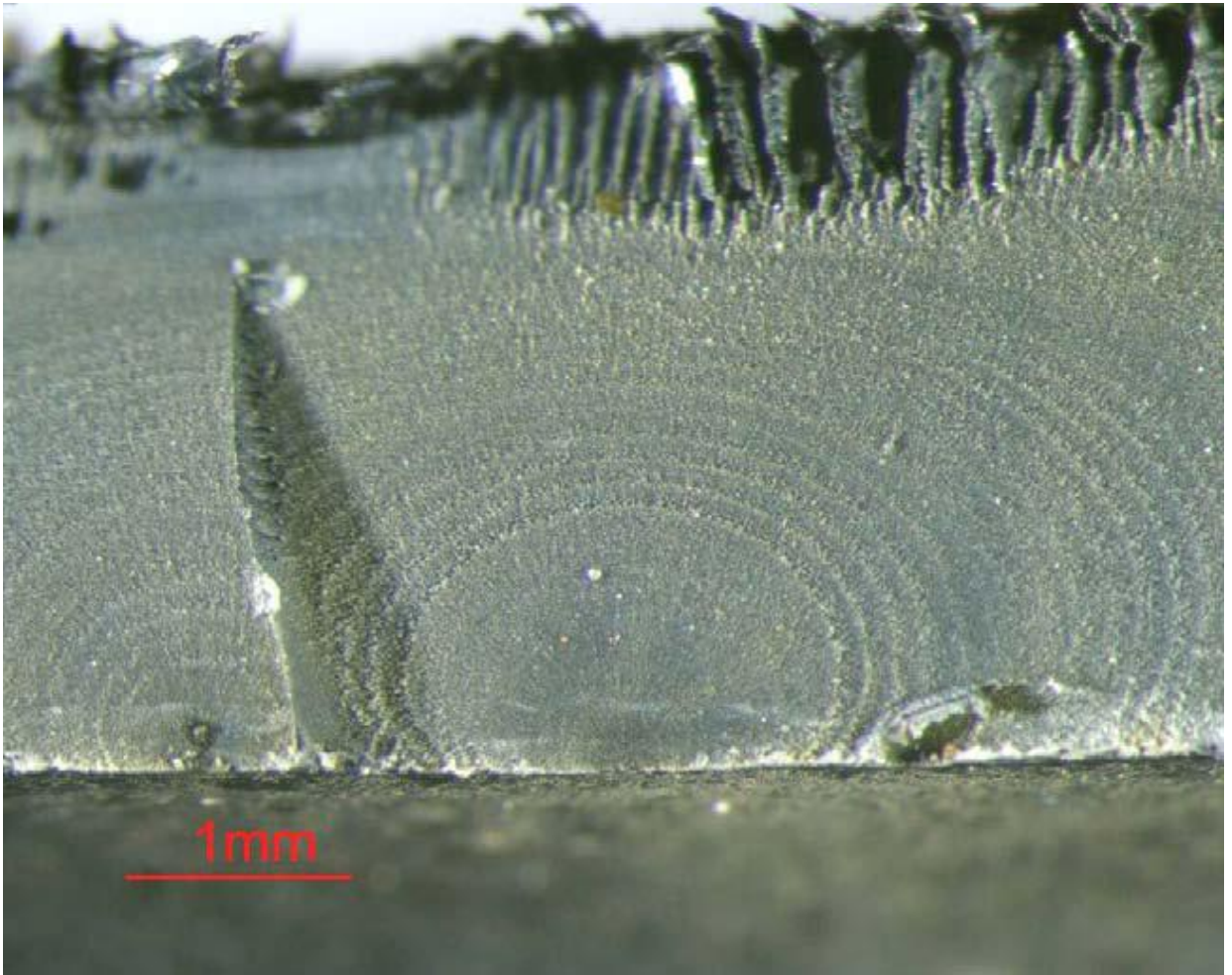
Снимок 25. Множественные трещины на поверхности при сдавливании трубы.



Снимок 26. Место повреждения на наружной поверхности трубы. Бейкерсфилд, Калифорния.



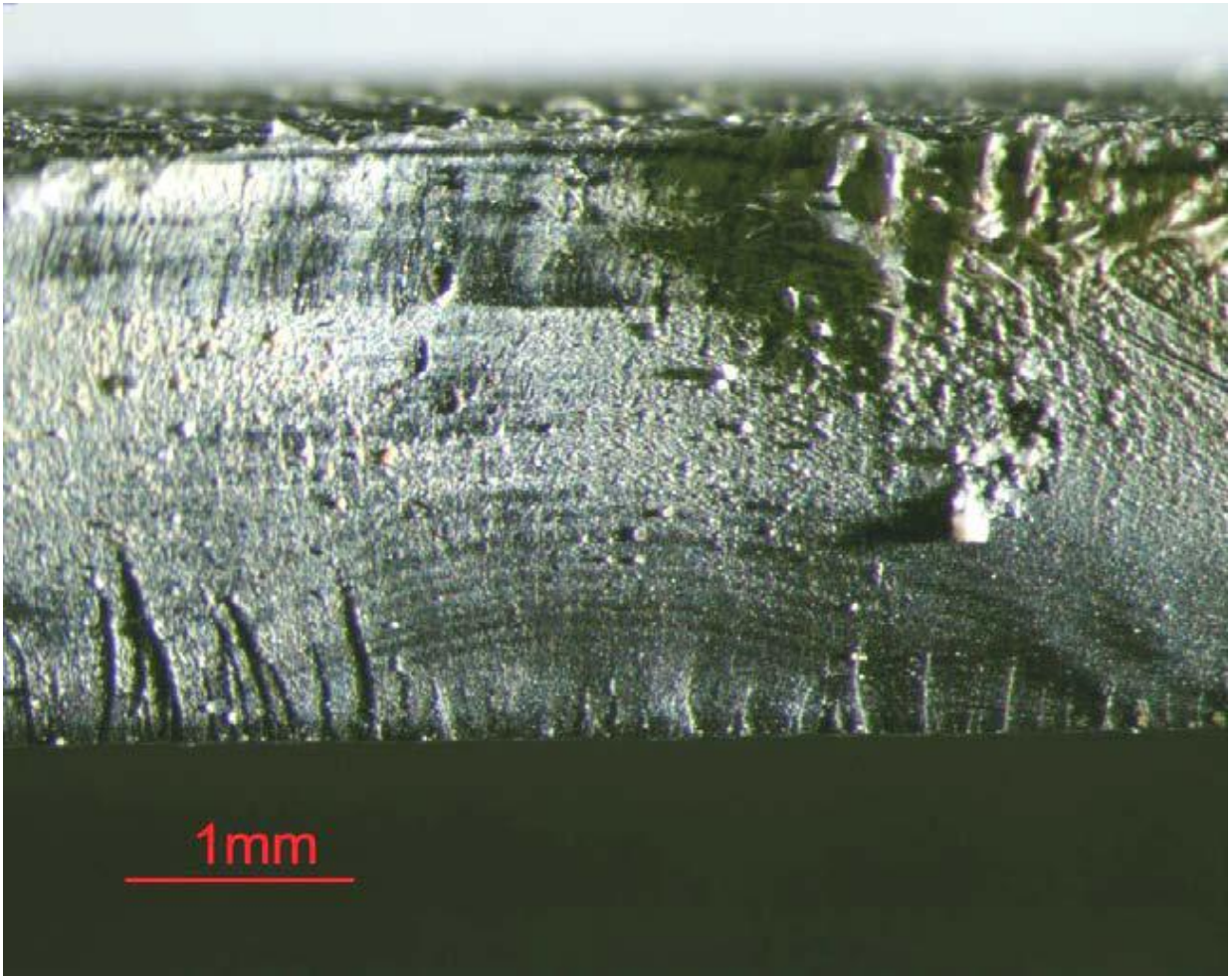
Снимок 27. Полная поверхность излома. Бейкерсфилд, Калифорния.



Снимок 28. Увеличенный снимок снимок27. Бейкерсфилд, Калифорния.



