

NGHIÊN CỨU NHIỆT ĐỘNG HỌC VÀ ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH ĂN MÒN HYDRO Ở NHIỆT ĐỘ CAO VỚI THÉP ĐƯỜNG ỐNG TRONG NHÀ MÁY SẢN XUẤT AXIT H_2SO_4

RESEARCH DYNAMIC THERMAL AND DYNAMIC TO HYDRO
CORROSION PROCESS AT HIGH TEMPERATURE WITH PIPES STEEL IN
 H_2SO_4 ACID FACTORY

Nguyễn Anh Xuân

Đại học Hàng Hải Việt Nam

nguyenanhxuan@vimaru.edu.vn

Tóm tắt: Bài báo giới thiệu về hiện tượng ăn mòn Hydro với thép khi ở trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao đặc biệt là các hệ thống đường ống trong các nhà máy sản xuất hóa chất. Trên cơ sở phân tích nhiệt động học các phản ứng xảy ra giữa Hydro và lớp bề mặt thép đã xác định được điều kiện, chiều hướng xảy ra sự ăn mòn Hydro theo ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất làm việc của đường ống. Để tạo khả năng ứng dụng thực tế, bài báo đã giới thiệu phương pháp xây dựng mô hình toán học theo quy luật động học phát triển quá trình ăn mòn Hydro đường ống thép ở nhiệt độ và áp suất cao. Các mô hình toán học được xây dựng khi kết hợp cùng các điều kiện biên được xác định theo thực tế sản xuất sẽ cho phép tính toán khá chính xác tuổi thọ của hệ thống đường ống hoặc sự hao mòn do quá trình ăn mòn theo thời gian. Từ mô hình tính toán, bài báo đã xác định được dạng ăn mòn xảy ra ở các nhiệt độ khác nhau. Nếu như nhiệt độ trên $200^\circ C$ thì ăn mòn Hydro có thể bỏ qua. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ trên $300^\circ C$ thì quá trình ăn mòn Hydro là ảnh hưởng rõ rệt. Mô hình cũng chỉ ra sự phụ thuộc của ăn mòn Hydro vào nhiệt độ và áp suất.

Từ khóa: Ăn mòn hydro; áp suất, nhiệt động học, động học.

Chỉ số phân loại: 2.3

Abstract: The article introduces the phenomenon of Hydro corrosion with steel when in the conditions of high temperature and pressure, especially piping systems in chemical factories. Based on the thermodynamic analysis, the reactions between Hydro and the steel surface layer have identified the conditions and trends of Hydro corrosion due to the influence of the temperature and working pressure of the pipeline. To creating practical applicability, the paper introduced the method of building mathematical models according to kinetic rules to develop the Hydro steel pipe corrosion process at high temperature and pressure. Mathematical models built in combination with boundary conditions determined according to production reality will allow a fairly accurate calculation of the life of the piping system or the erosion due to corrosion over time. If the temperature is above $200^\circ C$, hydrogen corrosion can be ignored. However, if the temperature is above $300^\circ C$, hydrogen corrosion will significantly be affected. The model also shows the dependence of hydrogen corrosion on temperature and pressure.

Keywords: Hydrogen corrosion; pressure, thermodynamics, kinetics.

Classification number: 2.3

1. Giới thiệu

Ăn mòn Hydro ở nhiệt độ cao với thép là dạng ăn mòn khá phổ biến, đặc biệt là trong các hệ thống đường ống ở nhà máy sản xuất axit H_2SO_4 . Thông thường chúng ta chỉ quan tâm đến tính chịu nhiệt (chống ăn mòn hóa học) cho các hệ thống này. Tuy nhiên khi có sự tương tác giữa Cacbon trong thép và Hydro trong môi trường sẽ dẫn đến tạo một lớp sản phẩm ăn mòn là vùng thoát Cacbon của thép mà chưa cần tạo màng ôxit. Do vậy việc xác định điều kiện nhiệt động học và quy luật động học của quá trình này sẽ cho

phép tính toán chính xác hơn vùng bị ăn mòn và là cơ sở xác định độ tin cậy của hệ thống.

