

Uticaj vodonika na čelike za izradu opreme u procesnoj industriji

Potražnja za obnovljivim izvorima energije i održivim sistemima koji zamenjuju fosilna goriva je u poslednjih nekoliko godina ogromna. U tom smislu, s obzirom na činjenicu da omogućava čistu mobilnost kao i to da ima sve veću primenu u različitim industrijama, vodoniku je posvećena posebna pažnja kako u industriji tako i u istraživanju.

Vodonik kao sirovina ili sastavna komponenta tehnoloških gasova koji se mogu upotrebljavati i kao gorivo nije novina, posebno u hemijskoj industriji i rafinerijama, međutim i pored toga, izbor materijala za procesnu opremu koja radi u vodoničnoj atmosferi može predstavljati izazov za inženjere. Jedan od razloga je krtost materijala izazvana vodonikom.

U radu je dato objašnjenje šta je krtost izazvana dejstvom vodonika, kako nastaje, kako se manifestuje i koje faktore je neophodno uzeti u obzir pri izboru materijala za procesnu opremu kako ne bi došlo do krtog loma opreme u toku eksploatacije.

I. Vodonik

Proučavanje uticaja dejstva vodonika na oštećenja procesne opreme i aparate je od velikog tehničkog značaja, s obzirom na to da vodonik ima veliki raspon industrijskih primena.

Kao hemijska sirovina koristi se za proizvodnju ugljovodonika, amonijaka i metanola, kao redukciono sredstvo u metalurgiji i kao gas za hidrogenizaciju u preradi mineralnih ulja. Vodonik se takođe koristi i za proizvodnju toplote za industrijske potrebe kao i toplote za grejanje i to uglavnom u tečnom agregatnom stanju, a u novije vreme i kao gorivo.

Vodonik nastaje elektrolizom vode, koksiranjem uglja, u proizvodnji singasova, krekovanjem naftnih i ugljenih proizvoda kao i pri rastvaranju metala u kiselinama. Godine 1986. svetska potrošnja iznosila je 500 milijardi kubnih metara.

Pri normalnoj temperaturi i normalnom pritisku gas vodonik praktično je pristuan kao molekul H_2 . Sa porastom temperature disocira prema jednačini $H_2 \rightarrow H + H$. Ispod 20,4 K i na atmosferskom pritisku, vodonik je u tečnom agregatnom stanju.

Štetno dejstvo vodonika na metalne materijale bilo je poznato već u prošlom veku. Saint-Claire i Troost [1] su još 1863. godine otkrili da vodonik pod određenim uslovima može difundovati u metalne materijale. Tom prilikom dolazi do međudejstva vodonika i materijala, pri čemu može doći do razaranja materijala.

Na elementima procesne i druge opreme izrađene od nelegiranih

i niskolegiranih čelika, a koji su u kontaktu sa vodonikom, mogu se pojaviti unutrašnje pukotine, prskotine nastale usled naprežanja materijala kao i površinski mehurići.

U literaturi se za ovaj fenomen mogu naći izrazi kao što su H-indukovana korozija, odgođeni krti lom, hidridna krtost, a najčešće se fenomen naziva "vodonična krtost".

II. Vodonična krtost

Vodonična krtost je pojam koji se koristi kako bi se opisalo dejstvo vodonika na metalne elemente, pri čemu materijal usled difuzije vodonika postaje krt. Kada se javi vodonična krtost, duktilnost materijala je smanjena u poređenju sa materijalom koji nije izložen dejstvu vodonika, što može dovesti do pucanja i krtih lomova ispod očekivanog napona i granice tečenja materijala.

Na stepen krtosti utiče kako količina vodonika tako i mikrostruktura materijala. Povećana osetljivost na vodoničnu krtost pojavljuje se kada mikrostrukture imaju visoku čvrstoću, često povezanu s visokom tvrdoćom, ili kada pokazuju specifičnu raspodelu čestica na granicama zrna. Fenomen je značajan jer dovodi do pojave riseva u materijalu. Pukotine nastaju kada se predmet koji je pogođen vodoničnom krtošću optereti iznad granice pucanja. Takva naponska stanja mogu biti prouzrokovana i zaostalim naponima koja nastaju tokom valjanja, oblikovanja, zavarivanja i drugih proizvodnih procesa.

Stepen nastanka vodonične krtosti je funkcija temperature. Većina materijala je iznad 150°C relativno otporna na vodonikovu krtost.

