TRANSPORT THROUGH CARBON STEEL OF HYDROGEN PRODUCED BY FLOW-ACCELERATED CORROSION

สำนักงานวิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Prisana Homhuandee

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2008

512015

Thesis Title:	Transport Through Carbon Steel of Hydrogen Produced by Flow-Accelerated Corrosion
By:	Prisana Homhuandee
Program:	*Petroleum Technology*
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
	Prof. Frank R. Steward
	Mr. Andy Justason

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet .... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Frank R Steward

(Prof. Frank R. Steward)

....

(Mr. Andy Justason)

....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

....

(Dr. Boonrod Sajjakulnukit)

ABSTRACT

4973006063: Petroleum Technology Program

Prisana Homhuandee: Transport Through Carbon Steel of Hydrogen Produced by Flow-Accelerated Corrosion

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Frank R. Steward, and Andy Justason, 105 pp.

Keywords: Hydrogen Probe/ Flow-Accelerated Corrosion/ Oxide Films/ Corrosion Monitoring/ Hydrogen Evolution

Atomic hydrogen is produced as a by-product when a ferrous metal surface is exposed to water at a high temperature at a rate corresponding to the rate of corrosion. In de-aerated conditions, the hydrogen atoms permeate through the steel and combine into pairs to form molecular hydrogen at the opposite surface. Because of rapid diffusion of hydrogen through ferrite steels at the temperature of interest, the total rate of hydrogen emission from the steel is a measurement of the instantaneous corrosion rate. The Hydrogen Effusion Probe (HEP) has been developed for an on-line monitor of Flow Accelerated Corrosion (FAC) by measuring the generated through-wall hydrogen. This study was carried out to investigate the transport of hydrogen through steel to obtain a fundamental understanding of the through-wall hydrogen behaviour. HEPs have been installed on a feeder pipe in the Point Lepreau Generating Station (PLGS), on a boiler wall in the Coleson Cove Generating Station (CC), and in a test loop at the Centre Nuclear Energy Research (CNER) laboratory. Data from PLGS, CC and the experiments indicate that the HEP is sensitive and responsive to changes in FAC rate, and can provide an on-line monitor of FAC.

บทคัดย่อ

ปริศนา หอมหวลดี : ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์ การแพร่ของไฮโดรเจนที่เกิดจากการกัดกร่อนแบบเร่งด้วยความเร็วของของไหลผ่านเหล็กคาร์บอน (Transport Through Carbon Steel of Hydrogen Produced by Flow-Accelerated Corrosion) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ศ.ดร. แฟร้งค์ อาร์ สจ๊วต และ แอนดี้ จัสเตซัน, 105 หน้า

ไฮโดรเจนอะตอมเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นเมื่อพื้นผิวของเหล็กสัมผัสกับน้ำที่อุณหภูมิสูงซึ่งอัตราการเกิดของไฮโดรเจนอะตอมจะสัมพันธ์กับอัตราการกัดกร่อนของเหล็ก ในสภาวะที่ปราศจากออกซิเจน ไฮโดรเจนอะตอมที่เกิดขึ้นจะแพร่ผ่านเหล็กแล้วจึงรวมตัวกันเป็นไฮโดรเจนโมเลกุลที่บริเวณพื้นผิวอีกด้านหนึ่ง เนื่องจากไฮโดรเจนอะตอมสามารถแพร่ผ่านเหล็กได้อย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิที่พิจารณา ดังนั้นการวัดอัตราการแพร่รวมของไฮโดรเจนเปรียบเสมือนการวัดอัตราการกัดกร่อนในขณะนั้น เครื่องมือวัดการแพร่ผ่านของไฮโดรเจน (Hydrogen Effusion Probe, HEP) ได้รับการพัฒนาขึ้นเพื่อใช้สำหรับตรวจวัดการกัดกร่อนแบบเร่งด้วยความเร็วของของไหล (Flow Accelerated Corrosion, FAC) โดยตรง โดยการวัดปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นภายในและแพร่ผ่านออกมาจากผนังของโลหะ งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาหลักการพื้นฐานของพฤติกรรมการแพร่ของไฮโดรเจนผ่านโลหะ โดยได้นำเครื่องมือวัดการแพร่ผ่านของไฮโดรเจนไปติดตั้งที่ท่อแลกเปลี่ยนความร้อนในโรงผลิตไฟฟ้า พอยท์ ลาโพร (Point Lepreau Generating Station) ตรงผนังท่อน้ำร้อนในโรงผลิตไฟฟ้า โคลสัน โคว์ฟ (Coleson Cove Generating Station) และกับท่อในระบบจำลองของศูนย์วิจัยพลังงานปรมาณู (Centre for Nuclear Energy Research) ประเทศแคนาดา ข้อมูลที่ได้จากโรงผลิตไฟฟ้าทั้งสองและจากการทดลองพบว่าเครื่องมือวัดการแพร่ผ่านของไฮโดรเจนมีความไวและตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงของอัตราการกัดกร่อนแบบความเร่งด้วยความเร็วของของไหล และใช้เป็นเครื่องตรวจวัดการกัดกร่อนแบบดังกล่าวได้โดยตรง

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University.