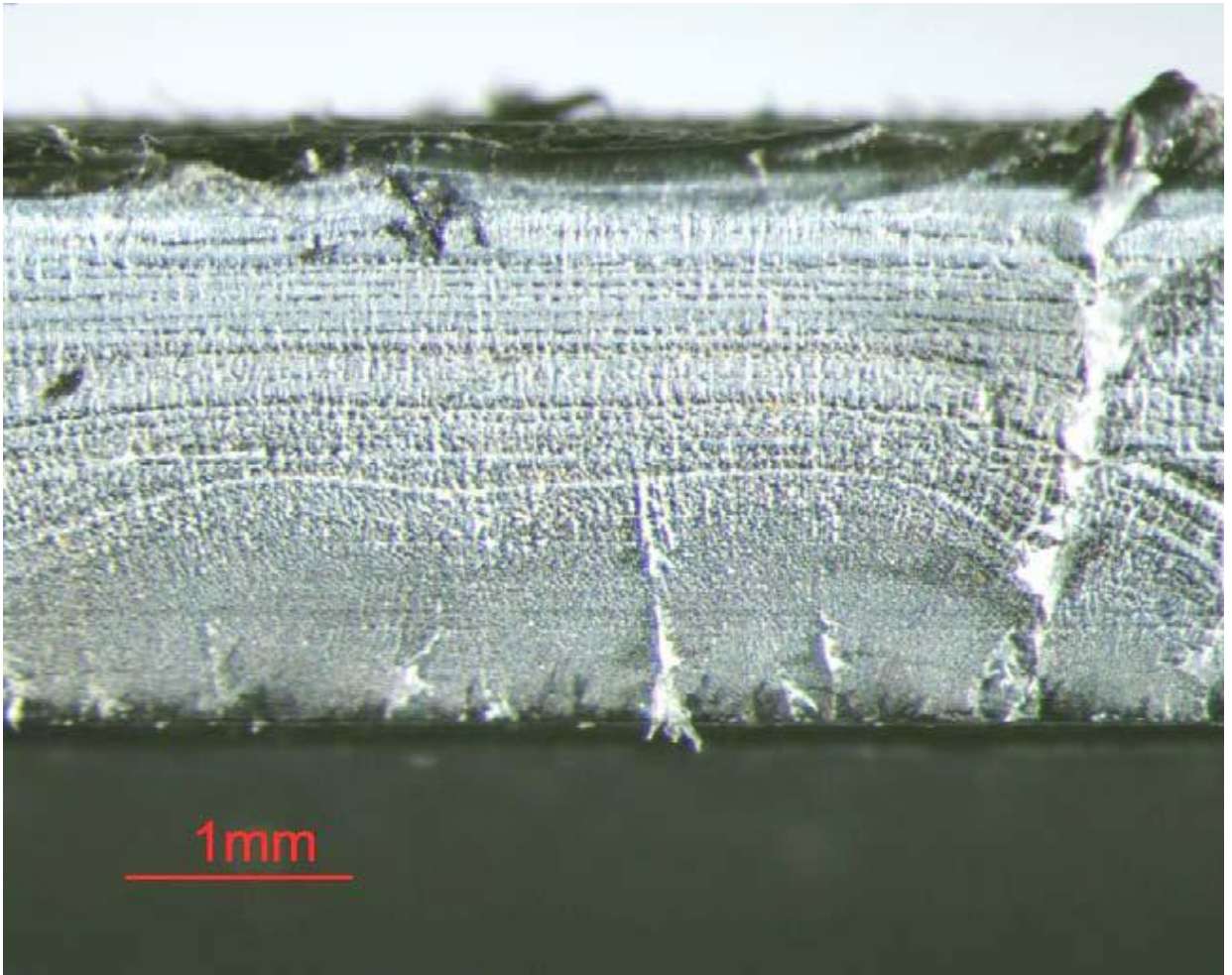
Снимок 29. Образец с продольной трещиной. Гамильтон, Огайо.



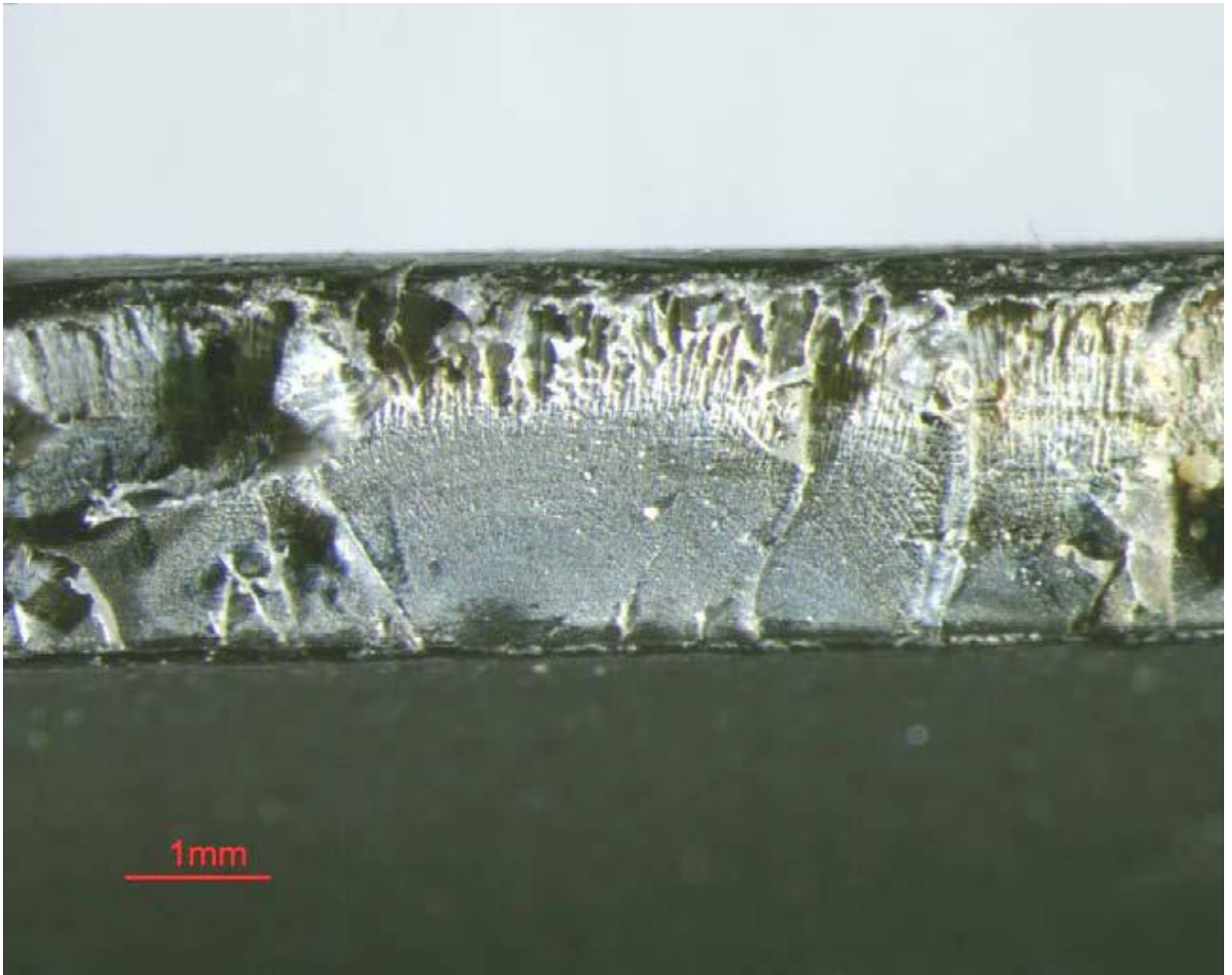
Снимок 30. Поверхность с трещинами. См. снимок 22. Хрупкая поверхность на внутренней стороне трубы.



Снимок 31. Образец с продольной трещиной. Гамильтон, Огайо.



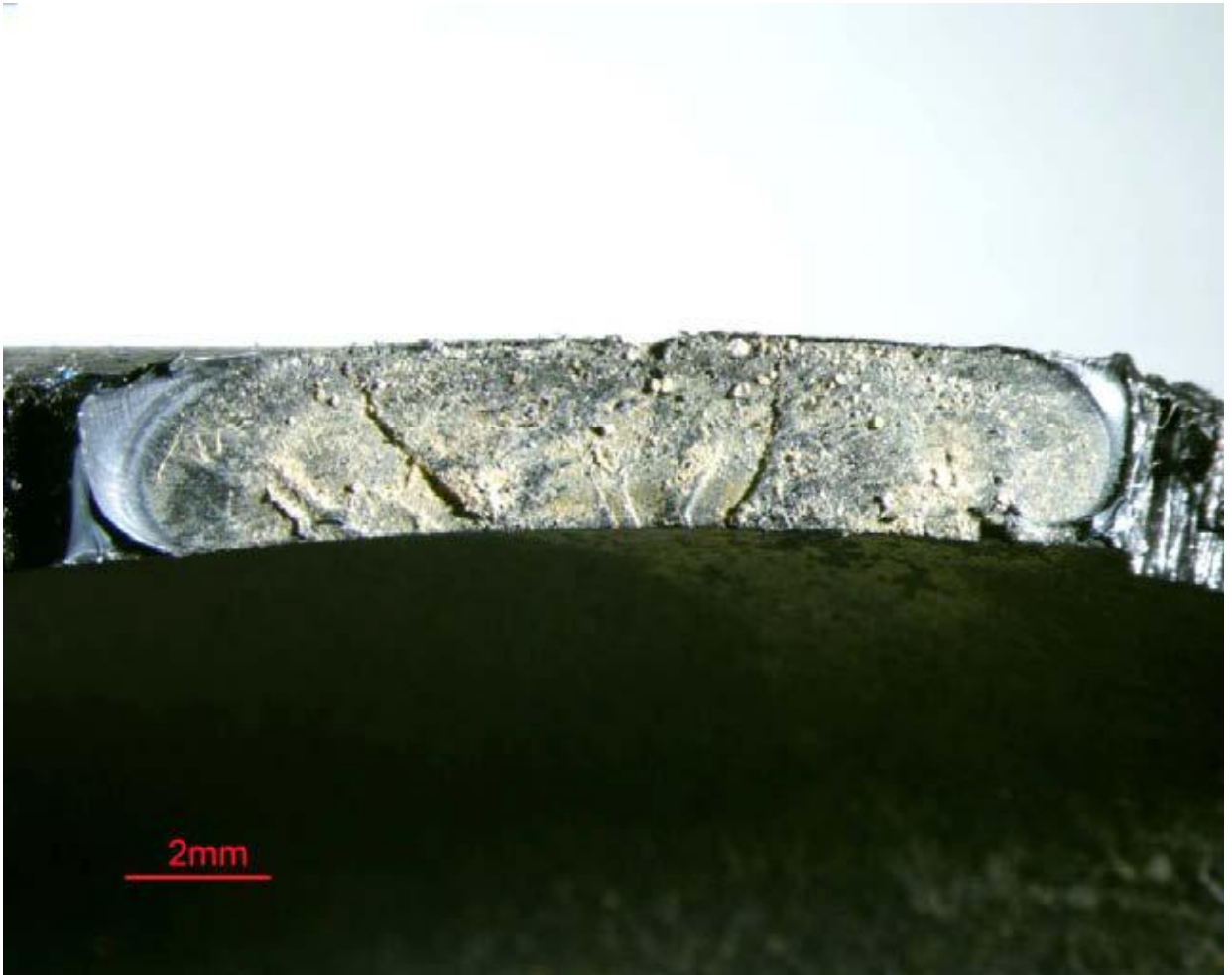
Снимок 32. Поверхность с трещинами образца на снимке 24.