Mehanizam kojim vodonik prodire u metale je difuzija i to samo u obliku atoma ili vodonikovih jona. Zbog toga gasoviti vodonik ne može da prodre u materijale koji su na temperaturi okoline jer je vodonik u takvom molekularnom obliku da su parovi atoma blisko povezani. Međutim, kako se temperatura povišava, molekuli imaju tendenciju disociranja u pojedinačne atome, dopuštajući adsorpciju pri visokim temperaturama povezanim, na primer, s procesima u rafinerijama nafte. Difuzija atoma vodonika je izraženija kada je metal u tečnom stanju, što znači da postupci livenja i zavarivanja mogu predstavljati pogodne uslove za prodor vodonika u materijal. Joni vodonika takođe nastaju u reakcijama povezanim s procesima kao što su korozija, galvanizacija i katodna zaštita. Odavde je jasno da do kontakta vodonika i materijala može doći ne samo u toku određenog procesa (direktno) već i kao poslednica prerade i obrade materijala (indirektno) [2].

III. Nastanak loma usled vodonične krtosti

Krtost koja nastaje kao posledica dejstva vodonika, u većoj ili manjoj meri, javlja se u slučaju svih čeličnih legura. Aluminijumske i bakarne legure su relativno slabo pogođene dejstvom vodonika, a austenitni i hemijski otporni čelici nisu značajno. Feritni čelici i superlegure na bazi nikla u kontaktu sa vodonikom pod određenim radnim uslovima postaju izuzetno kruti.

Tri uslova moraju biti ispunjena da bi došlo do pojave vodonične krtosti i oštećenja materijala:

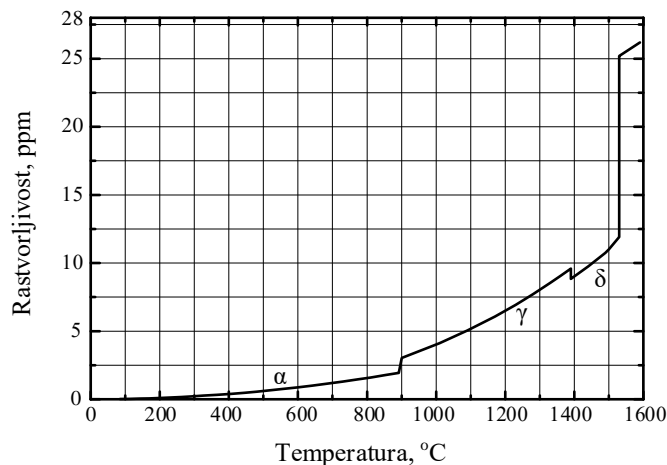
1. da je dostignuta kritična koncentracija vodonika u fluidu koji je u kontaktu sa materijalom;
2. da je materijal izložen naprezanju;
3. da je materijal sklon vodoničkoj krtosti.

Kontakt osnovnog materijala i vodonika u industrijskoj praksi se može ostvariti na jedan od sledećih načina:

- u različitim hemijskim procesima prisutan je vodonik na povišenim temperaturama (na slici 1 prikazana je promena rastvorljivosti vodonika u čeliku u zavisnosti od temperature);
- pri obradi vlažnog zemnog gasa koji sadrži vodonik-sulfid;
- pri plastičnom deformisanju materijala odnosno obradi;
- pri galvanizaciji i katodnoj zaštiti materijala;
- pri livenju, kovanju, zavarivanju, toplotnoj obradi.

McIntyre R. Louthan opisuje process loma usled vodonične krtosti i odloženog loma kroz sledeće faze:

1. vodonik dospeva u kontakt sa materijalom ili tokom obrade ili tokom eksploatacije;
2. adsorbovani vodonik prodire u rešetku materijala na mestima gde postoje njene anomalije;
3. atomi vodonika se raspoređuju u rešetki;
4. opterećenja pri eksploataciji opreme dovode do koncentracije naprezanja i time deformacije rešetke odnosno nastanka prskotine koja se širi ka područjima rešetke u kojima je adsorbovan vodonik.

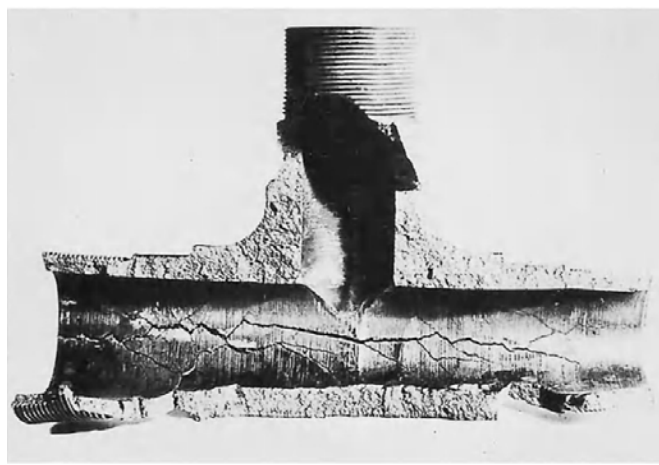


Slika 1: Promena rastvorljivosti vodonika u čeliku u zavisnosti od temperature [2]

