Kopalnia Ropy Naftowej Buk, zawartość H_2S - 16-17 %obj

Dobór materiałów stosowanych w środowiskach zawierających H_2S

mgr inż. Cezary Pokrzywniak
pod kierunkiem dr. hab. inż. Stanisława Nagy, prof. AGH

Większość złóż ropy naftowej w Polsce zawiera w swoim składzie siarkowodór. Jego zawartość kształtuje się od kilku nawet do kilkunastu procent. Siarkowodór jest związkiem chemicznym o właściwościach silnie trujących. Jako stężenie niebezpieczne dla zdrowia przyjmuje się 6 mg/m³, natomiast przy stężeniu powyżej 1 g/m³ może spowodować śmierć w wyniku zaczerpnięcia jednego oddechu. Dodatkowo siarkowodór jako składnik gazu mokrego powoduje ingerencje w strukturę mikrokrystaliczna materiału w miejscach kontaktu powodując jego osłabienie wskutek nietypowych procesów korozyjnych i kruchość co w rezultacie może doprowadzić do katastroficznych następstw w postaci pęknięć materiału rur bądź armatury. Awarie tego typu tworzą zwykle realne zagrożenie dla zdrowia bądź życia obsługi jak również potencjalne skażenie środowiska. Z uwagi na wyżej wymienione zagrożenia, niezbędny jest odpowiedni dobór materiałów odpornych na korozję siarkowodorową wykorzystywanych do budowy czy remontów instalacji technologicznych pracujących w środowisku zawierającym H_2S.

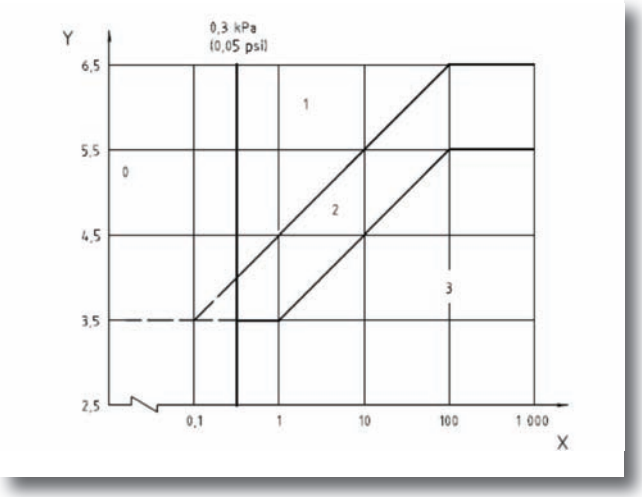
Podstawy normatywne

Podstawowym dokumentem normatywnym stanowiącym wymagania i zalecenia dotyczące kwalifikacji i doboru materiałów stosowanych w środowiskach zawierających H_2S w systemach wydobycia ropy i gazu ziemnego jest norma PN-EN ISO 15156-2: 2008; Przemysł naftowy, petrochemiczny i gazowniczy – Materiały stosowane przy wydobywaniu ropy i gazu w środowisku zawierającym H_2S. Część 2: Stale niestopowe i niskostopowe odporne na pękanie oraz stosowanie żeliw. Określa ona wymagania wynikające z możliwości zagrożenia zdrowia ludzi, bezpieczeństwa publicznego, personelu czy zagrożenia dla środowiska w przypadku awarii instalacji zawierających H_2S. Powyższa norma europejska jest bezpośrednią adaptacją amerykańskiego standardu NACE MR0175: Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H_2S-containing environments in oil and gas production, wydana przez NACE International The Corrosion Society.

