

ДИФФУЗИЯ ГАЗОВ В ТЕПЛОИЗОЛИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ТРУБЕ С ВНУТРЕННИМ И ВНЕШНИМ БАРЬЕРНЫМИ СЛОЯМИ

Евгений Девяткин, Игорь Гвоздев, Сергей Шалапин

В качестве тепловой изоляции в предизолированных полимерных трубах широко используется пенополиуретан (ППУ) с закрытой пористой структурой. Своими хорошими теплоизолирующими свойствами он обязан низкой теплопроводности заключенного в порах газа. Одним из основных недостатков такого ППУ является его λ -старение (ухудшение со временем теплоизолирующих свойств) из-за постепенного замещения газа с низкой теплопроводностью компонентами воздуха, обладающими более высокой теплопроводностью (см., например, [1–4]). Проникновение кислорода в ППУ вызывает также его термоокислительную деструкцию, которая может стать причиной нарушения целостности теплопровода. Для замедления λ -старения и диффузии кислорода из окружающего трубу воздуха вначале в ППУ, а затем в теплоноситель используют полимерные барьерные слои. Расчет изменения со временем концентрации газов в порах ППУ длинных предизолированных полимерных труб с внутренним и внешним диффузионными барьерными слоями представляет практический интерес [4–6].

В общем случае, аналитические решения нестационарных задач радиальной диффузии/теплопроводности для трехслойных труб (напорная труба, тепловая изоляция, защитная оболочка) громоздки [7–9], и их трудно использовать для численных расчетов. При наличии на внешней и внутренней поверхностях тепловой изоляции барьерных слоев пространственные распределения концентрации диффундирующих газов в ней близки к однородным [5, 10], и изменение концентрации со временем описывается простым уравнением, вывод которого приводится ниже (о решении задач теплопроводности для систем с пренебрежимо малым внутренним термическим сопротивлением см. в [11]).

Уравнение диффузии для изотропной среды имеет вид [12]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \text{ grad} C), \quad (1)$$

где C – концентрация газа, t – время, D – коэффициент диффузии. Уравнение (1) справедливо для материалов, в которых химические реакции уже закончились и образования и/или диссоциации рассматриваемого газа в них не происходит. В противном случае правая

часть этого уравнения должна содержать функцию источников газа.

Полагая, что вдали от торцов длинной неограниченной теплоизолированной трубы с внутренним и внешним барьерными слоями распределение концентрации газа в теплоизоляционном слое близко к однородному и диффузия газа происходит лишь в радиальном направлении, после интегрирования уравнения (1) по объему теплоизоляционного слоя, заключенного в отрезке единичной длины, получаем

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{S_e}{V_f} \left(D_f \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_e} - \frac{S_i}{V_f} \left(D_f \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_i} \quad \left(\frac{S_{i,e}}{V_f} = \frac{2R_{i,e}}{R_e^2 - R_i^2} \right). \quad (2)$$

Здесь \bar{C} , D_f – соответственно, усредненная по объему концентрация и эффективный коэффициент диффузии газа в материале теплоизоляции, V_f , S_i , S_e – ее объем и площади внутренней и внешней поверхности в рассматриваемом отрезке, R_i и R_e – внутренний и внешний радиусы теплоизоляционного слоя. Если диффузия газа определяется барьерными слоями и его концентрация мало отличается от средней величины ($|C - \bar{C}| \ll \bar{C}$), то, пренебрегая влиянием напорной трубы и защитной оболочки, для тонких барьерных слоев имеем

$$\left(D_f \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_i} = D_i \frac{\bar{C} - C_i}{e_i}, \quad \left(D_f \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_e} = -D_e \frac{\bar{C} - C_e}{e_e} \quad (e_i \ll R_i, e_e \ll R_e), \quad (3)$$

где D_i , D_e – коэффициенты диффузии газа сквозь материалы внутреннего и внешнего барьерного слоя, e_i , e_e – их толщины, C_i , C_e – концентрации газа внутри напорной трубы и окружающем защитную оболочку воздухе. Подстановка уравнений (3) в уравнение (2) дает

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = - \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_e} \right) \bar{C} + \frac{C_i}{\tau_i} + \frac{C_e}{\tau_e} \quad \left(\tau_{i,e} = \frac{V_f e_{i,e}}{S_{i,e} D_{i,e}} \right), \quad (4)$$