Na slici 1 prikazana je zavisnost rastvorljivosti vodonika u gvožđu pri pritisku vodonika od 1 bar [2]. Na dijagramu se mogu uočiti nekoliko karakterističnih oblasti i to pri temperaturama 770°C, 1400°C i preko 1500°C. U ovim tačkama uočavaju se skokovite promene rastvorljivosti vodonika. Upravo te tačke predstavljaju granične temperature pri kojima dolazi do promena u materijalu. Pri 770°C javlja se prelaz iz alfa u gamma gvožđe, dok se na temperaturi 1400°C javlja prelaz iz gama u delta. U tački preko 1500°C dolazi do promene faze iz čvrstog u tečno.

IV. Materijali za vodničnu atmosferu

Na početku XX veka, prilikom industrijske sinteze amonijaka Karla Boša pojavio se problem da je prvi reaktor eksplodirao nakon 80 sati rada. Nakon detaljne analize elemenata razorenog reaktora pokazalo se da se pri temperaturi između 400 i 450°C javila deugljenizacija čelika iznutra što je rezultiralo gubitkom svojstava istezanja i čvrstoće materijala. Kako bi onemogućio ovaj proces, Boš je koristio zaštitnu cev od čelika sa vrlo niskim sadržajem ugljenika u čeličnom plaštu koji je pod pritiskom. Kako bi vodonik mogao da izađe, cev spoljašnjeg plašta je imala mnogo malih otvora ("Bošove rupe"), dok je meka unutrašnja cev bila slobodna. Oštećenja prouzrokovana dejstvom vodonika prikazana su na slici 2 [2].



Slika 2: Oštećenja prouzrokovana dejstvom vodonika [2]

Nakon detaljne analize reaktora došlo se do zaključka da je oštećenju prethodilo sledeće:

- 1) difuzija atoma vodonika u rešetku;
- 2) reakcija vodonika sa ugljenikom u čeliku.

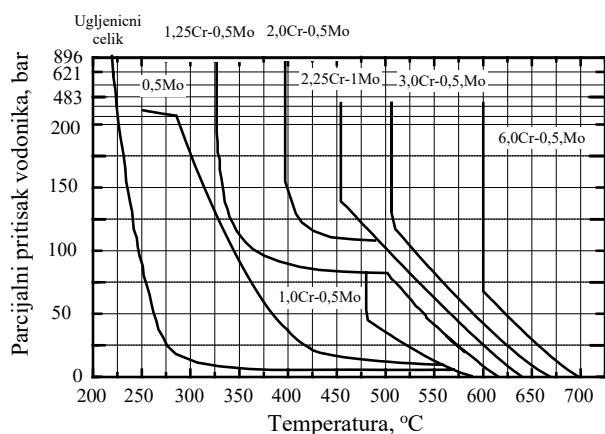
Prilikom difuzije atoma vodonika u rešetku karakteristično je vreme inkubacije u kome nema promene mehaničkih svojstava materijala. Nakon vremena inkubacije, u kratkom vremenskom period dolazi do izraženog smanjenja čvrstoće materijala. Sa povišenjem temperature, vreme inkubacije se smanjuje. Karakterističan je takođe i slučaj pri kome je vreme inkubacije duže od vremena u kome nastaje razaranje materijala (za zadati parcijalni pritisak i temperaturu). Ovakvo ponašanje materijala u kontaktu sa vodonikom ukazuje na to da je u inženjerskoj praksi teško moguće odrediti vreme kada dolazi do razaranja materijala. Kako bi se sprečio neplanirani otkaz opreme,

u industriji se ispitivanje ovakve opreme vrši godišnje ili na pet godina, prilikom čega se definiše preostalo vreme rada odnosno da li su se javili risevi ili druga oštećenja prouzrokovana dejstvom vodonika.

Dijagram koji daje vezu parcijalnog pritiska, temperature i vrste materijala od koga je oprema izrađena se u literaturi naziva Nelsonov dijagram i prikazan je na slici 3. Dijagram je formiran od strane Američkog instituta za naftu (API) i svake godine se aktualizuje u pogledu materijala adekvatnih za izradu opreme koja radi u vodoničnoj atmosferi. Na osnovu Nelsonovog dijagrama odnosno radnih uslova opreme vrši se izbor materijala.

Tehnička primena katalitičke hidrogenacije uglja, katrana i petroleja doveli su 1920-ih do razvoja čelika otpornih na vodonik za izradu opreme pod pritiskom. Najvažniji elementi za legiranje su hrom i molibden, s obzirom da su njihovi karbidi $M_{23}C_6$ i M_7C_3 , znatno otporniji na vodonik, od na primer M_3C . Granice primene CrMo čelika su prikazani u Nelsonovom dijagramu.

