

ФИЗИКА

УДК 620.192

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭРОЗИИ-КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА СТЕНКИ АБСОРБЕРА УСТАНОВКИ АМИНОВОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Ю.И. Декина, Р.Ф. Гибадуллин

*Астраханский государственный технический университет
414025, Астрахань, ул. Татищева, 16*

Аннотация. Статья посвящена разработке физико-химической модели эрозии-коррозии металлов в двухфазном потоке в нижней зоне абсорбера установки аминной сероочистки газов. Предложенная модель позволяет разработать математическую модель эрозионно-коррозионных процессов металла в двухфазном потоке.

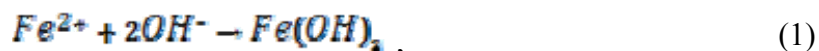
Ключевые слова: физико-химическая модель, эрозия-коррозия, двухфазный поток, абсорбер.

Многолетняя эксплуатация установок аминной сероочистки газов показала, что внутренняя стенка абсорбера подвергается чрезмерному эрозионно-коррозионному износу на участке поверхности в зоне ввода сырья. Данный процесс является результатом комплекса многофакторных процессов с разнообразными проявлениями по характеру и величине разрушений, количественные критерии и параметры которых до настоящего времени не выявлены.

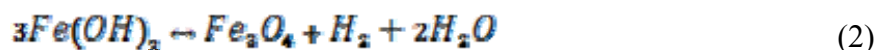
Создание физико-химической модели эрозии-коррозии (ЭК) является важнейшим этапом предшествующим математическому моделированию этого явления. Адекватность и достоверность такой модели зависит от надежности и точности положенных в их основу данных о закономерностях эрозионной и коррозионной составляющих ЭК. В данной статье рассматривается процесс ЭК без учета влияния реакции абсорбата с металлом стенки.

Сложность исследования эрозионно-коррозионных процессов в двухфазных потоках заключается в значительных трудностях, связанных с определением ряда локальных эрозионных и коррозионных параметров и критериев, отражающих гидродинамику и коррозионные свойства жидкой пленки: числа Рейнольдса Re , значение pH и т.д. Существо физико-химической картины протекания процессов ЭК в двухфазном потоке заключается в следующем. Основная доля жидкой фазы движется по обтекаемой поверхности в виде сплошной жидкой пленки (электролит), при контакте которой с металлом (сталь) осуществляются электрохимические коррозионные процессы образования оксидного слоя (см. рис.). Причем, вследствие межфазового распределения (примесей в жидкую фазу, а летучих в газовую) жидкая пленка полностью деаэрирована, т.е. отсут-

ствуется кислород. По этой причине процессы коррозии завершаются образованием магнетита Fe_3O_4 на границе металл – жидкая фаза следующим образом [1]:



и далее преобразованием $Fe(OH)_2$ в магнетит



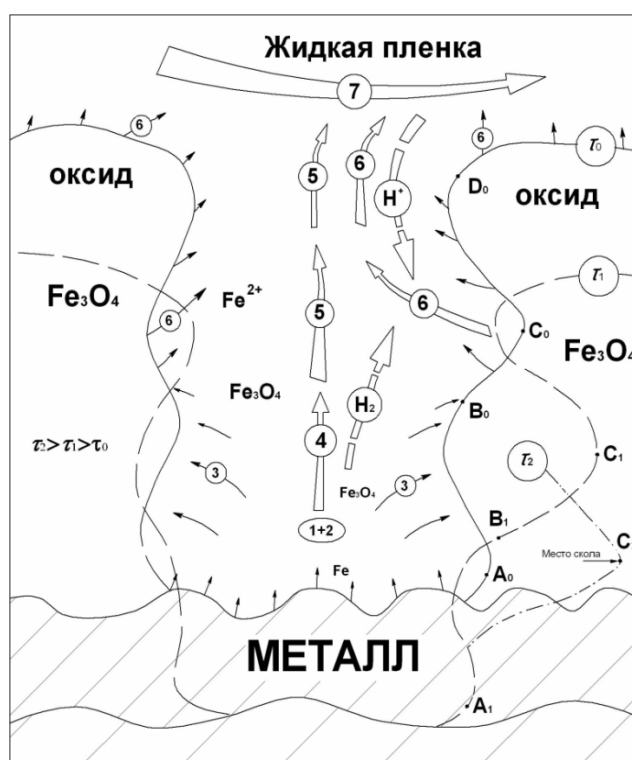
Между металлом и жидкой пленкой формируется оксидный слой определенной толщины, который со стороны металла (вглубь) растет, а со стороны границы раздела оксид – жидкая пленка растворяется. Защитные свойства и, прежде всего, толщина оксидного слоя определяют эрозионно-коррозионную стойкость металлов. Толщина оксидного слоя зависит как от коррозионных факторов (например, равновесной растворимости магнетита), так и от эрозионных процессов переноса растворенных продуктов коррозии в жидкую пленку. Концентрации растворенного железа на границах раздела металл – оксид и оксид – жидкая пленка не столь значительно отличаются. Градиент концентрации растворенного железа в ламинарном подслое и в самой жидкой пленке, а также коэффициент массопереноса в условиях турбулентного течения жидкой пленки определяют интенсивность ЭК. Практически все растворенное железо остается (в соответствии с коэффициентом межфазового распределения) в жидкой пленке. На границе раздела фаз (газ – жидкая пленка) концентрация растворенного железа меняется скачком.