При не зависящих от времени величинах $C_{i,e}$ и $D_{i,e}$ решение дифференциального уравнения (4), удовлетворяющее начальному условию $\bar{C}(0) = C_0$, удобно записать в виде

$$\bar{C} = (C_0 - C_s) e^{-\frac{t}{\tau}} + C_s \quad \left(\tau = \frac{\tau_i \tau_e}{\tau_i + \tau_e}, C_s = \frac{\tau_i C_e + \tau_e C_i}{\tau_i + \tau_e} \right), \quad (5)$$

где τ – характерное время изменения концентрации, C_s – стационарная концентрация (предельная величина

\bar{C} при $t \rightarrow \infty$, на практике при $t \gg \tau$). При $C_0 = C_s$ концентрация газа в теплоизоляционном слое остается постоянной ($\bar{C} = C_0 = const$), так как в этом случае при $C_i \neq C_e$ приток газа в ППУ через один барьерный слой равен его оттоку через другой. Уравнение (5) позволяет рассчитать изменение во времени величины средней концентрации газов в заключенном между двух барьерных слоев теплоизоляционном слое из водовспененного ППУ для различных представляющих практический интерес случаев. Например, для находящейся на воздухе трубы без теплоносителя имеем $C_i = C_e = C_s$ (массовые содержания основных газов в сухом атмосферном воздухе в среднем составляют $N_2 - 75,51\%$, $O_2 - 23,14\%$, $Ar - 1,29\%$, $CO_2 - 0,05\%$ [13]). Определив вначале из уравнения (5) концентрацию рассматриваемого газа в ППУ по истечении заданного времени хранения трубы на складе, можно затем использовать ее в качестве начального значения при расчете изменения концентрации газа в процессе эксплуатации трубопровода.

Коэффициенты диффузии материалов барьерных слоев могут изменяться со временем вследствие старения материалов, воздействия на них влаги и/или изменения температуры. Если такие изменения в обоих слоях в процессе диффузии газа сквозь них описываются одной и той же функцией времени ($D_{i,e} = D_{i_0,e_0} F(t)$, где D_{i_0}, D_{e_0} – постоянные), то из уравнения (4) следует, что решение (5) остается в силе, если в выражениях для $\tau_{i,e}$ заменить $D_{i,e}$ на соответствующие усредненные по времени величины. При $C_i = C_e$ такая замена в решении (5) справедлива и в случае, когда изменения величины коэффициентов диффузии описываются различными функциями времени ($D_{i,e} = D_{i,e}(t)$). Решение дифференциального уравнения (4) в квадратурах может быть записано для общего случая, когда коэффициенты диффузии материалов барьерных слоев и концентрации газов внутри и вне трубы зависят от времени ($D_{i,e} = D_{i,e}(t), C_{i,e} = C_{i,e}(t)$).

Влиянием напорной трубы и защитной оболочки на процесс радиальной диффузии газа в полимерных трубах с заключенной между барьерными слоями тепловой изоляцией можно пренебречь при выполнении следующих условий:

$$\frac{e_p}{D_p} \ll \frac{e_l}{D_l}, \quad \frac{e_c}{D_c} \ll \frac{e_e}{D_e} \quad (e_p \ll R_l, e_c \ll R_e). \quad (6)$$

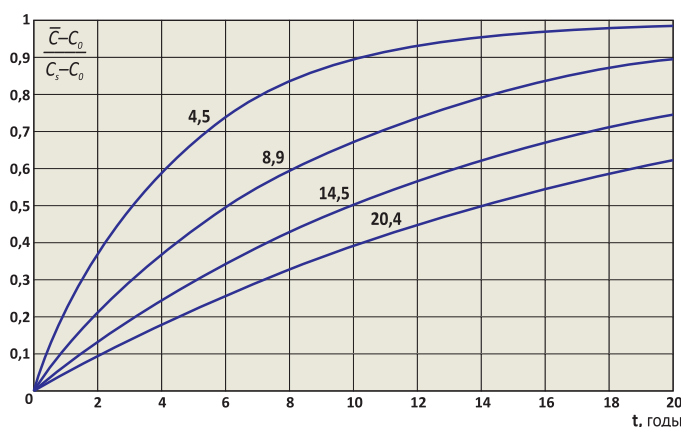
Здесь e_p, e_c – толщины, соответственно, стенки напорной трубы и защитной оболочки (обычно $e_{i,e} \ll e_{p,c}$), D_p, D_c – их коэффициенты диффузии. При этом пространственное распределение газа в слое ППУ близко к однородному, если выполняется условие

