

ТЕПЛОТЕХНИКА

В. С. ПОГОСЯН, М. А. СУРИС, Э. Б. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕНОСА НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ СТАЛИ В
КОНТАКТЕ С ВЛАЖНОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЕЙ

Анализ процессов переноса является определяющим при исследовании коррозии наружной поверхности теплопроводов.

Изучение таких сложных процессов, в которых наряду с электрохимическими превращениями значительную роль играет также передача вещества и энергии, имеет большое значение по следующим причинам.

Во-первых, мы выясняем закономерности протекания коррозионного процесса в тех условиях, где он имеет для нас практическое значение.

Во-вторых, мы получаем возможность оценить влияние на скорость коррозии основных физических параметров: температуры, влажности, давления водяного пара.

В-третьих, мы можем определить характер влияния на коррозионный процесс физико-химических свойств материала теплоизоляции (пористости, проницаемости, сорбционной активности и температурных коэффициентов).

В-четвертых, такое исследование даст нам возможность научно обосновать выбор оптимальной методики коррозионных испытаний стали в контакте с применяемыми теплоизоляционными материалами (автоклавным пенобетоном, битумоперлитом и др.).

В этой связи представляет интерес модель Л. В. Цимерманиса [1, 2, 3], в которой увлажнение капиллярно-пористых тел рассматривается как частный случай общих физических закономерностей, связывающих состояние материальных систем с их энергетическими уровнями. Эта модель приводит к универсальной, т. е. независимой от произвольных предположений о физической структуре сорбционного слоя и строения поверхности сорбента, аналитической зависимости

$$u = f(\varphi, T), \quad (1)$$

где u — удельное влагосодержание материала, равное отношению массы влаги к массе абсолютно сухого материала; $\varphi = P/P_s$; P — парциальное давление пара; P_s — насыщающее давление пара над плоской поверхностью раздела вода-пар при внешнем барометрическом давлении.

В модели рассматривается поле сорбционных сил, простирающееся на конечное расстояние по нормали к поверхности сорбента и содержащее среднее количество молекул сорбата, удерживаемых молекулярными силами единицей площади поверхности частиц молекулярно-пористого тела.

Процесс перехода от одного уровня влагосодержания к другому в данном капиллярно-пористом теле вполне аналогичен переходу от одной плотности частиц к другой (с соответствующим изменением их потенциальных энергий) в одномерном силовом поле взаимодействующих частиц. К последнему, как известно, применимо классическое распределение Больцмана без всяких ограничений. Идеальную модель поля сорбционных сил, соответствующую каждому определенному влагосодержанию данного капиллярно-пористого тела, можно рассматривать как элементарную ячейку многомерного фазового пространства равномерно распределенных невзаимодействующих частиц в одномерном силовом поле. Зная энергию распределения и используя уравнение Больцмана, можно вычислить соответствующее количество молекул воды в капиллярно-пористом теле, и наоборот, по заданному влагосодержанию легко определить величину энергии.

В этих предположениях уравнение сорбции (1) принимает вид:

$$u = u_{\text{мг}} \exp\left(-\frac{a\Delta E_{\text{с}}}{RT}\right), \quad (2)$$

где a — сорбционная активность, являющаяся мерой отклонения энергии распределения молекул сорбата в поле сорбционных сил от их потенциальной энергии в идеальной системе, с которой это поле находится в состоянии равновесия;

$u_{\text{мг}}$ — максимальное сорбционное влагосодержание;

$E_{\text{с}}$ — энергия распределения моля воды в равновесном водяном паре;

R — универсальная газовая постоянная.

Влажностное состояние теплоизоляционных материалов в гидротермической области описывается теми же закономерностями, что и в гигротермической.

Рассмотренная модель увлажнения (сушки) теплоизоляции в гигротермической и в гидротермической областях позволяет сделать ряд важных выводов относительно процесса коррозии наружной поверхности теплопроводов. Как известно, для коррозионных процессов, происходящих при участии в катодном процессе кислорода, наиболее существенным является тот факт, что скорость катодного процесса электрохимического восстановления кислорода, как правило, регулируется не кинетическим, а диффузионным фактором. Скорость коррозии в этом случае полностью определяется величиной диффузионного тока по кислороду и зависит не от электрохимических свойств металла, а от условия переноса молекул растворенного кислорода к поверхности металла. Для расчета процессов переноса вводится величина β , называемая константой скорости диффузии и определяемая как отношение

диффузионного потока к разности концентраций. Диффузионный поток q выражается как

$$q = -D \Delta c, \quad (3)$$

где Δc — разность концентраций. Константа скорости диффузии имеет размерность линейной скорости (см/сек). Нам интересуют вопрос об определении константы скорости диффузии $\bar{D}$.