Снимок 33. Поверхность с трещинами. Гамильтон, Огайо.



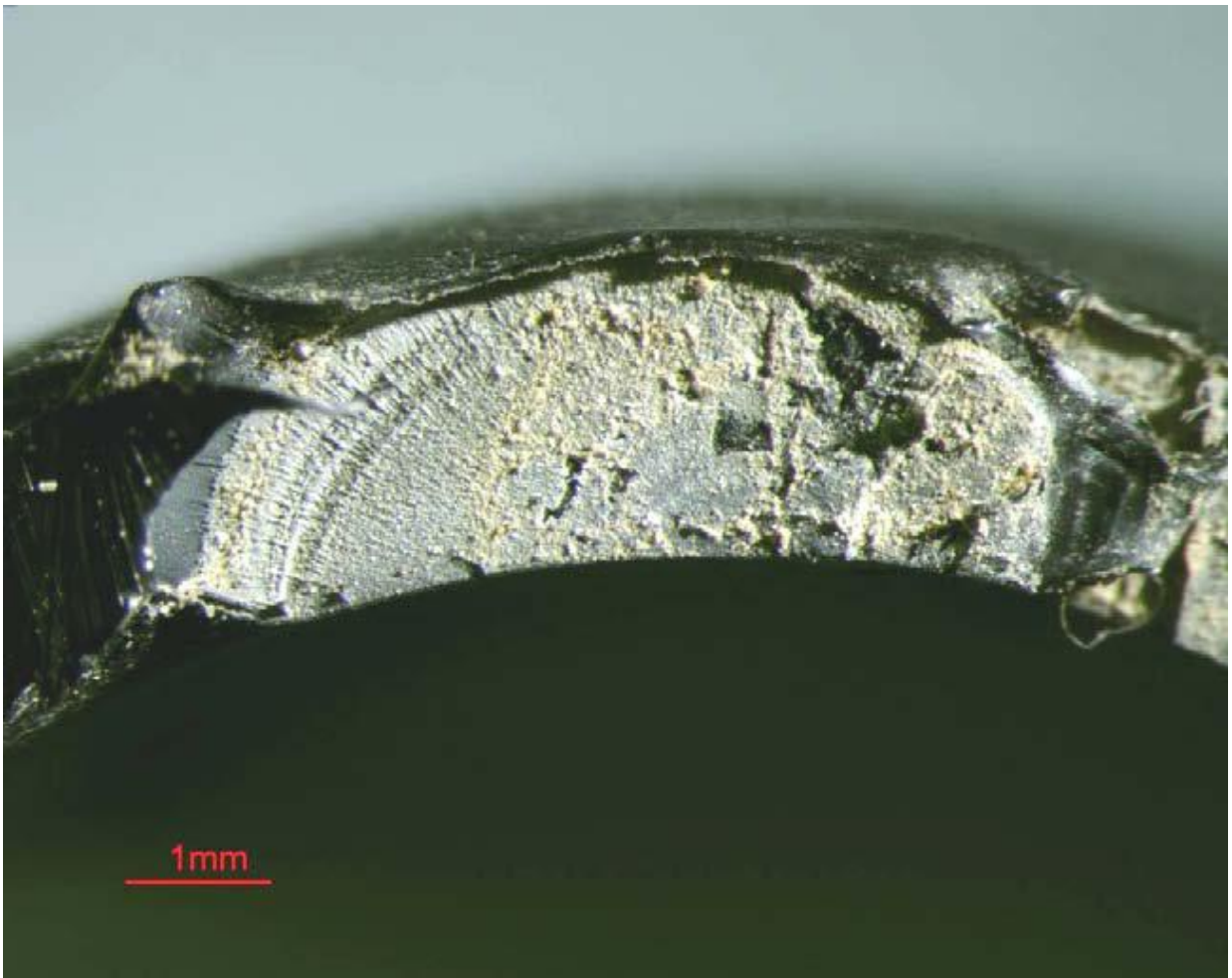
Снимок 34. Поврежденный участок. Деформация наружной поверхности. Гамильтон, Огайо.



Снимок 35. Поверхность с трещинами образца на рисунке 27.



Снимок 36. Повреждение фасонной части. Гамильтон, Огайо.



Снимок 37. Поверхность с трещинами образца на снимке 29. Медленный рост трещины из-за повреждения фасонной части.

Выводы

Сведения данного исследования ясно показывают, что основанные на хлоре дезинфицирующие соединения, которые используются в питьевой воде, разрушают внутреннюю поверхность полиэтиленовых труб. Большинство поврежденных труб находились в эксплуатации в местах с повышенной температурой грунта. Повышенная температура сама по себе влияет на срок службы трубы, даже без процесса окисления внутренней поверхности.

Исторически установлено, что время образования трещины равняется примерно 90% от срока службы трубы. Поврежденная внутренняя поверхность может сильно уменьшить время образования трещины. Поэтому окисление внутренней поверхности трубы ведет к преждевременному выводу трубы из строя. Процент срока службы трубы, который включает в себя и время на образование трещин разный для разного полиэтиленового материала, ну сведений об этом слишком мало. Что можно сказать точно, это то, что даже новые поколения полиэтилена подвержены окислению [6]. Для того чтобы знать наверняка, как сказываются на сроке службы трубы различные факторы, такие как вид дезинфектора, операционная температура или давление, необходимо обработать большее количество сведений.

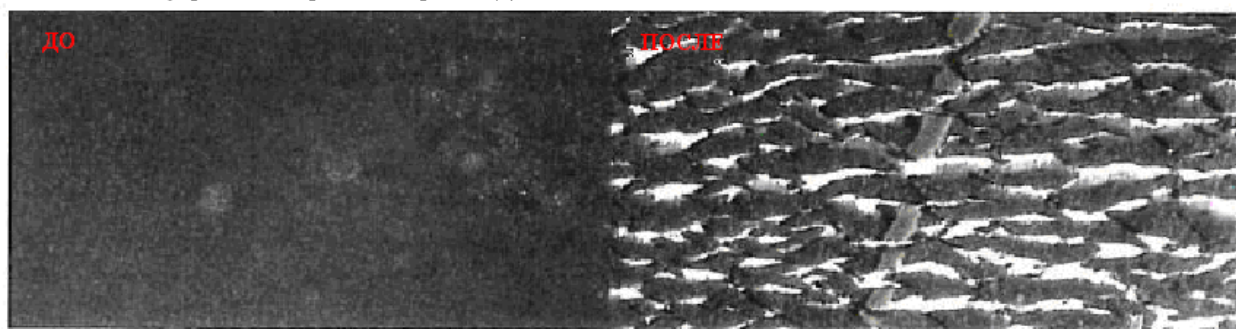
Приложение А – Руководство по аналитической оценке окисления полиэтилена низкого давления.

Обратный тест с наклоном (тест на прогиб) – Оптическая Микроскопия – обычно используется для определения степени охрупчивания или для выявления трещин на внутренней поверхности трубы, после того, как образец трубы «прогнулся» или «вывернулся наизнанку».

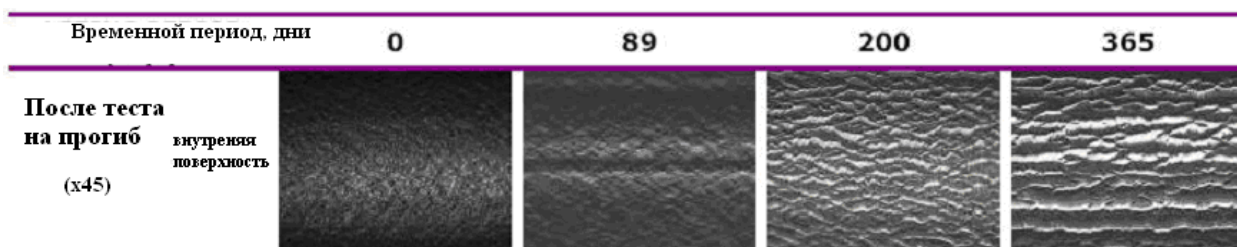
Охрупчивание поверхности, вызванное кислотным и химическим воздействием очевидно на этих «до и после» тестах, которые проводились в лаборатории с целью выявления окисления.

Обратите внимание, что внутренняя поверхность трубы ПНД до теста с прогибом не кажется поврежденной.