$$\frac{e_f}{D_f} \ll \frac{e_{i,e}}{D_{i,e}}$$

где e_f – толщина слоя тепловой изоляции. В таких трубах изменение во времени величины усредненной по

объему теплоизоляционного слоя концентрации газа описывается уравнением (5), а перепады концентрации на толщине напорной трубы ΔC_p и оболочки ΔC_c малы и равны $\Delta C_{p,c} = |\bar{C} - C_{i,e}| e_{p,c} D_{i,e} / (e_{i,e} D_{p,c})$.

В качестве примера рассмотрим расчет величины характерного времени изменения концентрации кислорода в ППУ для хранящихся на складе труб с относительно высоким значением коэффициента диффузии через барьерные слои $D_i = D_e = 7 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ и толщинами барьерных слоев $e_i = 0,1 \text{ мм}$ и $e_e = 0,01 \text{ мм}$. Тогда, например, для типоразмеров труб 32/63, 75/125, 140/225, 160/270 (значения отношений $V_f/S_i = 19, 32, 50, 82 \text{ мм}$, $V_f/S_e = 10, 20, 32$ и 45 мм соответственно) получаем $\tau \approx \tau_e = 4,5, 8,9, 14,5$ и $20,4 \text{ г}$. ($\tau_i \gg \tau_e$). Графики изменения величины нормированной концентрации со временем $(\bar{C} - C_0)/(C_s - C_0) \approx 1 - \exp(-t/\tau_e)$ (здесь $C_s = C_i = C_e$ и $C_0 < C_s$) для этих значений τ_e представлены на рисунке.



Увеличение величины нормированной концентрации кислорода в ППУ со временем для труб типоразмеров 32/63, 75/125, 140/225, 160/270 с барьерными слоями различной толщины $e_i = 0,1 \text{ мм}$, $e_e = 0,01 \text{ мм}$ и одинаковыми коэффициентами диффузии $D_i = D_e = 7 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ (значения $\tau \approx \tau_e = 4,5, 8,9, 14,5$ и $20,4 \text{ г}$ соответствуют значениям отношений $V_f/S_e = 10, 20, 32$ и 45 мм).

Видно, что в рассмотренном случае относительно высокой проницаемости барьерных слоев и тонком внешнем слое для труб с малым отношением V_f/S_e характерное время увеличения концентрации кислорода в ППУ не велико, и при их хранении в течение нескольких лет произойдет значительное увеличение концентрации (время увеличения нормированной величины до половины максимальной составляет $t = 0,69$). Для сохранения исходной концентрации, очевидно, нужно увеличивать толщину внешнего барьерного слоя для таких труб и/или использовать барьерные пленки с более низким коэффициентом кислородопроницаемости. Увеличение толщины внешнего барьерного слоя до толщины внутреннего $e_i = e_e = 0,1 \text{ мм}$ для трубы

с $V_f/S_i = 19$ мм, $V_f/S_e = 10$ мм дает $\tau_e = 45,3$ г. и, с учетом того, что для нее $\tau_i = 86,1$ г., получаем $\tau = 29,7$ г. Использованное выше значение коэффициента диффузии примерно соответствует газобарьерным пленкам EVAL™ марки G (48% этилена) при 20°C и относительной влажности 65%, обладающим наиболее высокой кислородопроницаемостью из представленных в [14] марок. Для пленки марки L (27% этилена) кислородопроницаемость при тех же условиях более чем в 15 раз ниже, и соответствующее значение τ_e для этой же трубы в рассмотренном ранее примере ($e_i = 0,1$ мм, $e_e = 0,01$ мм) превышает 68 лет.