Bitno je da se uoči da krive na Nelsonovom dijagramu nakon određenog parcijalnog pritiska postaju horizontalne, odnosno vrednost postaje konstantna. Drugim rečima, za svaki materijal postoji temperatura pri kojoj izbor materijala ne zavisi više od parcijalnog pritiska vodonika.



Slika 3: Nelsonov dijagram

Nelsonov dijagram takođe uzima u obzir puzanje materijala usled povišene radne temperature i opterećenja. Istraživanja su pokazala da kod uzorka materijala 12CrMo910 (2.25Cr-1.0Mo) koji je izložen pritisku vodonika od 200 bar pad svojstava nastaje pri radnoj temperaturi od 600°C, dok je pri opterećenju od 3100 N/mm² već na 450°C dolazi do promene karakteristika i loma nakon 450 radnih sati.

Oštećenja prouzrokovana „napadom“ vodonika ne javljaju se samo u postrojenjima i kod procesne opreme u kojima se vodonik koristi kao reaktant u hemijskim i petrohemijskim procesima. Javlja se takođe i kod razmenjivačkih površina u termoelektranama. Ovde su prvenstveno cevi isparivača pogođene. Oštećenja nastaju na mestima s povećanom razmenom toplote, pri čemu dolazi do nastanka naslaga sa unutrašnje strane cevi. Pored sloja na cevi koje se pretežno sastoji od Fe_3O_4 na cevi su primećene dekarbonizacija i promene na zrnima u strukturi materijala, što je tipično za „napad“ vodonika. Ispitivanje sa početka 1970-ih pokazalo je da su bitni faktori:

- lokalno povišen transport toplote;
- niska vrednost pH napojne vode kotla;

- formiranje taloga;
- loš opšti kvalitet napojne vode.

V. Zaključak

Potražnja za obnovljivim izvorima energije i održivim sistemima koji su alternativa fosilnim gorivima je u poslednjih nekoliko godina značajno porasla. U tom smislu, s obzirom na činjenicu da omogućava čistu mobilnost kao i to da ima sve veću primenu u različitim industrijama, vodoniku je posvećena posebna pažnja kako u industriji tako i u istraživanju.

Vodonik kao sirovina ili sastavna komponenta tehnoloških gasova koji se mogu upotrebljavati i kao gorivo nije novina, posebno u hemijskoj industriji i rafinerijama, međutim i pored toga izbor materijala za procesnu opremu koja radi u vodoničnoj atmosferi može predstavljati izazov za inženjere. Jedan od razloga je krtost materijala izazvana vodonikom.

Kada se javi vodonična krtost, duktilnost materijala je značajno smanjena, što može dovesti do pucanja i krtih lomova čak i ispod očekivanog napona i granice tečenja materijala.

U zavisnosti od radnih uslova odnosno sastava radnog fluida kao i radne temperature, vrši se izbor materijala. Dijagram koji daje vezu parcijalnog pritiska, temperature i vrste materijala od koga je oprema izrađena se u literaturi naziva Nelsonov dijagram i formiran je od strane Američkog instituta za naftu (API) i svake godine se aktualizuje u pogledu materijala adekvatnih za izradu opreme u vodoničnoj atmosferi. Dijagram je sinteza višegodišnjeg iskustva kao i detaljne analize opreme koja radi u vodoničnoj atmosferi. Dijagram daje preporuke za izbor materijala za različite temperature i parcijalne pritiske vodonika koji vlada u reaktorima i aparatima.

LITERATURA

- [1] H.Sainte-Claire Deville, L.Troost *Compt. rend.*, 1863, 56, 977-983;1863, 57, 965-967.
- [2] E.Wendler-Kalsch, H.Gräfen, *Korrosionsschadenkunden*, Springer Verlag, 1998.
- [3] A. Khare, M.Wishkamarma, V.Parashar, *A review on failures of industrial components due to hydrogen embrittlement and techniques for damage prevention*, Internation review journal of applied engineering research, 2017, 1784-1792.
- [4] G. Dieter, D.Bacon, *Mechanical metallurgy*, McGraw-Hill Book Company.

Autori

Miloš Ivošević
Univerzitet u Beogradu – Mašinski fakultet
mivosevic@mas.bg.ac.rs

Branislav Gajić
Univerzitet u Beogradu – Mašinski fakultet
bgajic@mas.bg.ac.rs

Mirjana Stamenić
Univerzitet u Beogradu – Mašinski fakultet
mstamenic@mas.bg.ac.rs