Thực tế các nghiên cứu hiện nay về ăn mòn hóa học chủ yếu thiên về ăn mòn Oxy là sự tạo màng ôxit ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, các hệ thống đường ống trong nhà máy hóa chất luôn xuất hiện Hydro ở trạng thái nhiệt độ và áp lực cao. Khi đó ăn mòn Hydro xảy ra rất mãnh liệt và là yêu cầu bắt buộc phải tính đến. Nhiệt động học và động học quá trình ăn mòn này hiện nay hầu như chưa thấy công bố trong nước, do vậy tác giả đã đi vào xây dựng quy luật động học phát triển màng

ăn mòn khi chịu ăn mòn Hydro với nhiệt độ và áp suất cao.

2. Phân tích nhiệt động học quá trình ăn mòn Hydro với thép

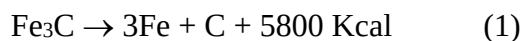
Trong thực tế các loại thép sử dụng chế tạo đường ống tại nhà máy sản xuất axit H_2SO_4 có mấy nhóm sau:

- Nhóm thép kết cấu hợp kim phân nhóm thấm Cacbon điển hình là 20Cr, 20CrNi, 12MoCr, với kết cấu yêu cầu tuổi thọ thấp có thể dùng thép C20. Còn khi yêu cầu nâng cao độ bền, độ cứng chống mài mòn thì có thể dùng thép 30CrMoAl. Nhóm này có nhiệt độ làm việc nhỏ hơn $500^{\circ}C$;

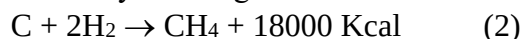
- Khi nhiệt độ làm việc tới nhiệt độ $(700 \div 750)^{\circ}C$ thì dùng các loại thép không gỉ Mactenxit 10Cr13 hoặc 20Cr13;

- Khi nhiệt độ làm việc lên tới lớn hơn $800^{\circ}C$ thì thép được sử dụng là loại Austenit. Thông thường dùng mác 10Cr18Ni10Ti, có bổ xung Ti để tăng tính chịu nhiệt.

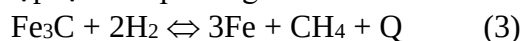
Nhìn chung các loại thép này đều đáp ứng tốt việc chống ôxi hóa ở nhiệt độ cao (ăn mòn hóa học) do vậy nếu môi trường làm việc đảm bảo khô thì vật liệu đảm bảo yêu cầu. Tuy nhiên trong các hệ thống đường ống ở nhà máy sản xuất axit H_2SO_4 môi trường chứa hơi nước và một số khí có Hydro luôn tồn tại. Điều này dẫn đến trong môi trường làm việc của hệ thống luôn tồn tại H_2 và xảy ra hiện tượng ăn mòn Hydro. Thông thường thì Cacbon và các nguyên tố hợp kim khi ở nhiệt độ thấp $< (200 \div 300)^{\circ}C$ ít tương tác với Hydro. Nhưng khi nhiệt độ $> 300^{\circ}C$ với áp lực của H_2 (P_{H_2}) đủ lớn bắt đầu xảy ra phân hóa Xementit:



Khi đó xảy ra tương tác của C với H_2 :



Như vậy sự mất Cacbon trong thép được tổng hợp lại theo phương trình:

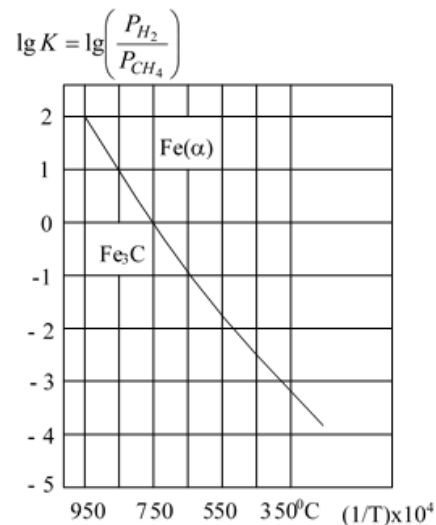


Chiều phản ứng thuận nghịch (3) phụ thuộc vào tỉ số:

$$K = \frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = P \frac{x^2}{1-x} \quad (4)$$

Ở đây P_{H_2} và P_{CH_4} là áp suất riêng phần của H_2 và CH_4 ; x là tỉ lệ H_2 trong hỗn hợp khí

$H_2 - CH_4$ [1]. Sự phụ thuộc của hằng số cân bằng phản ứng K được chỉ ra như đồ thị.