Снимок 6. внутренняя поверхность образцов ДО и ПОСЛЕ теста на загиб



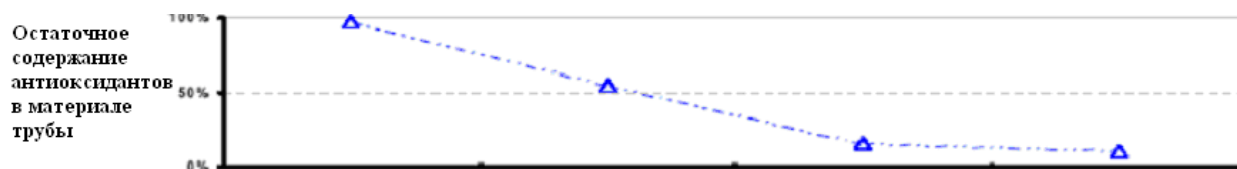
Chung, JANA ANTEC 2007



Rozental – Suez 2008

Laboratory oxidized HDPE subjected to bend-back after accelerated conditions from 0-365 days

ПИО(период индукции окисления), порог стойкости к кислороду – Дифференциальный сканирующий калориметр используется для определения ПИО полимерного образца. ПИО представляет собой полимерную стойкость к кислородному воздействию, при наличии антиоксидантов в материале. Окисление обычно не происходит, пока антиоксиданты содержатся в материале. Маленький показатель ПИО показывает, что материал подвержен окислению и изменения в поверхности материала уже начали происходить или вот-вот начнут. Показатель ПИО новой трубы обычно варьируется от 75 до 120 минут. Показатель ПИО 5 минут или меньше свидетельствует о высоком уровне окисления (Розенталь - 2008).



Розенталь -Suez 2008

ПИО (АО – Антиоксидант) трубы ПНД падает в течение 0-365 дней в воде с содержанием хлора.

Инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье (FTIR) –метод, который используется для определения химических изменений в структуре полиэтиленовой трубы.

Окисление неповрежденного полиэтилена проходит позади виниловых, карбонильных и хлорированных групп. Два метода спектроскопии используются для определения карбонильного числа (КЧ). Согласно исследованиям компании Сюэз Инваремент, а также предыдущим работам по полиолефинам, карбонильное число больше 0.05 свидетельствует о сильном окислении, КЧ больше чем 0.10 говорит о чрезвычайном разрушении поверхности от окисления.

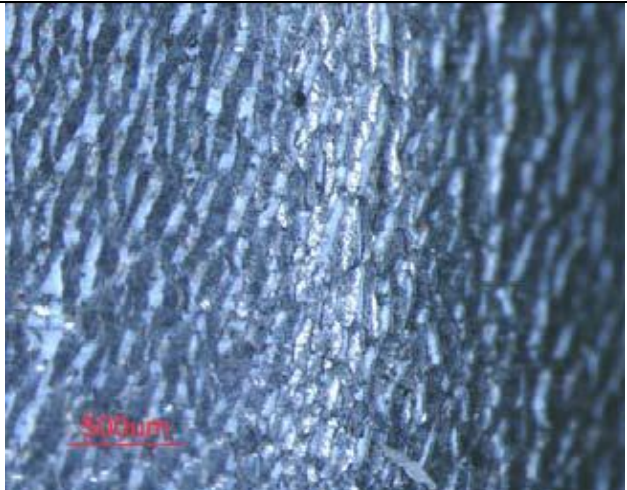
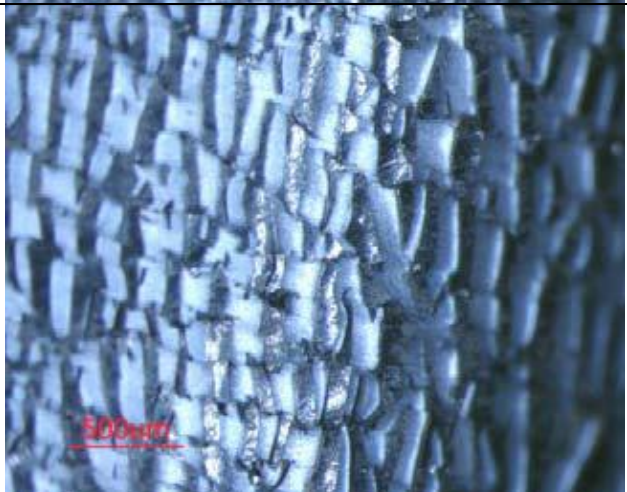
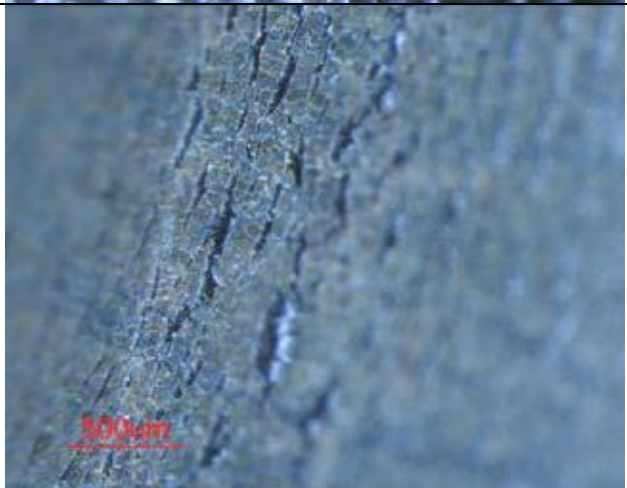



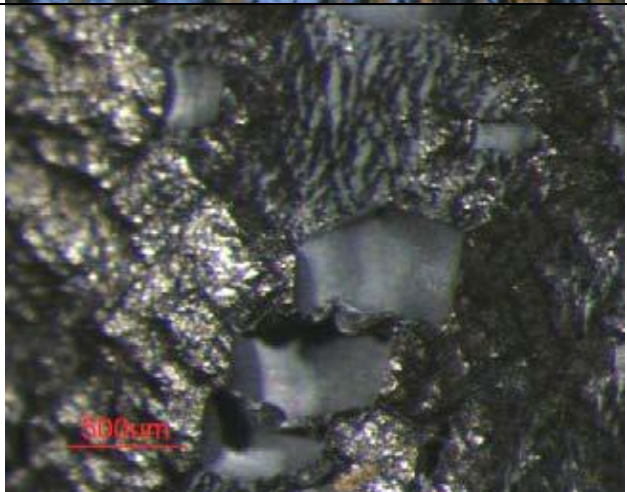
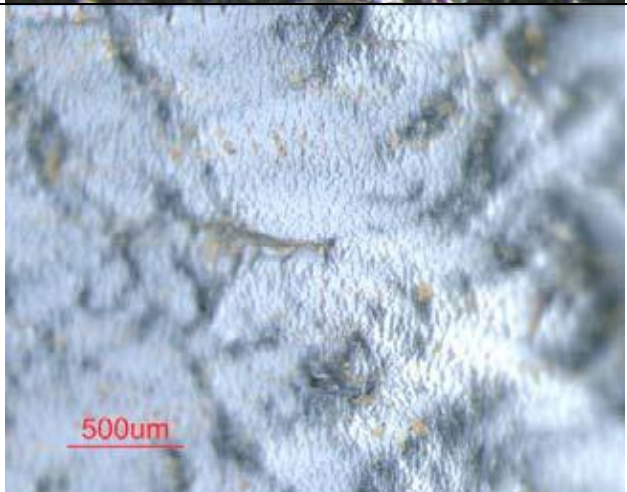
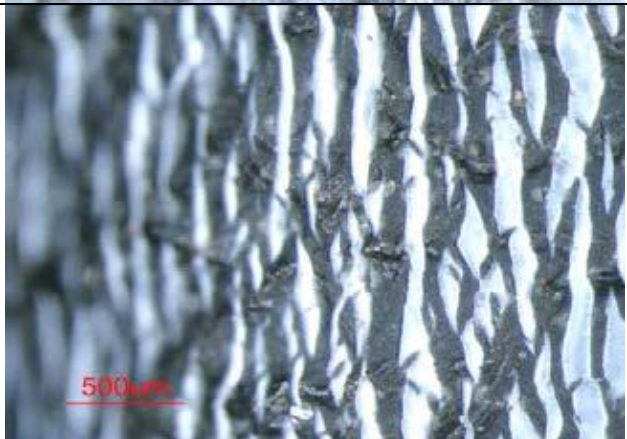
Розенталь, Сюэз 2008
Карбонильное число трубы ПНД в течение 0-365 при воздействии диоксида хлора.















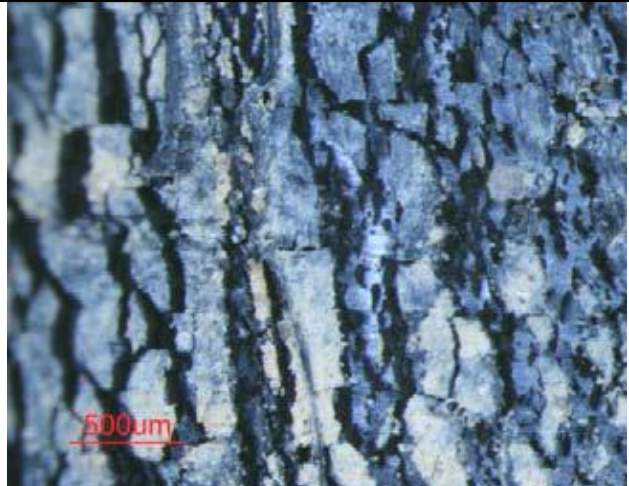
Приложение В: Окисление образцов труб ПНД.