При описании процесса диффузии к твердой поверхности естественным образом вводится понятие эффективной диффузионной длины $\bar{z}_e$, имеющей смысл толщины слоя, непосредственно прилегающего к поверхности, внутри которого механизм переноса является чисто молекулярным.

Чтобы получить истинную интенсивность переноса в слое толщины $\bar{z}_e$, необходимо, чтобы

$$\bar{D} = \frac{D}{\bar{z}_e}, \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии растворенного кислорода.

В рамках рассмотренной модели увлажнения теплоизоляции в качестве эффективной диффузионной длины $\bar{z}_e$ естественно принять величину $\bar{z}_e$ — толщину слоя адсорбированных молекул воды —

$$\bar{z}_e = \bar{z}_a. \quad (5)$$

Общее выражение для эффективной длины диффузии с учетом нормировки энергии и соотношения (12) может быть представлено в виде:

$$\bar{z}_e = \bar{z}_{a0} \exp\left(-\frac{n\Delta E_a}{RT}\right), \quad (6)$$

где $\bar{z}_{a0}$ — эффективная длина диффузии, соответствующая максимальному сорбционному влагосодержанию.

Учитывая, что $\Delta E_a = -RT \ln \bar{\varphi}$, выражение (6) запишется так:

$$\bar{z}_e = \bar{z}_{a0} \bar{\varphi}^n. \quad (7)$$

Изучение экспериментальных изотерм различных капиллярно-пористых материалов, собранных в [4], показывает, что при постоянном $\bar{\varphi}$ влагосодержание уменьшается с увеличением температуры, что, по-видимому, связано с уменьшением сил Ван-дер-Ваальса и соответствующим падением адсорбции. Эксперименты показывают, что влагосодержание при любом фиксированном $\bar{\varphi}$ линейно зависит от температуры. Это позволяет написать для эффективной длины диффузии, соответствующей максимальному сорбционному влагосодержанию, следующее уравнение, выражающее наиболее общую линейную зависимость:

$$\bar{z}_{a0} = \bar{z}_0 [1 - \alpha_T (T - 273)], \quad (8)$$

где $\bar{z}_0$ — эффективная диффузионная длина, соответствующая максимальному сорбционному влагосодержанию, при $T = 273^\circ \text{K}$;

α_T — температурный коэффициент максимального сорбционного влагосодержания.

Подставляя (8) в (7), найдем:

$$\beta^2 = \beta_0^2 [1 - \alpha_T (T - 273)] \varphi^a, \quad (9)$$

Для коэффициента диффузии можно записать:

$$D = D_0 [1 + \alpha_D (T - 273)], \quad (10)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при $T = 273^\circ \text{K}$; α_D — температурный коэффициент.

Учитывая зависимость эффективного коэффициента молекулярной диффузии растворённого кислорода от пористости [5], формула для константы скорости диффузии может быть представлена в виде:

$$\beta = \beta_0 D \left[1 - \frac{1}{3} (1 - D) \right] \left[\frac{1 + \alpha_D (T - 273)}{1 - \alpha_T (T - 273)} \right] \cdot \varphi^{-a}, \quad (11)$$

где D — пористость; $\beta = D_0 \beta_0$ — константа скорости диффузии при $T = 273^\circ \text{K}$.

Для окончательного выражения константы скорости диффузии через экспериментальные параметры, необходимо определить зависимость сорбционной активности от давления водяного пара. Эта зависимость для капиллярно-пористого тела имеет вид [2]:

$$a = a_0 K^z, \quad (12)$$

где a_0 — структурная сорбционная активность, характеризующая взаимодействие молекул сорбента с молекулами сорбата и последних между собой;

K — безразмерный коэффициент, характеризующий изменение взаимодействия между молекулами сорбента и сорбата и последних между собой с изменением уровня энергии распределения равновесного пара.

С учетом (12) формула (11) запишется в виде:

$$\beta = \beta_0 D \left[1 - \frac{1}{3} (1 - D) \right] \left[\frac{1 + \alpha_D (T - 273)}{1 - \alpha_T (T - 273)} \right] \cdot \varphi^{-a_0 K^z}, \quad (13)$$

Проанализируем полученное общее выражение для величины β .