I would like to express my deep gratitude to my advisor, Prof. Frank R. Steward and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon who gave me an opportunity to carry out my research at University of New Brunswick, Canada. It was such a priceless experience for me. I would like to thank them for their knowledge and advice as well.

The intensive suggestions, valuable guidance, and vital help throughout this research work of Prof. Frank R. Steward, Mr. Andy Justason, and Prof. Derek H. Lister will not be forgotten. I would not achieve this project without their assistance.

Big thank goes to Mr. Bob Crawford and Mr. Andrew Feicht for letting me learn many things from your experience, and for making my work here a lot easier otherwise my project would not be completed.

I would like to thank all staff of the Centre for Nuclear Energy Research (CNER) especially the chemical research group for providing the laboratory facilities, and all data from the plants with enormous support and expertise.

Much happiness came from my incredible friends in Fredericton, Canada, I would like to thank them for always standing beside me, making me feel like home, and cheering me up.

Many thanks are due to my friends in Thailand for a warm support and giving me the valuable encouragement.

Last but not least, I would like to express my sincere appreciation to my parents for always believe in me. Your unconditional love and devotion help me get through all troubles. Without you, I am nobody at all.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

AECL	Atomic Energy of Canada Limited
ASME	American Standard of Material Engineering
BCC	Body-Centered Cubic
CANDU	Canada Deuterium Uranium
CC	Coleson Cove Generating Station
CNER	Centre for Nuclear Energy Research
COG	CANDU® Owners Group Inc.
FAC	Flow-Accelerated (Assisted) Corrosion
FCC	Fac-Centered Cubic
FOLTM	Feeder On-Line Thickness Monitor
HE	Hydrogen Embrittlement
HEP	Hydrogen Effusion Probe
HIC	Hydrogen-Induced Cracking
HMT	Hydrogen Microprint Technique
NTP	Normal Temperature and Pressure
PLGS	Point Lepreau Generating Station
SEM	Scanning Electron Microscope
STP	Standard Temperature and Pressure

LIST OF SYMBOLS

ϕ	Permeability
ϕ_0	Maximum permeability
Δ	Delta operator or difference operator
∇	Del operator or vector differential operator
ρ_{Fe}	Density of iron
ν_i	Stoichiometric coefficient
α	Thermal expansion coefficient
Π	Total pressure of the system
a	Conversion of days to year
A	Diffusion area
c	Concentration of the diffusing substance
C	Corrosion rate
C_0	Concentration in the membrane
C_1	Concentration on the membrane surface at x=0
C_2	Concentration on the membrane surface at x=l
C_{gas}	Concentration of gas in the solvent
C_p	Constant-pressure specific heat capacity on a mass basis
D	Diffusion coefficient or Diffusivity
D_0	Maximum diffusion coefficient (at infinite temperature)
E_a	Activation energy
E_ϕ	Activation energy of permeability
E_D	Activation energy of diffusivity
E_S	Activation energy of solubility
ΔG^0	Standard Gibb free energy
ΔG^f	Standard Gibb free energy of formation
ΔH^0	Standard heat of reaction
ΔH^f	Standard enthalpy of formation
H_{O_2}	Henry's constant for oxygen in water

J	Diffusion flux or the quantity of substance per area per time
k	Rate constant of chemical reactions
k_0	Pre-exponential factor
K	Equilibrium constant
l	Thickness of substance
L	Length of substance
M_1	Molar mass of the first gas
M_2	Molar mass of the second gas
M_{Fe}	Molar mass of iron
n	Mole
$\frac{\partial n}{\partial t}$	Daily accumulation of hydrogen molecules
p	Partial pressure
P	Pressure
P_∞	Steady-state rates of hydrogen permeation
$p_1^\bullet$	Vapor pressure of the solvent
$\frac{\partial P}{\partial T}$	Rate of pressure increase
pmol	Picomole or one trillionth (10^{-12}) of a mole.
q	Total amount of the gas permeated the membrane
Q	Amount of the gas permeated the membrane per unit area
R	Gas constant
rate1	Rate of effusion of the first gas
rate2	Rate of effusion for the second gas
s	Solubility
S	Solubility constant or concentration per unit of pressure
S_0	Maximum solubility
t	Time
T	Temperature
T_{C1}	Critical temperature of the solvent
T_{eff}	Effective temperature
t_L	Time lag

T_R	Reduced temperature
V	Volume of an HEP
x	Coordinate chosen perpendicular to the reference surface
x_{O2}	Mole fraction of oxygen in oxygen-saturated water
y_{O2}	Mole fraction of oxygen in gas phase