Dobór materiałów odpornych na korozję w środowisku zawierającym H_2S

Podczas doboru materiału odpornego na korozję w środowisku zawierającym H_2S należy wziąć pod uwagę następujące czynniki:

- skład chemiczny
- ciśnienie parcjalne H_2S lub równoważną jego ilość rozpuszczoną w wodzie,
- kwasowość pH fazy wodnej,
- zawartość jonów chloru w fazie wodnej,
- obecność tlenu, siarki oraz innych utleniaczy,
- temperaturę ekspozycji,
- odporność materiału na korozję wżerową w środowisku wydobycia,
- wpływ korozji elektrochemicznej,
- całkowite naprężenia rozciągające,
- czas eksploatacji.



Wykres 1. Agresywne działanie środowiska zawierającego SSC.
gdzie:
X – ciśnienie parcjalne H_2S [kPa],
Y – kwasowość pH fazy wodnej,

Powyższe czynniki stanowią podstawowe zagrożenia mogące mieć wpływ na pękanie stopów w środowisku zawierającym H_2S. Na podstawie analizy powyższych czynników zostały określone główne przyczyny pękania stopów, tj.:

- pękanie wywołane naprężeniami siarczkowymi (SSC),
- pękanie w strefie osłabionej (SZC),
- pękanie wodorowe ukierunkowane względem naprężeń (SOHIC),
- pękanie wodorowe (HIC),
- pękanie spowodowane kruchością wodorową (HSC).

Pękanie wywołane naprężeniami siarczkowymi (SSC)

W celu zabezpieczenia instalacji przed zjawiskiem pękania spowodowanego naprężeniami siarczkowymi (SSC) należy określić zakres agresywnego działania środowiska zgodnie z wykresem 1 (zgodnie z ISO 15165-2 pkt 7.2.1.2).

W celu wyznaczenia zakresu agresywnego działania środowiska zawierającego H_2S należy wyznaczyć stosunek relacji ciśnienia parcjalnego H_2S do wskaźnika kwasowości pH fazy wodnej. Wykres ten określa cztery obszary agresywnego działania środowiska zawierającego H_2S:

Obszar 3 SSC oznacza, że w tym środowisku, w którym ciśnienie parcjalne H_2S jest większe niż 0,3 kPa, stal będzie szczególnie narażona na pękanie. Do pracy

Przedstawienie tabelaryczne określenia obszaru agresywnego działania środowiska zawierającego H_2S na przykładzie kopalni ropy naftowej i gazu ziemnego LMG:

przebieg rurociągu z obiektu	do obiektu	medium	ciśnienie parcjalne H_2S	pH	obszar SSC
manifold wlotowy	separacja HP	płyn złożowy	347	3,6	Obszar 3 SSC
manifold wlotowy	amina	gaz	370	3,6	Obszar 3 SSC
separacja HP	separacja LP	ropa	61	3,9	Obszar 3 SSC
separacja HP	separacja LP	woda	183	3,7	Obszar 3 SSC
separacja HP	amina	gaz	343	3,6	Obszar 3 SSC
separacja LP	odsalanie ropy	ropa	65	3,9	Obszar 3 SSC
separacja LP	odgazowanie wody	woda	182	3,7	Obszar 3 SSC
separacja LP	kompresory LP	gaz	60	4,0	Obszar 3 SSC
odsalanie ropy	stabilizacja ropy	ropa	13	4,3	Obszar 3 SSC
odsalanie ropy	uzdatnianie wody	woda	0,45	5,0	Obszar 1 SSC
odsalanie ropy	kompresory LP	gaz	79	3,9	Obszar 3 SSC
stabilizacja ropy	kompresory LP	gaz	79	3,9	Obszar 3 SSC
kompresory LP	amina	gaz	1449	3,0	Obszar 3 SSC
kompresory LP	separacja LP	kondensat	90	3,9	Obszar 3 SSC
amina	kompresory LP	gaz	0,6	4,8	Obszar 1 SSC
amina	Claus	gaz	175	3,7	Obszar 3 SSC
amina	separacja LP	kondensat	284	3,6	Obszar 3 SSC
siata molekularne	sulfinol	gaz	0,75	4,4	Obszar 1 SSC
sulfinol	Claus	gaz	15	4,0	Obszar 3 SSC
sulfinol	odgazowanie wody	woda	0,14	5,0	Obszar 0 SSC
uzdatnianie wody	kompresory LP	gaz	32	4,1	Obszar 3 SSC
odgazowanie wody	kompresory LP	gaz	166	3,7	Obszar 3 SSC
odgazowanie wody	Claus	gaz	185	3,7	Obszar 3 SSC