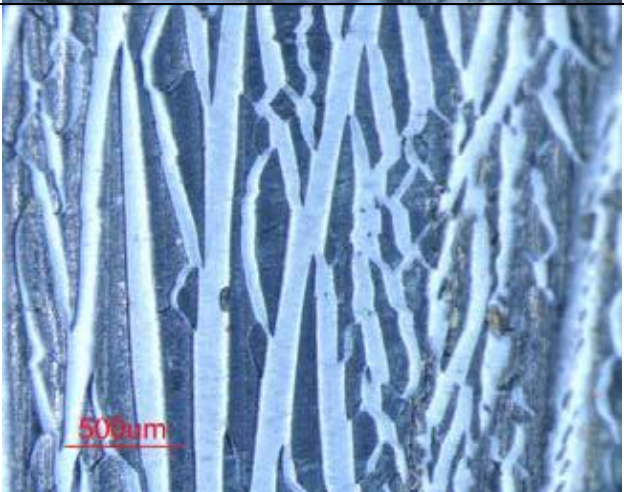
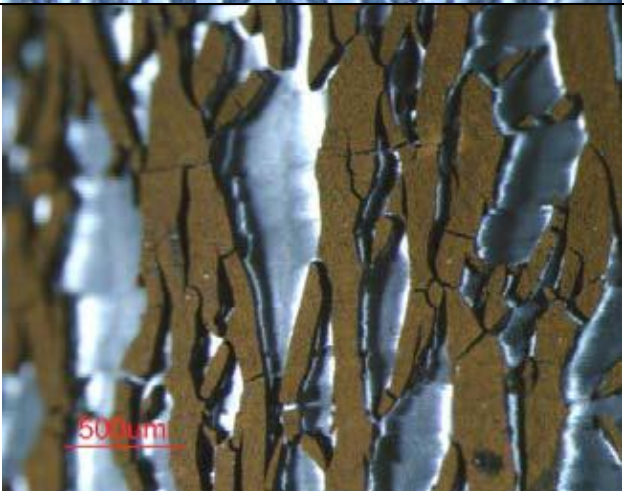
■ Сильное окисление ○ Среднее окисление ▨ слабое окисление/нет окисления

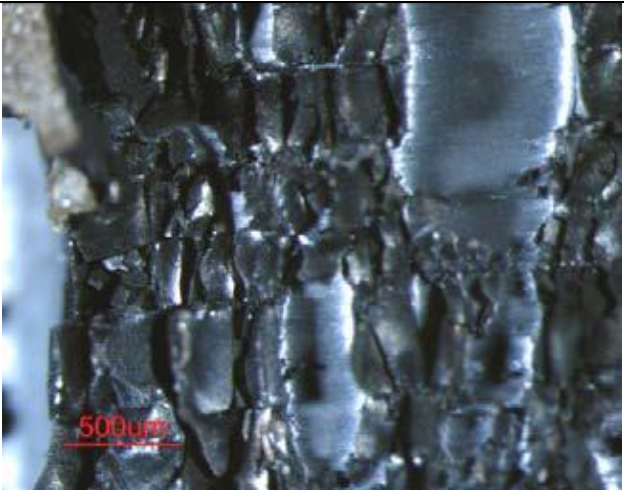
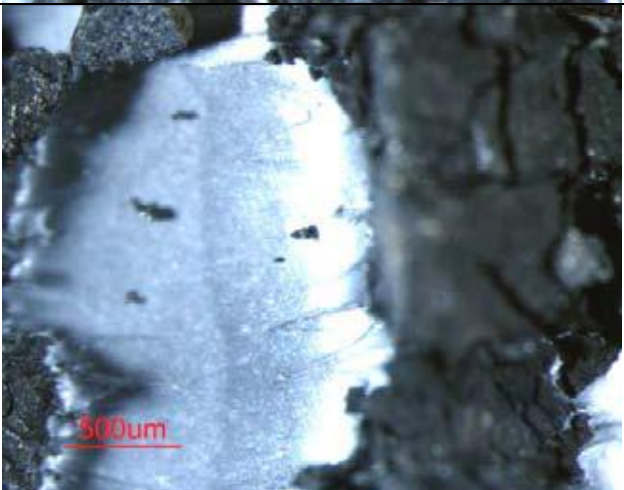

Образец	Срок Службы, года	Результаты теста на загиб
Верджин Вэли, Невада 1дюйм SDR9 ПИО 3.37 ■ КЧ (ATR): 0.102 ■ КЧ (Т): 0.265 ■	6.00	
Мауи 1 дюйм, 0.28 дюйма стенка. ПИО: 0.30 min ■ КЧ (ATR) : 0.092 ○ КЧ (Т) : 0.182 ■	11.00	


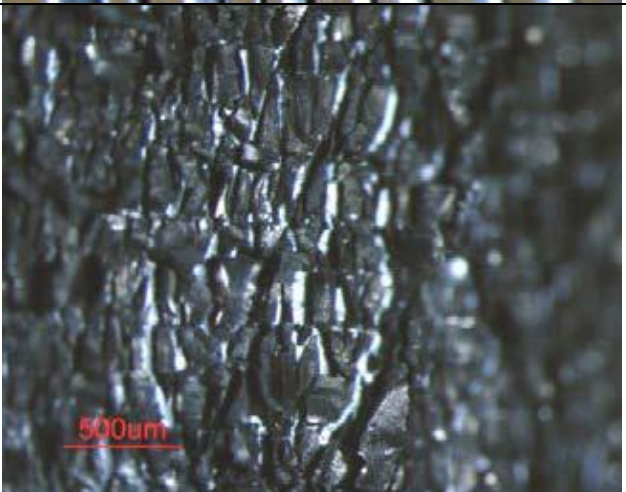
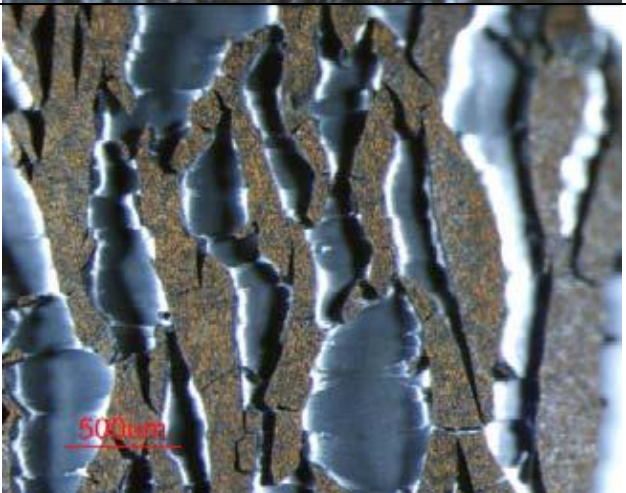
<p>Макавао</p> <p>1 дюйм, Образец 1 DR9</p> <p>ПАО: 1.93 [REDACTED]</p> <p>КЧ (ATR): 0.116 [REDACTED]</p> <p>КЧ (Т): 0.174 [REDACTED]</p>	<p>13.01</p>	
<p>Макавао, Мауи</p> <p>1.25 дюйма DR9</p> <p>ПАО: 1.83 [REDACTED]</p> <p>КЧ (ATR): 0.217 [REDACTED]</p> <p>КЧ (Т): 0.157 [REDACTED]</p>	<p>13.01</p>	
<p>Центральный Мауи – Образец 3 1.25 дюйма DR9</p> <p>ПАО: 2.94 [REDACTED]</p> <p>КЧ(ATR): 0.202 [REDACTED]</p> <p>КЧ (Т): 0.003 [REDACTED]</p>	<p>17.07</p>	

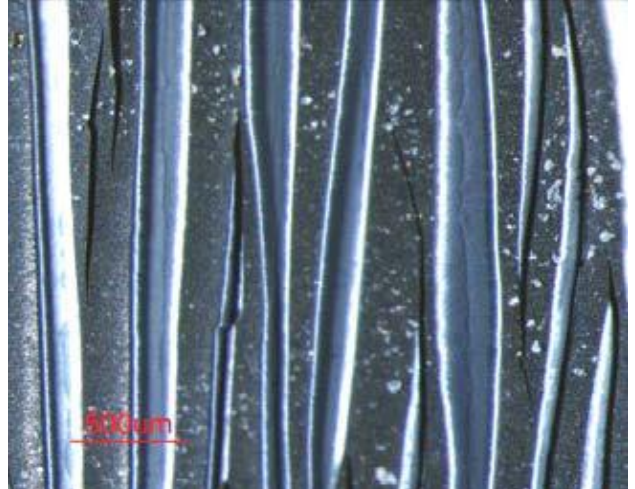
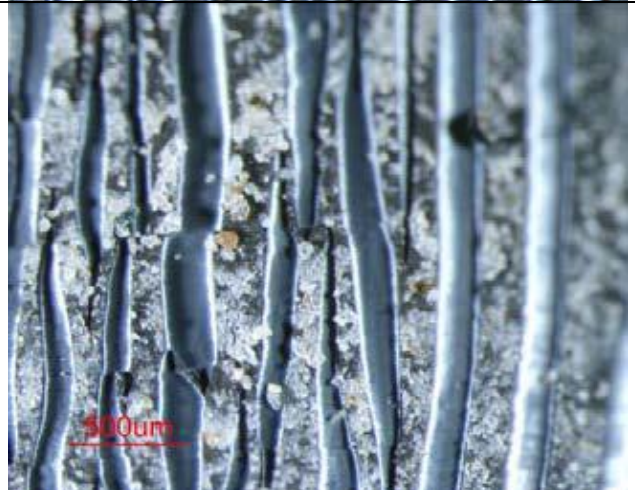
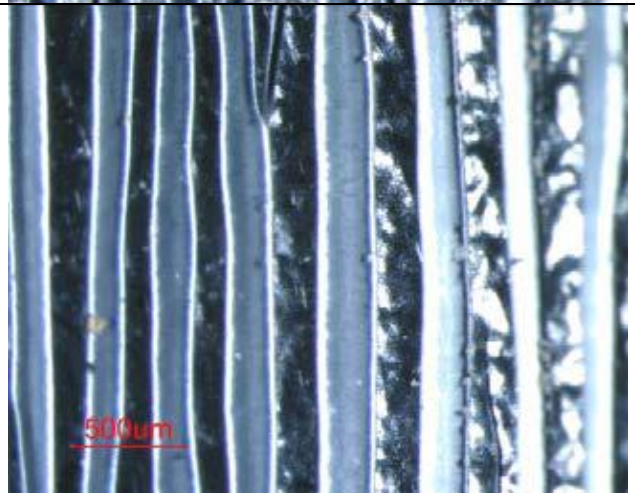
<p>Кула мауи, 2 дюйма Образец 4 DR9</p> <p>ПАО: 0.48 [REDACTED]</p> <p>КЧ (ATR): 0.228 [REDACTED]</p> <p>КЧ (Т): 0.170 [REDACTED]</p>	<p>11.02</p>	
<p>Окое, Теннесси 6 дюймов DR17</p> <p>ПАО: 17.04 [REDACTED]</p> <p>КЧ (ATR): 0.179 [REDACTED]</p> <p>КЧ (Т): 0.006 [REDACTED]</p>	<p>5.00</p>	
<p>Вест Мауи 4 дюйма DR13.5</p> <p>ПАО: 7.8 [REDACTED]</p> <p>КЧ (ATR): 0.099 [REDACTED]</p> <p>КЧ (Т): 0.002 [REDACTED]</p>	<p>11.00</p>	
<p>Вест Мауи Образец 2 6 дюймов DR11</p> <p>ПАО: 0.20 [REDACTED]</p> <p>КЧ (ATR): 0.101 [REDACTED]</p> <p>КЧ (Т): 0.207 [REDACTED]</p>	<p>8.00</p>	