На основе указанных соображений рассматриваемая физико-химическая модель металлов в двухфазном потоке должна отвечать следующим допущениям:

1. Металл – сталь.
2. Электролит – жидкая (пленка) фаза 33% раствора диэтаноламина (ДЭА).
3. На поверхности металла сплошная жидкая пленка 33% раствора ДЭА.
4. В электролите отсутствует кислород.
5. Концентрация растворимых продуктов коррозии в жидкой фазе соответствует равновесному состоянию межфазового перераспределения.
6. Рассматривается стационарный (установившийся) режим ЭК, когда толщина, пористость и другие физико-химические свойства оксидного слоя во времени, режимные параметры двухфазного потока и жидкой пленки, а также другие условия эрозионно-коррозионных процессов остаются неизменными во времени.
7. Отсутствует механизм кавитационной эрозии.
8. Допускается незначительное отделение твердой фазы оксидного слоя (продуктов коррозии) в результате эрозионно-коррозионных процессов.
9. Доля железа, превращающегося в магнетит в порах оксидного слоя равна 0,5.
10. В порах оксидного слоя массоперенос осуществляется только за счет молекулярной диффузии.
11. Шероховатость поверхности оксидного слоя не зависит от исходной обработки металла и определяется особенностями формирования оксидного слоя.

При определенных условиях возможно формирование оксидного слоя достаточно большой толщины, состоящего из внутреннего топотактического слоя и внешнего (наносного) эпитактического. На практике, в процессе эксплуатации оборудования, интен-

Рассмотрим более детально физико-химические эрозионно-коррозионные процессы в оксидном слое и на границах раздела металл – оксид и оксид – жидкая пленка (рис.). Будем считать, что основными механизмами эрозионно-коррозионных процессов внутри оксидного слоя и на границе раздела оксид – жидкая пленка являются: а) образование молекулярного магнетита Fe_3O_4 ; б) формирование твердой фазы Fe_3O_4 из молекулярного магнетита; в) химическое разложение магнетита.



же время концентрация молекулярного водорода в данной области высока из-за его выделения в реакциях образования Fe_3O_4 .

Область точки B_0 характеризуется зоной прекращения процесса осаждения молекулярного магнетита и активизацией процесса химического разложения твердой фазы магнетита (стенок пор оксидного слоя - магнетита). Концентрация молекулярного водорода в данной области несколько снижается из-за разбавления в электролите и удаления от места его образования (раздел металл – электролит). Из области точки A_0 к области точки B_0 происходит диффундирование не осевшей на стенках пор части образовавшегося молекулярного Fe_3O_4 (стадия – 4), который одновременно подвержен химическому разложению. Исследования [2] показывают, что в порах осаждается около 50% от всего образованного молекулярного магнетита. При этом очевидно, что в установившемся режиме ЭК количество осевшего внутри оксидного слоя магнетита должно быть равно его количеству, выносимому в поток электролита, т.е. интенсивности эрозии-коррозии. В области выше точки B_0 за счет поступления из жидкой пленки ионов водорода реализуется также химическое разложение и твердой фазы магнетита (стенок пор оксида).