w tych warunkach akceptowalne są stale niestopowe i niskostopowe o maksymalnej twardości 22 HRC (nie będące stalami automatowymi). Minimalna granica plastyczności SMYS dla stali rurociągowych nie powinna przekraczać wartości 360 MPa (52 ksi). Nie mogą one zawierać więcej niż 0,01% siarki oraz 1% niklu, a także muszą być poddane przynajmniej jednej z typowych obróbek cieplnych, takich jak:

- walcowanie na gorąco (tylko stale niestopowe),
- wyżarzanie,
- normalizowanie,
- normalizowanie i odpuszczanie,
- normalizowanie, austenityzowanie, hartowanie i odpuszczanie,
- austenityzowanie, hartowanie i odpuszczanie.

Równoważnik węglowy (CE) dla gatunków stali o minimalnej granicy plastyczności ≤360 nie powinien przekraczać 0,42.

Obszar 2 SSC oznacza, że w tym środowisku, w którym ciśnienie parcjalne H_2S jest większe niż 0,3 kPa, stal będzie narażona na pękanie. Do pracy w tych warunkach dopuszcza się stale zgodnie z warunkami określonymi dla zakresu 3 SSC, z różnicą, że maksymalna akceptowalna twardość stali nie powinna być większa niż 27 HRC, a minimalna granica plastyczności SMYS dla stali rurociągowych nie powinna przekraczać wartości 460 MPa (65 ksi). Równoważnik węglowy (CE) dla gatunków stali o minimalnej granicy plastyczności >360 nie powinien przekraczać 0,45.

Obszar 1 SSC oznacza, że w tym środowisku, w którym ciśnienie parcjalne H_2S jest większe niż 0,3 kPa, stal będzie minimalnie narażona na pękanie, więc dopuszcza się do stosowania stale zgodnie z warunkami określonymi jak dla obszaru 3 SSC oraz obszaru 2 SSC, z różnicą, że maksymalna akceptowalna twardość stali nie powinna być większa jak 30 HRC, a minimalna granica plastyczności SMYS dla stali rurociągowych nie powinna przekraczać wartości 550 MPa (80 ksi).

Obszar O oznacza, że w tym środowisku ciśnienie parcjalne H_2S jest równe lub mniejsze niż 0,3 kPa, więc dobór stali pracujących w tych warunkach zazwyczaj nie wymagają specjalnych środków ostrożności.

Pękanie w strefie osłabionej (SZC) oraz pękanie wodorowe ukierunkowane względem naprężeń (SOHIC).

W celu otrzymania stali o wymaganej odporności na pękanie wywołane zmianami metalurgicznymi występującymi podczas spawania, zarówno technologię spawania, jak i materiały dodatkowe, należy wybrać zgodnie z uznaną praktyką inżynierską. Uznanie technologii spawania do środowiska zawierającego H_2S musi obejmować pomiar twardości lica spoiny, napoiny oraz grani spoiny. Pomiary powinny być wykonane sposobem Vickersa HV10 lub HV5, bądź sposobem Rockwella 15N, a wyniki nie powinny przekraczać następujących wartości:

- twardości lica spoiny nie powinna przekraczać 275 HV_{10} lub 73.0 HR_{15N},
- twardość napoiny nie powinna przekraczać 250 HV_{10} lub 70.6 HR_{15N},
- twardość grani spoiny nie powinna przekraczać 250 HV_{10} lub 70.6 HR_{15N}, co jest odpowiednikiem twardości Rockwella wynoszącej 22 HRC.