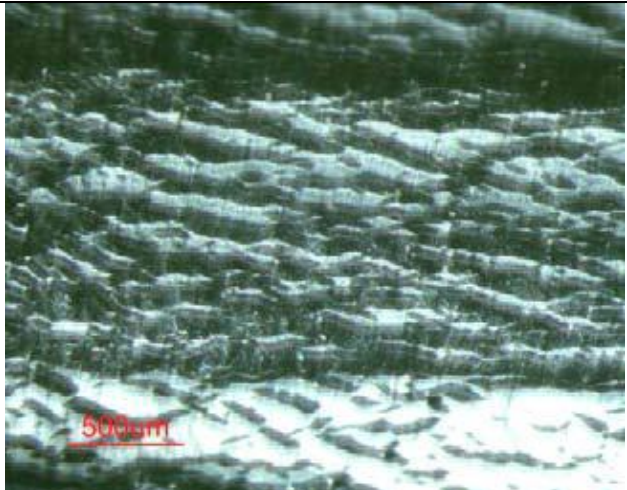

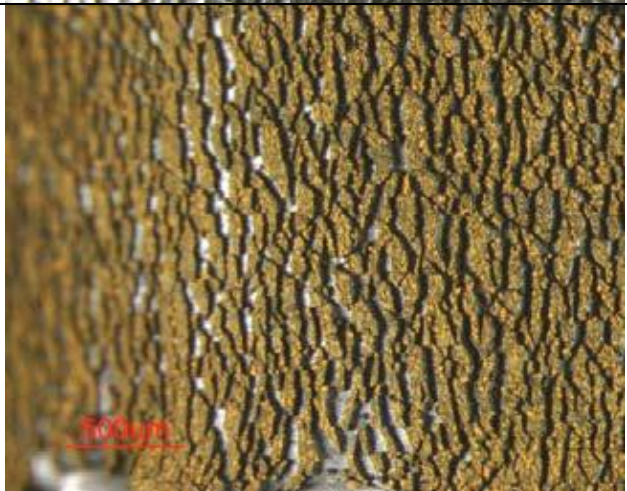
<p>Вест Мауи 6 дюймов DR9</p> <p>ПИО: 33.8 </p> <p>КЧ(ATR): 0.019 </p> <p>КЧ (Т): 0.007 </p>	7.00	Нет снимка, образец слишком мал.
<p>Вест Мауи Образец 4 6' дюймов DR9</p> <p>ПИО: 0.20 </p> <p>КЧ (ATR): 0.200 </p> <p>КЧ (Т): 0.100 </p>	8.00	
<p>Лафайет, Луизиана 6 дюймов</p> <p>ПИО: 0.90 </p> <p>КЧ (ATR): 0.107 </p> <p>КЧ (Т): 0.200 </p>	12.00	
<p>HB&TS ¾ дюйма DR9</p> <p>ПИО: 0.20 </p> <p>КЧ (ATR): 0.503 </p> <p>КЧ (Т): 0.413 </p>	25.04	

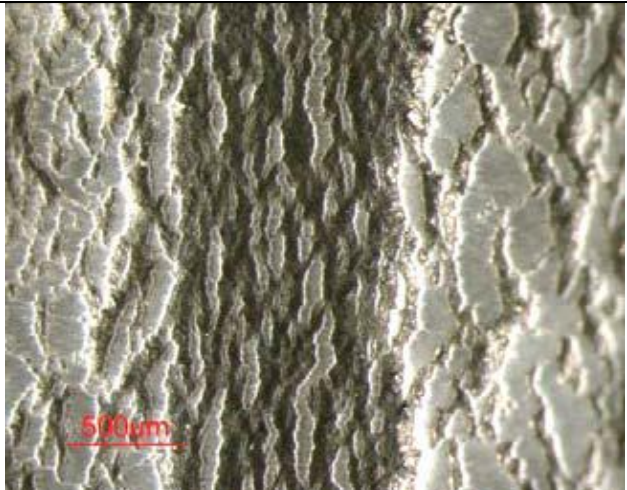
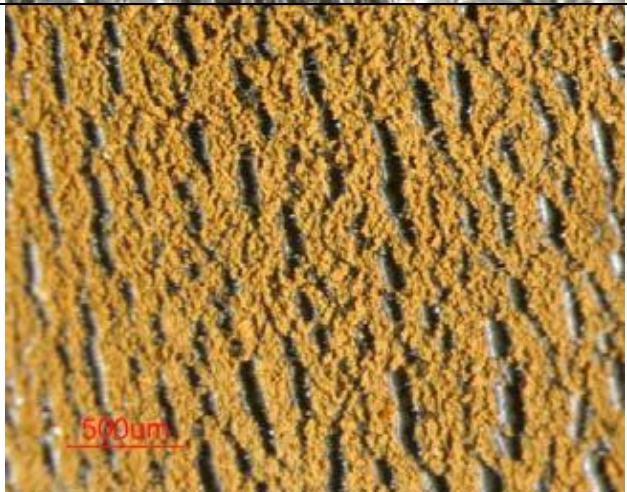

<p>НВ&ТS $\frac{3}{4}$ дюйма DR9</p> <p>ПИО: 0.20 [REDACTED] КЧ (ATR): 0.449 [REDACTED] КЧ (Т): 0.310 [REDACTED]</p>	<p>25.04</p>	
<p>Помона, Калифорния $\frac{3}{4}$ дюйма</p> <p>ПИО: 0.30 [REDACTED] КЧ (ATR): 0.154 [REDACTED] КЧ (Т): 0.182 [REDACTED]</p>	<p>28.00</p>	
<p>Лонглин, Невада 3711 Westcliff 1дюйм</p> <p>ПИО: 0.40 [REDACTED] КЧ(ATR):0.128 [REDACTED] КЧ (Т): 0.306 [REDACTED]</p>	<p>25.20</p>	

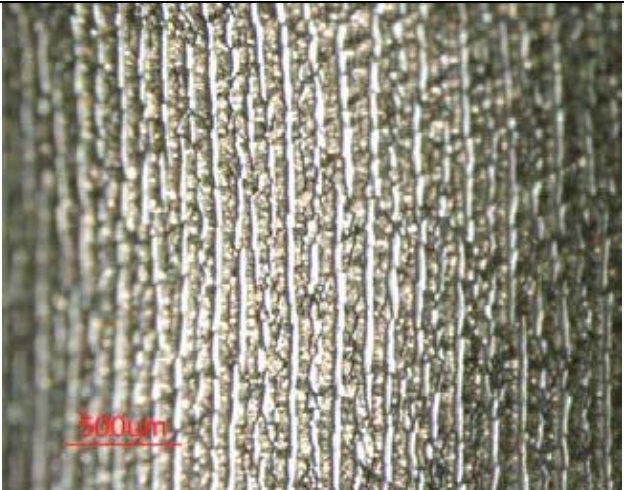
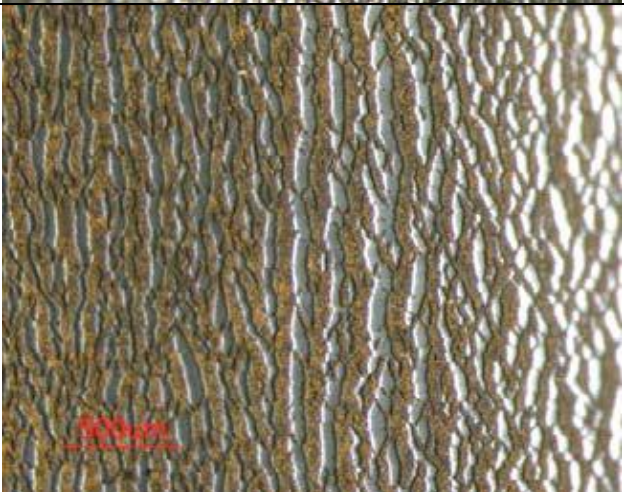
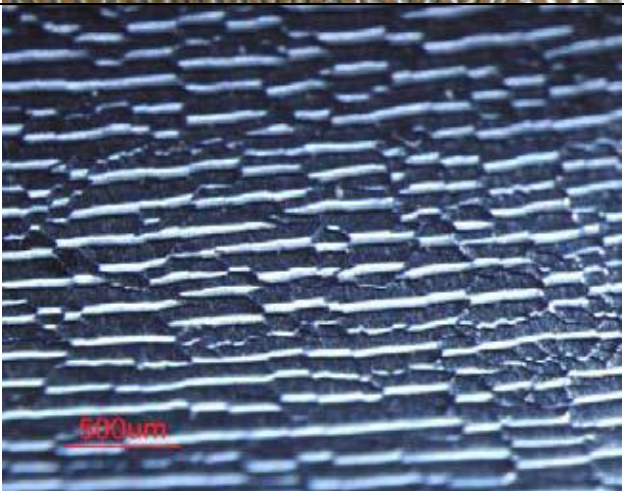
<p>Лонглин, Невада 1817 Oasis 1 дюйм</p> <p>ПАО: 0.10 [REDACTED]</p> <p>КЧ (ATR): 0.450 [REDACTED]</p> <p>КЧ (T): 0.420 [REDACTED]</p>	<p>22.10</p>	
<p>Лонглин, Невада 1818 Oasis 1 дюйм</p> <p>ПАО: 0.80 [REDACTED]</p> <p>КЧ (ATR): 0.280 [REDACTED]</p> <p>КЧ (T): 0.250 [REDACTED]</p>	<p>22.00</p>	
<p>Лонглин, Невада 3332 Calanda 1 дюйм</p> <p>ПАО: 0.20 [REDACTED]</p> <p>КЧ (ATR): 0.238 [REDACTED]</p> <p>КЧ (T): 0.449 [REDACTED]</p>	<p>25.50</p>	