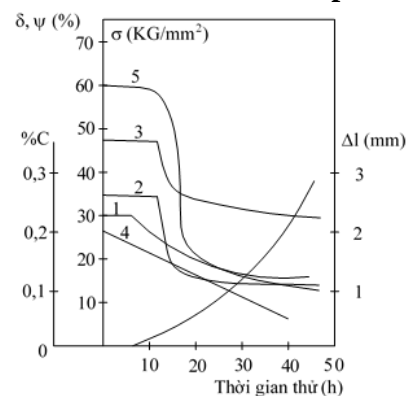


Hình 1. Hằng số cân bằng K theo nhiệt độ.

Nhìn đồ thị ta thấy, khi nhiệt độ tăng lên vùng $Fe(\alpha)$ mở rộng rất mạnh và phản ứng (3) càng dễ xảy ra. Do đó xét về mặt nhiệt động học khi áp lực của Hydro - P_{H_2} đủ lớn thì ở nhiệt độ từ $300^{\circ}C$ trở lên sẽ có hiện tượng ăn mòn Hydro với thép. Nhiệt độ càng cao yêu cầu về áp lực Hydro càng giảm. Vấn đề là quy luật động học phát triển lớp sản phẩm ăn mòn theo thời gian là như thế nào.

3. Quy luật động học quá trình ăn mòn Hydro với thép

3.1. Ảnh hưởng của ăn mòn Hydro đến các chỉ tiêu cơ tính của thép



Hình 2. Ảnh hưởng của ăn mòn Hydro đến cơ tính thép C20.

1. Giới hạn chảy $\sigma_{0,2}$ (KG/mm²);
 2. Độ giãn dài tương đối δ (%);
 3. Giới hạn bền σ_b (KG/mm²);
 4. Hàm lượng Cacbon (%);
 5. Độ thắt tỷ đối ψ (%);
- Δl : Chiều sâu lớp thoát Cacbon.

Các nghiên cứu thực nghiệm với thép C20 đã chỉ ra rằng, chỉ với Hydro trong không khí khi ở nhiệt độ 500°C và áp suất khí là 100 at thì các chỉ tiêu cơ tính của thép giảm nghiêm trọng, thậm chí không đủ khả năng làm việc [1]. Kết quả được chỉ ra trên đồ thị hình 2. Nhìn vào đồ thị ta thấy nếu ở điều kiện không khí thông thường, nhiệt độ 500°C và áp suất 100 at chỉ sau 12 giờ là thép C20 mất khả năng làm việc. Và có thể nói rằng chu kỳ làm việc của thép C20 trong không khí ở 500°C và áp suất 100 at là chỉ 12 giờ. Như vậy thời gian dẫn đến mất khả năng làm việc của thép sẽ tỉ lệ nghịch với độ lớn của nhiệt độ tuyệt đối, do đó ta có quan hệ:

$$\lg r_0 = B(1/T) \quad (5)$$

Trong đó: r_0 : Chu kỳ làm việc của thép khi chịu ăn mòn Hydro ở nhiệt độ cao; B : Hệ số thực nghiệm. Nhờ các kết quả thực nghiệm đã thiết lập được các công thức tính r_0 cho một số loại thép cơ bản như sau:

Thép C35:

$$r_0 = \frac{e^{13330/T}}{P^{3/2} \cdot C} (h) \quad (6)$$

Với:

C : Hằng số ($\lg C = 3,4$) nhiệt độ (400 ÷ 500)°C và $P = (100 \div 500)$ at; e : Cơ số logarit tự nhiên; T : Nhiệt độ tuyệt đối (°K).

Thép C20:

$$r_0 = \frac{795 \cdot 10^{-6} \cdot e^{(13500/T) - 1,73}}{P} (h) \quad (7)$$

Đối với thép 30CrMoAl ta có:

$$r_0 = \frac{613 \cdot e^{(11800/T) - 3,08}}{P} (h) \quad (8)$$

Mô hình chung để tính r_0 có dạng:

$$r_0 = \frac{A \cdot \exp(C_1)}{P} (h) \quad (9)$$

Với: C_1 là hằng số có dạng $C_1 = B(1/T)$.