Wymaganą odporność stali na pękanie wywołane zmianami metalurgicznymi występującymi podczas spawania można uzyskać poprzez:

- dobór technologii spawania zapewniający utrzymanie odpowiedniej twardości spoiny,
- zastosowanie wyżarzania odprężającego spoin (w temperaturze 620°C).

Zwykle w instalacjach napowierzchniowych służących do obróbki ropy i gazu ziemnego zawierającego H_2S

Kopalnia Ropy Naftowej i Gazu Ziemnego LMG - 2.79-11.07 %obj.

Kopalnia Ropy Naftowej Ciechnowo, zawartość H_2S - 9.80 %obj

stosuje się obie czynności jednocześnie, natomiast dla rurociągów podziemnych służących do transportu mediów zawierających H_2S budowanych w 2 klasie lokalizacji wg Dz. U. Nr 97, poz. 1055, czy 2 klasie terenu wg PN-EN 14161: 2003, wystarczającym jest zastosowanie jednej z powyższych czynności utrzymania twardości spoiny poniżej 22 HRC.

Dla potwierdzenia poprawnej jakości wykonania spoin w trakcie prowadzenia prac spawalniczych na etapie budowy rurociągów podziemnych, trzeba prowadzić badania twardości spoin udokumentowane w Dziennikach Spawania oraz próbne badania nieniszczące.

Pękanie wodorowe (HIC) oraz pękanie spowodowane kruchością wodorową (HSC).

W celu otrzymania stali o wymaganej odporności na pękanie wodorowe (HIC) oraz pękanie wywołane kruchością wodorową (HSC), należy technologię spawania i materiały dodatkowe dobrać zgodnie z uznaną praktyką inżynierską. Podstawowym rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie elektrod zasadowych niskowodorowych o H<5ml/100g (zapobiegających uwalanie wolnych atomów wodoru w spoinie) które ograniczają możliwość powstawania pęknięć HIC i HSC.

Podsumowanie

Przy budowie czy naprawie instalacji technologicznych stosowanych w środowiskach zawierających H_2S w systemach wydobycia ropy i gazu ziemnego należy bezwzględnie pamiętać, aby stosowane materiały spełniały następujące warunki:

- zawartości siarki nie może przekraczać wartości 0,01%,
- zawartości niklu nie może przekraczać wartości 1%,
- twardość materiału może nie przekraczać wartości 22 HRC,
- stal musi mieć strukturę drobnoziarnistą (normalizowana, austenityzowana itp),
- równoważnik węglowy (CE) dla gatunków stali o minimalnej granicy plastyczności 360 MPa nie powinien przekraczać 0,42 oraz dla gatunków stali o minimalnej granicy plastyczności > 360 MPa nie powinien przekraczać 0,45.
- dobór technologii spawania musi zapewnić utrzymanie twardości lica spoiny poniżej 275 HV10, a napoiny oraz grani spoiny poniżej 250 HV10, lub/i wymagane jest zastosowanie wyżarzania odprężającego spoin,
- stosowane elektrody powinny być zasadowe niskowodorowe (H < 5ml/100g).

Z uwagi na możliwość oddziaływania środowiska zawierającego H_2S, na połączenia skręcane dopuszczone są jedynie następujące materiały:

- śruby: stal ASTM A 193 B7M lub stal ASTM A 320 L7M
- nakrętki: stal ASTM A 194 2HM lub stal ASTM A 194 7M

Zgodnie z Tablicą 1 normy PN-EN ISO 15156-2 powyższe wymagania nie dotyczą m.in. instalacji przeładunkowej wody, jeżeli ciśnienie bezwzględne układu nie przekracza 450 kPa (65 psi).

mgr inż. Cezary Pokrzywniak, PBG S.A.,
cezary.pokrzywniak@pbg-sa.pl

Kopalnia Ropy Naftowej Dzieduszyce, zawartość H_2S - 3.70 %obj.