<p>Лонглин, Невада 2142 Pebble Creek 1 дюйм ПАО: КЧ (ATR): КЧ (T):</p>	<p>22.00</p>	
<p>Лонглин, Невада 2189 High Dunes 1 дюйм ПАО: КЧ (ATR): КЧ (T):</p>	<p>21.92</p>	
<p>Лонглин, Невада 3659 Catalina Dr. 1 дюйм ПАО: КЧ (ATR): КЧ (T):</p>	<p>25.25</p>	







<p>Лонглин, Невада 2160 Pebble Creek, Часть 1 1 дюйм</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>21.92</p>	
<p>Лонглин, Невада 2160 Pebble Creek, Часть 2 1 дюйм</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>21.92</p>	
<p>Лонглин, Невада 1818 Oasis. Pt. 2 1 дюйм</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>22.00</p>	




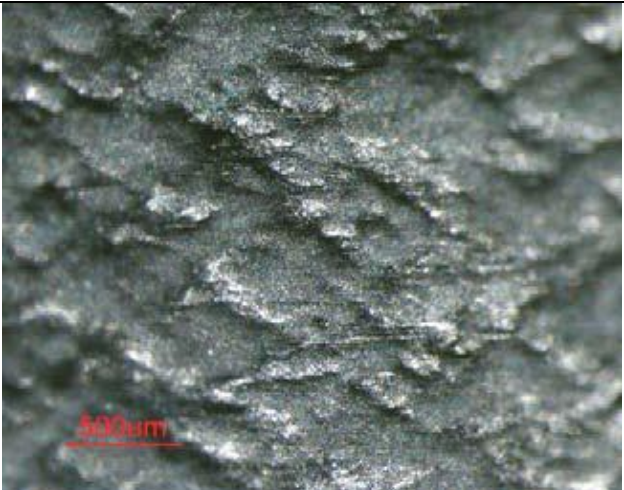
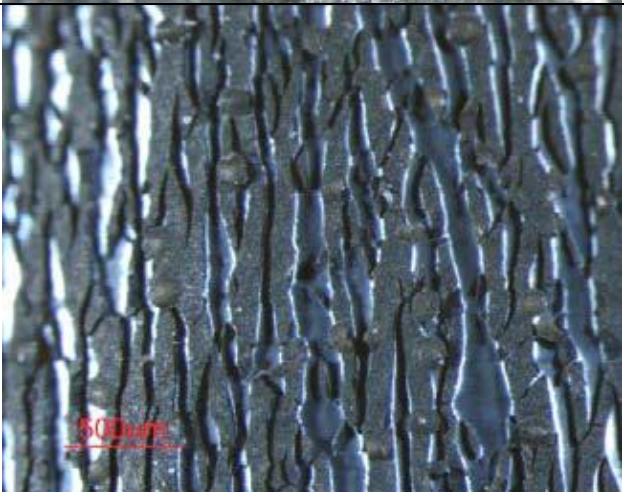



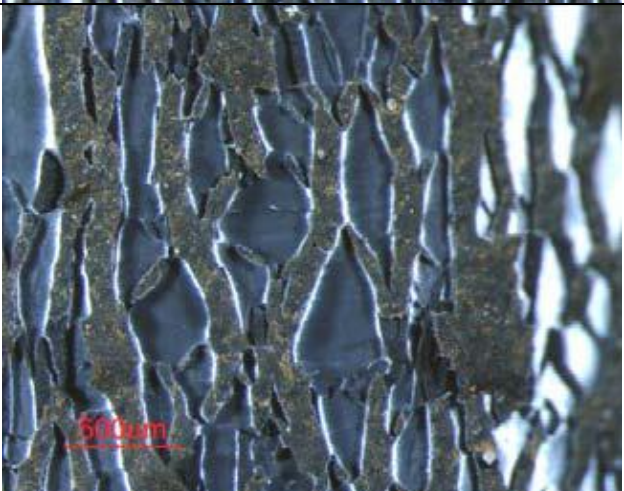
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Образец 1-10310 Barnes 1 дюйм DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>7.60</p>	
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Natchitoches Way 1 дюйм PE 3406</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>28.43</p>	
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Образец 3 - 3024, 3100 Whitley Dr ¾ дюйма DR9 PE 3406</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>31.35</p>	

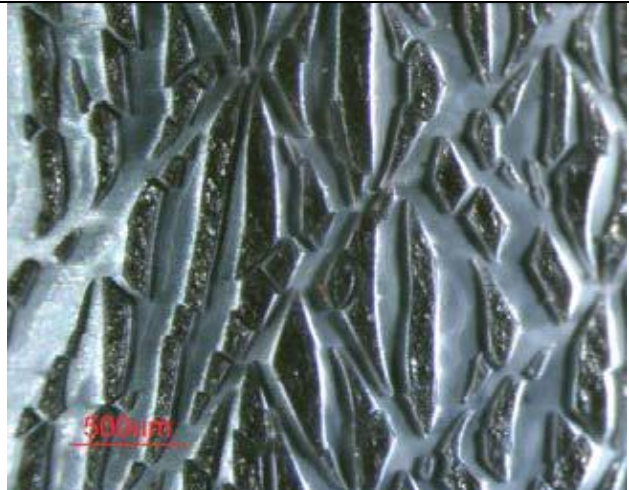





<p>Бейкерсфилд, Калифорния Образец 4 - 320 Sonoma Vine St. 1дюйм DR9 PE 3408</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (T):</p>	<p>5.45</p>	
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Образец 5 – 7708 N. Laurelglen Blvd. 1 дюйм</p> <p>ПИО: 0.50 ■</p> <p>КЧ (ATR): 0.085 ○</p> <p>КЧ (T): 0.061 ○</p>	<p>31.03</p>	
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Образец 6 – 12402 Woodson Bridge Dr 1 дюйм DR9 PE 3408</p> <p>ПИО: 2.70 ■</p> <p>КЧ (ATR): 0.081 ○</p> <p>КЧ (T): 0.012 ○</p>	<p>7.09</p>	


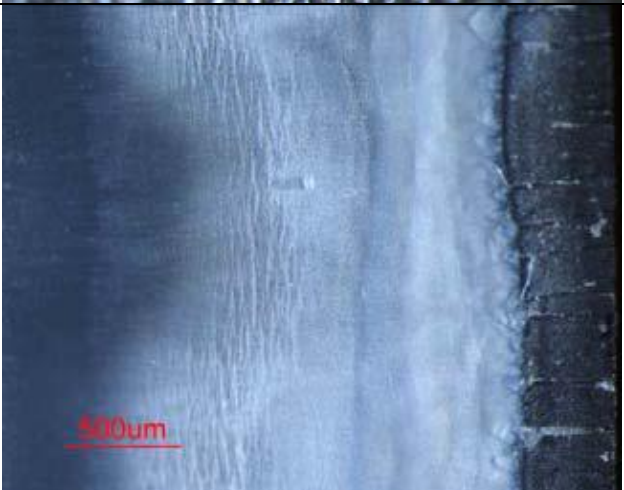
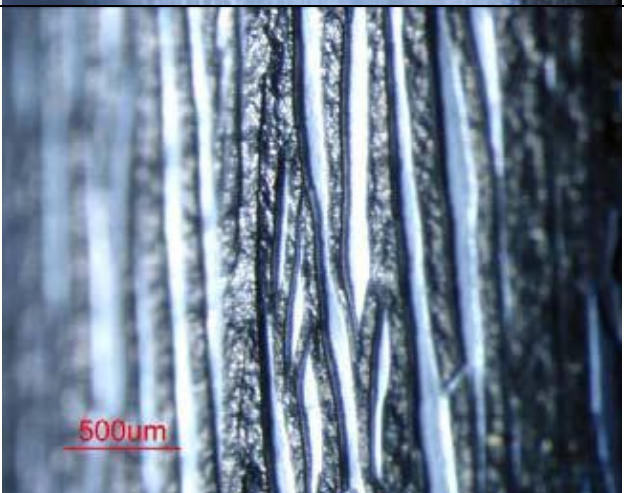
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Образец 7- 11710 Clarion River Dr. 1дюйм DR9 PE 3408</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>9.67</p>	
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Sample 8 - 13501 Morocco Ave. 1 дюйм</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>17.94</p>	
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Sample 9 - 14400 San Esteban Ave. 1 дюйм</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>24.63</p>	