Như vậy, tùy vào loại thép ta sẽ có công thức phù hợp để tính được thời gian làm việc của thép với nhiệt độ và áp suất cụ thể. Vấn đề tiếp theo cần phải xác định là chiều dày Δl của lớp thoát Cacbon (sản phẩm của ăn mòn Hydro) tuân theo quy luật nào. Ta có tỉ số:

$$\frac{\Delta l}{l\sqrt{r}} = K \quad (10)$$

Với: l : Chiều dày vật liệu (mm); r : Thời gian làm việc (h). Theo các nghiên cứu ta có [1], [2], [3]:

$$K = a_1 \cdot P^{n_1} \quad (11)$$

a_1, n_1 : Các hệ số hoạt tính trong điều kiện thực nghiệm và mức thép cụ thể. Theo lý thuyết nhiệt động ta lại có:

$$K = K_0 \cdot l^{\frac{E}{RT}} \quad (12)$$

E : Năng lượng kích hoạt tùy theo thép, với thép C20 thì $E = 7200$ Kcal/nguyên tử gam; R : Hằng số khí lý tưởng. Từ đó ta có mô hình toán học tính chiều sâu lớp thoát Cacbon (sản phẩm ăn mòn Hydro) như sau:

$$\Delta l = A \cdot l^{\frac{E}{RT}} \cdot r^a \cdot P^n \cdot l^m \cdot R_2^M \quad (13)$$

Trong đó: Δl : Chiều dày lớp mất Cacbon trên bề mặt thép (mm); T : Nhiệt độ tuyệt đối (°K); r : Thời gian làm việc (h); R : Hằng số khí lý tưởng (1,987 Kcal/nguyên tử gam); P : Áp lực khí (at); l : Chiều dài ống (mm); R_2 : Bán kính trong của ống (mm); E : Năng lượng hoạt tính của quá trình thoát Cacbon từ thép, với thép C20 thì $E = 7200$ Kcal/nguyên tử gam; a, n, m, M : Các chỉ số mũ ảnh hưởng, với thép C20 ta có $a = 0,5$; $n = 1,12$; $m = 0,71$; $M = 0,58$. Khi đó ta có:

$$A = A_0 (r_0^{-a} \cdot P_0^{-n} \cdot l_0^{-m+1} \cdot R_{2(0)}^{-M}) \quad (14)$$

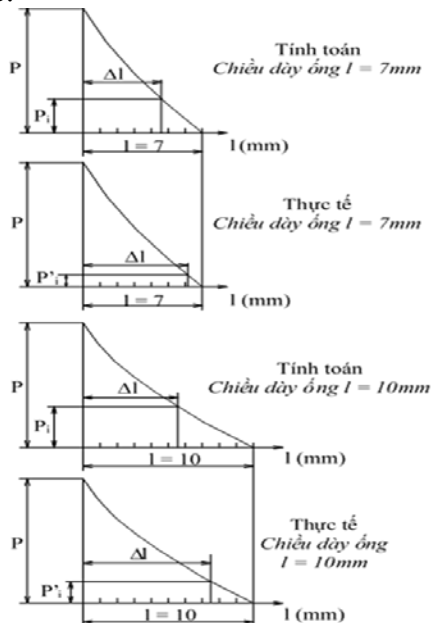
$r_0, P_0, l_0, R_{2(0)}$: Giá trị đo được của r, P, l, R_2 tại thời điểm tính;

Khi $r_0 = 1h, P_0 = 1$ at, $l_0 = 1$ mm, $R_{2(0)} = 1$ mm ta có $A = A_0 = 0,0076$ với thép C20. Công thức (13) áp dụng hiệu quả trong khoảng áp lực khí từ (50 ÷ 800) at và nhiệt độ từ (350 ÷ 600)°C. Đây là điều kiện làm việc phù hợp của hệ thống đường ống trong các nhà máy sản xuất hóa chất, đặc biệt là sản xuất axit H₂SO₄.

3.2. Ảnh hưởng của trạng thái ứng suất lên động học quá trình ăn mòn Hydro đối với thép

Các hệ thống đường ống khi làm việc sau gia công luôn đã tồn tại nội ứng suất và có trạng thái ứng suất khá phức tạp. Mặt khác, do trường nhiệt độ và áp suất phân bố không đồng đều nên sự giãn nở nhiệt sai khác, ứng suất cục bộ sai khác lại càng tạo ra trạng thái ứng suất phức tạp hơn và do đó có

tác động mạnh hơn tới động học hình thành lớp thoát Cacbon ở mặt trong của ống khi làm việc. Để xác định điều này, các nghiên cứu thực nghiệm trên cơ sở mẫu thí nghiệm như sau: Mẫu ống thép được sản xuất hàng loạt từ thép C20 (là loại thép có chất lượng thấp nhất được sử dụng). Nhiệt độ thí nghiệm 525°C và áp suất của Hydro là $(50 \div 800)$ at, các điều kiện này tương đồng với điều kiện làm việc thực tế. Sau các thời gian làm việc khác nhau với việc thay đổi áp suất tạo ra các trạng thái ứng suất khác nhau. Tiến hành đo chiều dày lớp thoát Cacbon (Δl) thực tế, đối chiếu với kết quả tính toán để tiến hành hiệu chỉnh. Kết quả thu được mô tả trên đồ thị hình 3.