Решение (5) справедливо и для более общего случая, когда условия (6) не выполняются и необходимо учитывать вклады напорной трубы и защитной оболочки, если в этом решении заменить τ_i и τ_e , соответственно, на $\tau_i + \tau_p$ и $\tau_e + \tau_c$, где $\tau_{p,c} \approx V_f e_{p,c} / (S_{i,e} D_{p,c})$ (предполагается, что $e_i \ll e_p \ll R_p$, $e_e \ll e_c \ll R_e$). Величины перепадов концентрации газа на этих слоях равны $\Delta C_{p,c} = |\bar{C} - C_{i,e}| / (1 + \tau_{i,e} / \tau_{p,c})$ (влияние адгезионных слоев на процесс диффузии в армированных полимерных трубах можно учесть аналогичным образом). В квазистационарном режиме при $\bar{C} \approx C_s$ для перепада концентрации на стенке напорной трубы имеем $\Delta C_p \approx |C_e - C_i| \tau_p / (\tau_i + \tau_p + \tau_e + \tau_c)$. Из этого уравнения видно, что при малой концентрации кислорода внутри напорной трубы ($C_i \ll C_e$) и $\tau_{i,e} \gg \tau_{p,c}$ максимальная концентрация на ее внешней поверхности $\Delta C_p \approx C_e \tau_p / (\tau_i + \tau_e)$ гораздо меньше концентрации на внешней поверхности защитной оболочки. Для теплоизолированных металлических труб с внешним барьерным слоем, очевидно, имеем $\tau = \tau_e$, $C_s = C_e$ ($\tau_p \rightarrow \infty$ при $D_p \rightarrow 0$), и решение (5) в этом случае совпадает с решением для парциального давления газа из [10].

Предложенный способ расчета концентрации газов в пенополиуретановой теплоизоляции полимерных труб с барьерными слоями может быть использован для определения их срока хранения и, при известных начальных и граничных условиях, для вычисления концентраций при эксплуатации трубопроводов.

Литература

1. Larsen C.T., Togeskov P., Leuteritz A. Extending the Service Life of Pre-Insulated Pipes – Analyses of Diffusion Rates Through PE and Impact on Ageing. EuroHeat & Power Int., 6, 11, 2009.
2. Persson C., Reidhav C., Jarfelt U., Ramnäs O. Insulating Performance of Flexible District Heating Pipes. 10-th Int. Symp. on District Heating and Cooling, 2006.
3. Krecielewska E., Menard D. Thermal Conductivity Coefficient of PUR Insulation Material from Pre-Insulated Pipes after Real Operation on District Heating Networks and After Artificial Ageing Process in Heat Chamber, 14-th Int. Symp. on District Heating and Cooling, 2014.
4. Brodt K.H., Brood R.R.H., Bart G.C.J. Permeation of Gas Barrier Layers, J. Thermal Insul. and Bldg. Envs., 19, 1995.



5. Иванов В., Карпунин О., Иванов А., Ермилова А. Особенности диффузии кислорода в многослойной полимерной трубе. – Полимерные трубы, №1, 2015.

6. Patent EP 0634602 A1, Thermally insulated pipe, 1995.
7. Lu X., Terlova P., Viljanen M. An efficient analytical solution to transient heat conduction in a one-dimensional hollow composite cylinder, J. Phys. A: Math. Gen., 38, 2005.
8. Monde M., Arima H., Liu W., Mitutake Y., Hammad J.A. An analytical solution for two-dimensional inverse heat conduction problems using Laplace transform, Int. J. Heat Mass Transfer, 46, 12, 2003.
9. Туголуков Е.Н. Решение задач теплопроводности методом конечных интегральных преобразований при автоматизированном проектировании технологического оборудования химической промышленности, Тамбов: ТГПУ, 2006.
10. Svanström M., Ramnäs O., Olssen M., Jarfelt U. Mass Transfer of Carbon Dioxide through the Polyethylene Casing of District Heating Pipes, J. Building Phys., 21, 1997.
11. Крейт Ф., Блэк У. Основы теплопередачи, М.: Мир, 1983.
12. Crank J. The Mathematics of Diffusion, Oxford: Clarendon Press, 1975.
13. Заозерский Н.Н., Котляров Р.В., Платонов Ф.П. и др. Неорганическая химия, М.: Высшая школа, 1965.
14. EVAL™ – Технический буклет, Kuraray.