Скорость коррозии пропорциональна константе скорости диффузии. Как видно из формулы (13), характер зависимости скорости коррозии от температуры определяется дробно-рациональным множителем

$$\frac{1 + \alpha_D (T - 273)}{1 - \alpha_T (T - 273)}.$$

На рис. 1 показана зависимость от температуры безразмерной константы скорости диффузии для пенобетона при различных значениях φ . Как видно из рисунка, в интересующем нас диапазоне темпера-

тур эта зависимость близка к линейной и определяется такими параметрами, как α_0 и α_T . Указанный вид зависимости скорости коррозии от температуры характеризует термодинамически замкнутую систему.

В термодинамически открытой системе скорость коррозии определяется произведением γc , причем величина c (концентрация растворённого кислорода) сама зависит от температуры.

Характер зависимости скорости коррозии от температуры в термодинамически открытой системе при различных значениях γ показан на рис. 2. Как видно из рисунка, скорость коррозии в такой системе почти не зависит от температуры в интервале значений от 20 до 70°C. При температурах свыше 70°C скорость коррозии резко падает.

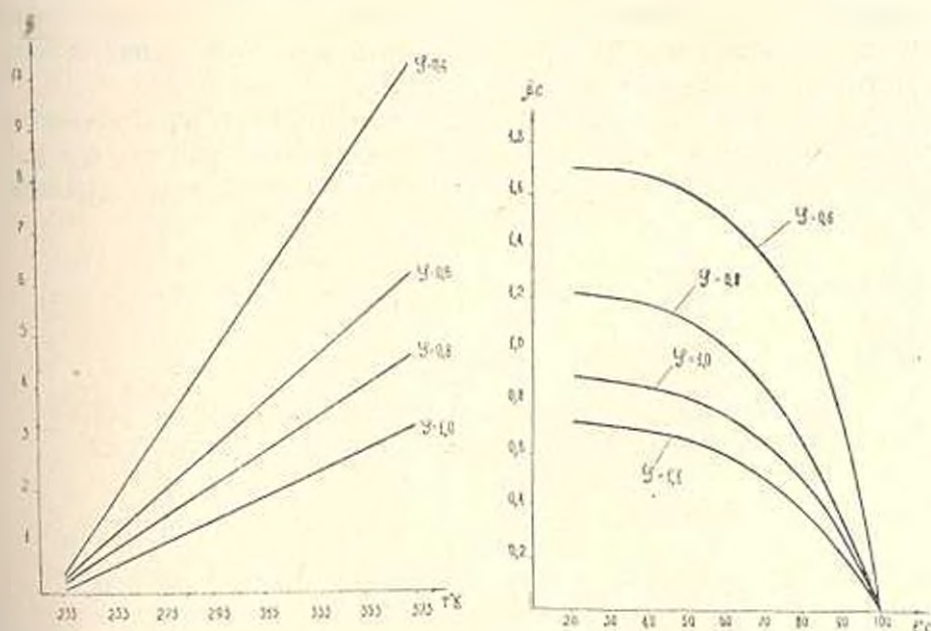


Рис. 1. Зависимость безразмерной кон- Рис. 2. Зависимость безразмерного потока
станты скорости диффузии от температуры диффузии от температуры при различных
при различных давлениях водяного пара давлениях водяного пара

Чрезвычайно важно то обстоятельство, что реальная теплоизоляция конструкции не является ни полностью открытой, ни полностью замкнутой системой. С одной стороны, наличие повреждений в гидроизоляции приближает теплопровод к открытой системе. С другой стороны, периодическое изменение температуры наружной поверхности трубопровода приводит к завышенным значениям скорости коррозии по сравнению со значениями, соответствующими открытой системе. Рассмотрим это явление несколько подробнее.

В условиях эксплуатации тепловой режим сети периодически (один—два раза в сутки) изменяется в соответствии с изменением температуры наружного воздуха. Скорость изменения температуры составляет около 30°C в час. Увеличение температуры теплоносителя и темпе-

ратурного градиента в теплоизоляции соответствует увеличению потока жидкости в направлении к периферийным слоям теплоизоляции, обусловленного капиллярными силами. Однако этот поток в значительной степени обеднен кислородом, так как количество кислорода, в соответствии с кривой растворимости, максимально в периферийных слоях теплоизоляции, т. е. там, где температура минимальна. Поток жидкости в обратном направлении, соответствующий уменьшению температурного градиента, и периодические изменения температуры приводят к возникновению своеобразного кислородного «насоса», усиливающего коррозионный процесс. Интенсивность действия такого «насоса» зависит от количества замкнутых пар в теплоизоляции, влажности окружающей среды, температуры теплоносителя и характера повреждений в гидроизоляции. Оценки показывают, что максимум интенсивности приходится на интервал температур 70—80°C.