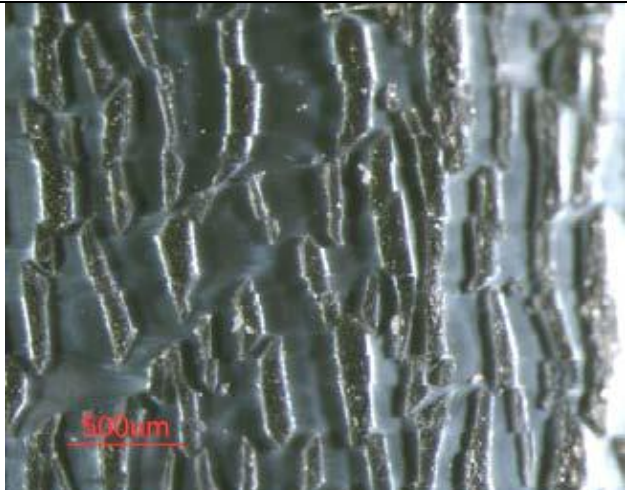

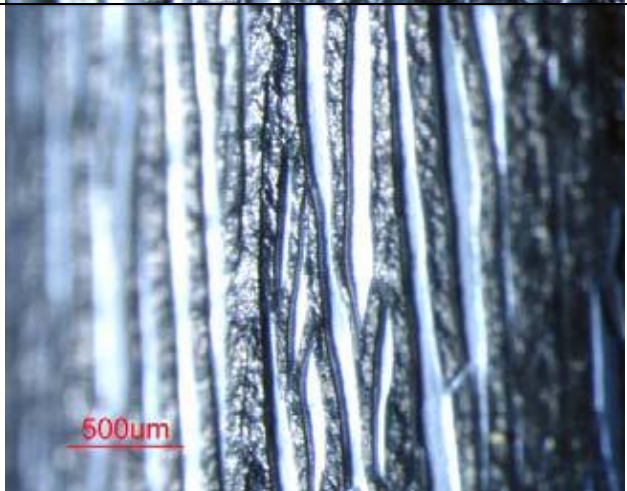
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Образец 10 – 3821 Ranier CT 1 дюйм</p> <p>ПНО: 4.00 ■■■</p> <p>КЧ (ATR): 0.174 ■■■</p> <p>КЧ (Т): 0.014 ■■■</p>	<p>19.61</p>	
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Образец 11 – 5612 Anise CT ¾ дюйма</p> <p>ПНО: 0.40 ■■■</p> <p>КЧ(ATR): 0.140 ■■■</p> <p>КЧ (Т): 0.149 ■■■</p>	<p>32.64</p>	
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Sample 12 - 9900 Riverrock Dr. 1 дюйм</p> <p>ПНО: 1.80 ■■■</p> <p>КЧ (ATR): 0.147 ■■■</p> <p>КЧ (Т): 0.032 ■■■</p>	<p>26.12</p>	


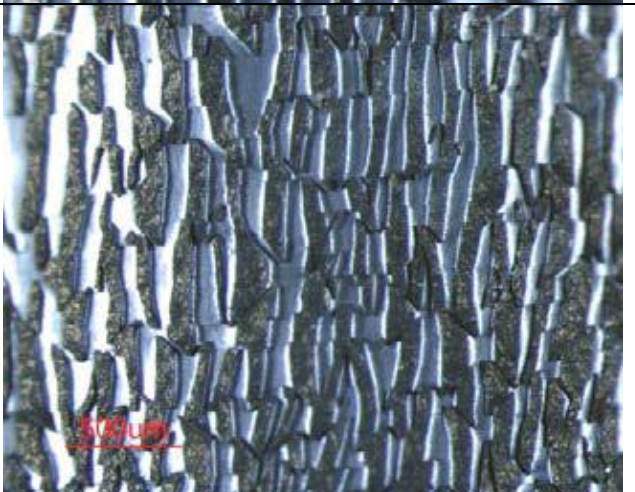

<p>Бейкерсфилд, Калифорния Образец 13 - 1102 Hilaire Blaise Dr. 1 дюйм DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>9.86</p>	
<p>Бейкерсфилд, Калифорния Образец 14 - 901 Mohawk St. #66 1 дюйм</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>28.59</p>	
<p>HDOT Dillingham AF 8 дюймов IPS</p> <p>ПИО: 21.40 </p> <p>КЧ (ATR): 0.150 </p> <p>КЧ (Т): 0.012 </p>	<p>7.00</p>	

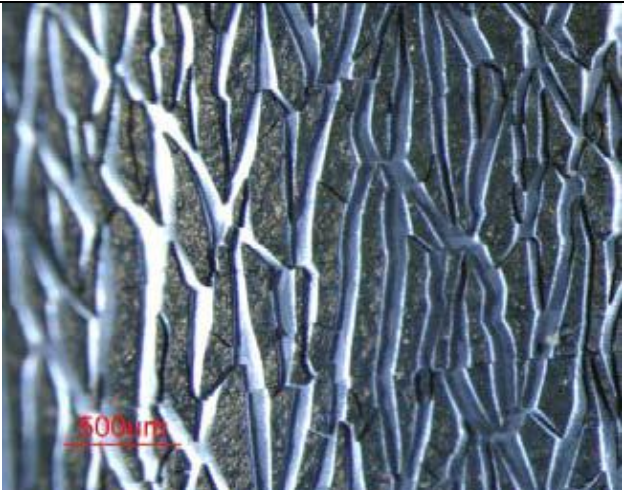
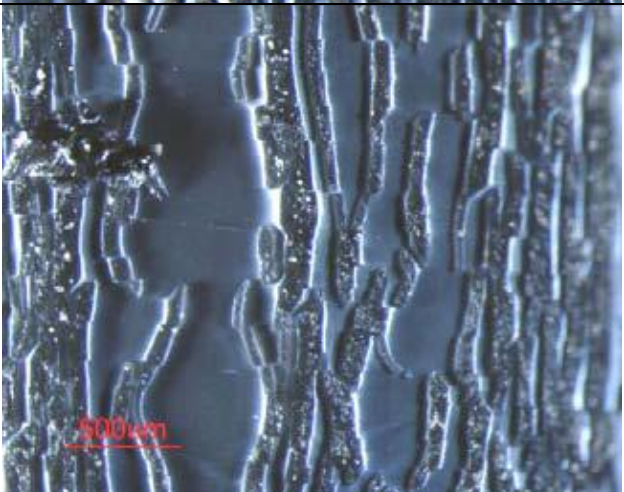
<p>Визалия, Калифорния</p> <p>3.00</p> <p>14 дюймов IPS</p> <p>ПАО: 26.40 </p> <p>КЧ (ATR): 0.053 </p> <p>КЧ (T): 0.004 </p>	<p>3.00</p>	
<p>Хендерсон, Невада</p> <p>119 St. Alban</p> <p>3/4 дюйма</p> <p>ПАО:</p> <p>КЧ (ATR):</p> <p>КЧ (T):</p>	<p>23.14</p>	
<p>Хендерсон, Невада</p> <p>354 Templeton</p> <p>3/4 дюйма</p> <p>ПАО: 0.50 </p> <p>КЧ (ATR): 0.099 </p> <p>КЧ (T): 0.024 </p>	<p>22.14</p>	

<p>Гамильтон, Огайо 10 Carlton ¾ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>1.98</p>	
<p>Гамильтон, Огайо 1024 Tiffen ¾ дюйма DR9 PE 3408</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ(Т):</p>	<p>11.97</p>	
<p>Гамильтон, Огайо 1027 Tiffen ¾ дюйма DR9 PE 3408</p> <p>ПИО: 0.30 </p> <p>КЧ (ATR): 0.221 </p> <p>КЧ (Т): 0.003 </p>	<p>12.03</p>	

<p>Гамильтон, Огайо 627 Hayes ¾ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>11.32</p>	
<p>Гамильтон, Огайо 4055 Pembroke ¾ дюйма</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>2.31</p>	
<p>Гамильтон, Огайо 24 Carlton ¾ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>1.40</p>	

<p>Гамильтон, Огайо $\frac{3}{4}$ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (T):</p>	<p>Нет данных</p>	
<p>Гамильтон, Огайо 112 Tari St. $\frac{3}{4}$ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (T):</p>	<p>6.48</p>	
<p>Гамильтон, Огайо 24 Carlton 7/31/2007 $\frac{3}{4}$ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (T):</p>	<p>1.16</p>	

<p>Гамильтон, Огайо $\frac{3}{4}$ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>1.29</p>	
<p>Гамильтон, Огайо 128 Washington St. $\frac{3}{4}$ дюйма DR9</p> <p>ПИО: 0.40 ████ КЧ (ATR): 0.291 ████ КЧ (Т): 0.830 ████</p>	<p>5.78</p>	
<p>Гамильтон, Огайо 627 Hayes $\frac{3}{4}$ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>1.31</p>	

<p>Гамильтон, Огайо 121 Beckett ¾ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>5.80</p>	
<p>Гамильтон, Огайо 4117 Bedford ¾ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>3.00</p>	
<p>Гамильтон, Огайо 3425 Benninghoffen ¾ дюйма DR9</p> <p>ПИО: КЧ (ATR): КЧ (Т):</p>	<p>11.39</p>	