Hình 3. Đồ thị so sánh chiều dày lớp thoát Cacbon giữa tính toán và thực tế khi có ảnh hưởng của trạng thái ứng suất.

P_i là áp suất riêng phần trên ranh giới vùng thoát Cacbon và kim loại cơ sở. Khi có nội ứng suất thực tế, giá trị P_i giảm so với tính toán và do đó Δl tăng lên. Do đó để tính toán chiều dày lớp thoát Cacbon khi chịu ăn mòn Hydro ta cần bổ sung thêm ảnh hưởng của trạng thái ứng suất, tức là:

$$\Delta l = \Delta l_{\text{tính}} + \Delta l_{\text{ứng suất}} \quad (15)$$

Với Δl tính theo công thức (13) và:

$$\Delta l_{\sigma} = K_{\sigma} \sigma \quad (16)$$

K_{σ} : Hệ số thực nghiệm; σ : Giá trị ứng suất phát sinh trong vật liệu. Với việc bổ sung này thì các kết quả tính toán sẽ trở nên chính xác hơn trong điều kiện thực tế.

4. Kết luận

Thép đường ống trong nhà máy sản xuất axit H_2SO_4 khi làm việc trong điều kiện chống ăn mòn hóa học là đảm bảo. Nhưng do nhiệt độ cao, áp suất cao và luôn có Hydro nên yêu cầu tính toán ăn mòn Hydro là bắt buộc. Khi nhiệt độ làm việc nhỏ ($< 2000^{\circ}\text{C}$) có thể bỏ qua ảnh hưởng của ăn mòn Hydro, nhưng khi nhiệt độ tăng lên ($> 3000^{\circ}\text{C}$) ăn mòn Hydro xảy ra rất mãnh liệt và ảnh hưởng nghiêm trọng đến tuổi thọ của sản phẩm. Quá trình ăn mòn Hydro phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ và áp suất, đặc biệt là áp suất riêng phần của Hydro. Do đó cần có các giải pháp triệt để khử Hydro trong môi trường làm việc của thép. Mô hình tính toán động học tuổi thọ và chiều dày lớp sản phẩm ăn mòn là rất cụ thể và tường minh, với mỗi loại thép ta có thể tính toán nhanh chóng thời gian khai thác hiệu quả với điều kiện nhiệt độ, áp suất và nồng độ Hydro cụ thể.

Tài liệu tham khảo

- [1] **I.I. Archakov**, Ăn mòn thép trong pha khí (Bản tiếng Nga), Tạp chí ăn mòn tập 4, Viện hàn lâm Liên bang Nga;
- [2] **G.V. Karpenko**, Ảnh hưởng của Hydro lên tính chất của thép (Bản tiếng Nga), Nhà xuất bản Luyện kim Matxcova;
- [3] **B.A. Kolachev**, Sự dòn Hydro của thép (Bản tiếng Nga), Nhà xuất bản Luyện kim Matxcova;
- [4] **Nguyễn Văn Tuế**, Ăn mòn và bảo vệ kim loại, Nhà xuất bản giáo dục;
- [5] **Trương Ngọc Liên**, Ăn mòn và bảo vệ kim loại, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật;
- [6] **G.T. Burstein and S.P. Mattin**, The Nucleation and Early Stages of Growth of Corrosion Pits, Critical Factors in Localized Corrosion II, Vol PV 95-15;
- [7] **P.M. Natishan, R.J. Kelly, G.S. Frankel, and R.C. Newman, Ed.**, The Electrochemical Society, 1995, p 1;
- [8] **K.P. Wong and R.C. Alkire**, J. Electrochem. Soc., Vol 137, 1990, p 3010;
- [9] *Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*, G 61-86, Annual Book of ASTM Standards, ASTM;
- [10] **M. Yasuda, F. Weinberg, and D. Tromans**, J. Electrochem. Soc., Vol 137, 1990, p 3708.

Ngày nhận bài: 24/4/2020

Ngày chuyển phản biện: 29/4/2020

Ngày hoàn thành sửa bài: 22/5/2020

Ngày chấp nhận đăng: 29/5/2020