Из формулы (13) можно также определить характер зависимости скорости коррозионного процесса от давления водяного пара при различных температурах. Как следует из (13), эта зависимость определя-

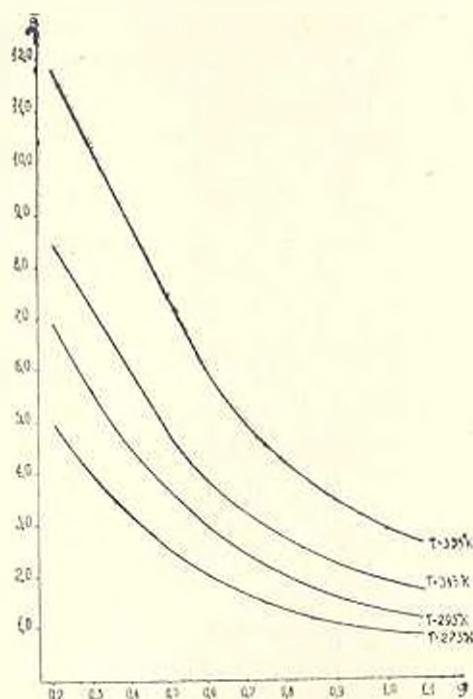


Рис. 3. Зависимость безразмерной константы скорости диффузии от давления водяного пара при различных температурах

ется множителем $\exp(-\frac{Q}{RT})$. Семейство кривых, описывающих зависимость безразмерной константы скорости диффузии от давления водяного пара для пенобетона, представлено на рис. 3. Эти кривые определяются

такими параметрами материала теплоизоляции как структурная сорбционная активность μ_0 и безразмерный коэффициент K .

Выводы

1. Наружная поверхность теплопровода в контакте с увлажненной теплоизоляцией находится в условиях, благоприятствующих большим скоростям электродных процессов и малым скоростям процессов переноса (высокие температуры, низкие скорости жидкости и газа, малые конвективные потоки), и корродирует по законам диффузионной кинетики.

2. Скорость коррозии стали в контакте с капиллярно-пористым телом в стационарном режиме почти не зависит от температуры в интервале значений от 20 до 70°C. При температуре свыше 70°C скорость коррозии резко падает.

3. Наличие температурного градиента и периодических изменений температуры приводит к увеличению интенсивности коррозионного процесса. Максимальная интенсивность приходится на температурные колебания около температуры 70°C.

Академия коммунального
хозяйства им. К. Д. Памфилова

Поступило 1.III.1974.

Վ. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Ա. ՈՒՐԻՈՒ, Է. Ք. ՅԻՎԻԴՅԱՆ:

ԿՈՆԱԿՏԻԿՆԻՍԻՆԻՍԻՆ ԶԵՏ ԿՈՆՏԱԿՏՈՒՄ ՊՈՂՊԱՏԻ ԿՈՌՈԶԻԱՅԻ ԱՐԱԿՈՐՐՅԱՆ ՎՐԱ ՓՈԽԱԿՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԼՈՒՄՈՒԹՅՈՒՆ

Ա Ն Փ Ո Ւ Փ Ո Ւ Մ

Հողվածքում տեսականորեն վերլուծության է ենթարկվում հիմնական ֆիզիկական պարամետրերի՝ խոնավության, ջրի պոռնրշու ձևշման, — աղեցությունը ջերմաօտար խողովակաղծերի կոռոզիայի արագության վրա:

Որոշված է կոռոզիան պրոցեսի վրա ջերմամեկուսիչ նյութի ֆիզիկա-իրմիական հատկությունների (ծակոտկենության, սորբցիոն ակտիվություն, ջերմաստիճանային գործակիցներ) աղեցության բնույթը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Цимерманис Л. Б. Статистическая теория влажностного состояния капиллярно-пористых материалов и ее применение к исследованию вспученного вермикулита и изделий. В кн. «Вермикулит», Стройиздат, 1965.
2. Цимерманис Л. Б. Гигротермическое влажностное состояние строительных материалов (диссертация), 1967.
3. Цимерманис Л. Б. Элементы теории поля сорбционных сил и их применение к исследованию процесса твердения вяжущих в закрытой системе. В кн. «Гидратация и твердение цементов». Южно-Уральское книжное издательство, Челябинск, 1969.
4. Никитина Л. М. Таблицы равновесного удельного влагосодержания и энергии связи влаги с материалами. Госэнергоиздат, 1963.
5. Prager S. Diffusion and Viscous Flow in Concentrated Suspension. Physica, 29, p. 129, (1963).