Область точки C_0 характеризуется максимальной скоростью химического разложения твердой фазы магнетита (стадия – 6), что обусловлено достаточным количеством необходимых компонентов химической реакции разложения, т.е. ионов водорода и молекул водорода. При этом концентрация молекулярного водорода от точки B_0 к точке C_0 уменьшается вследствие двух причин: а) $[\text{H}_2]$ расходуется в реакции химического разложения Fe_3O_4 ; б) $[\text{H}_2]$ уменьшается по мере удаления от источника его возникновения (стадия 1 и 2).

Исследованию вопросов образования и растворения магнетита, с точки зрения влияния этих процессов на ЭК металлов посвящен ряд работ [3,4,5]. Концентрация молекулярного магнетита Fe_3O_4 уменьшается от точки B_0 к точке C_0 вследствие его химического разложения и удаления от места образования (стадия 2). Можно предположить, что весь молекулярный магнетит (стадия 4) в области точки C_0 практически полностью химически разлагается и продукты разложения диффундируют в порах по направлению к потоку (стадия 5). От точки C_0 к точке D_0 происходит замедление процесса химического разложения твердой фазы магнетита – пор оксида (стадия 6), поскольку концентрация молекулярного водорода уменьшается из-за его расхода в реакции химического разложения Fe_3O_4 и еще большего удаления от места его возникновения (граница раздела металл-электролит). В области между точками C_0 и D_0 растет концентрация продуктов химического разложения магнетита $[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}(\text{OH})^+, \text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3]$, которые затем выносятся в основной поток – жидкую пленку.

Таким образом, интенсивность химического разложения твердой фазы (оксидного слоя) магнетита в точке D_0 снижается по сравнению с точкой C_0 . По-видимому, далее выше точки D_0 и на всей внешней границе раздела оксид – жидкая пленка, интенсивность химического разложения Fe_3O_4 протекает примерно в одинаковых условиях. Пунктиром показаны границы разделов металл – электролит и оксид – электролит, которые можно ожидать через некоторый период времени τ в условиях установившегося режима. Можно предположить возможность скола верхней части оксида как результат химического разложения оксида в области точки C_2 и механического воздействия со стороны жидкой пленки.

Очевидно, что скорость ЭК определяется скоростью наиболее медленно протекающего этапа, т.е. процессами массопереноса, которые играют основную роль в ЭК металлов в двухфазном потоке. При совместном воздействии на металл каплеударной эрозии и ЭК интенсивность повреждения металла определяется скоростью наиболее быстро протекающего механизма повреждения металла.

Таким образом, построенная физико-химическая картина эрозионно-коррозионных процессов металла в двухфазном потоке учитывает все основные параметры и критерии, отражающие влияние термодинамических условий, газогидродинамики двухфазного потока, химического состава металла и структуру оксидного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Томаров, Г.В.* Физико-химические процессы и закономерности эрозии-коррозии металла энергетического оборудования в двухфазном потоке // Теплоэнергетика. – 2001. - №9. – С. 59-67.
2. *Ganic, E.N., Rohsenow W.M.* On the Mechanism of Liquid Drop Deposition in Two Phase Dispersed Flow // Transactions of the ASME. – 1979. – V. 110. – P. 288-294.
3. *Bohnsack, Von G.* Das Verhalten des Eisen (II)-hydroxids bei höheren Temperaturen // Mitteilungen der VGB. – 1971. – V. 51, №4. – P. 328-338.
4. *Bohnsack, Von G.* Zum Verstandnis der Schikorr-Reaktion (eine kritischel Literaturstudie) // Mitteilungen der VGB. – 1971. – V. 51, №1. – P. 66-79.
5. *Kunze, Von E., Allgaier W.* Erosionskorrosion in Nabddampf // VGB Kraftwerkstechnik. – 1985. – V. 65. – P. 64-70.

PHYSICO-CHEMICAL MODEL OF EROSION-CORROSION OF THE METAL WALL OF THE ABSORBER OF INSTALLATION AMINE GAS CLEANING

Y. Dekina, R. Gibadullin

*Astrakhan State Technical University
16, Tatischev st., Astrakhan, 414025, Russia*

Abstract. Article is devoted to developing physico-chemical model of erosion-corrosion of metals in the two-phase flow in the lower zone of the absorber of installation amine gas desulfurization. Author proposes a model which allows to develop mathematical model of the erosion-corrosion processes of metal in the two-phase flow.

Key words: physico-chemical model, erosion-corrosion, two-phase flow, absorber.