

Monitoring wysokotemperaturowego ataku wodorowego (HTHA) jako element programu zarządzania integralnością aktywów

W przemyśle energetycznym, chemicznym, rafineryjnym występują różne mechanizmy degradacji materiałów, które zmniejszają żywotność zasobów przedsiębiorstwa. Jednym z takich zjawisk jest degradacja wodorowa, która może pojawić się w stali na skutek wysokich temperatur (pow. 200 st. Celsjusza) oraz ciśnień. Degradacja wodorowa, zwana też korozją wodorową, może pojawić się nagle i trwale oraz znacząco obniżyć wytrzymałość materiałów takich urządzeń jak rurociągi, wymienniki ciepła, zbiorniki ciśnieniowe oraz spowodować ich katastrofalne w skutkach uszkodzenia. Eksperti DEKRA prowadzą ultradźwiękowe badania wysokotemperaturowej korozji wodorowej w celu potwierdzenia lub wyeliminowania tego zjawiska.

Powstawanie zjawiska HTHA

Wysokotemperaturowy atak wodorowy może się pojawić w urządzeniach ze stali węglowych, w przemyśle wykorzystującym wodór i jego związki w procesach produkcyjnych. Atomy wodoru pod wpływem wysokiej temperatury i ciśnienia wnikają w strukturę stali, reagując z węglem lub węglnikami żelaza co w konsekwencji powoduje powstanie metanu, który gromadzi się na granicach ziaren. Pod wpływem warunków procesowych oddziałujących na metan, może dojść do powstania nieciągłości i mikropęknięć w strukturze materiału. Degradacja wodorowa może występować na powierzchni materiału w postaci pęcherzy lub wewnątrz materiału w postaci pęknięć, szczelin, korozji. Mechanizm degradacji może być niewidoczny a jednocześnie bardzo groźny i zachodzić bardzo dynamicznie. Zjawisko HTHA może pojawić się zarówno w materiale rodzimym, w spoinach oraz strefie wpływu ciepła (HAZ).

CSB – U.S. Chemical Safety Board zajmuje się badaniem przyczyn wypadków i awarii w przemyśle. Poniżej zamieszczony film obrazowo pokazuje awarię wymiennika, którego przyczyną było zjawisko HTHA:

<https://www.youtube.com/watch?v=8vPaQYM-tWs>

Metody diagnostyczne wykorzystywane w detekcji HTHA

Tradycyjne metody badawcze wykrywające korozję lub pocienienie ścianek nie znajdują zastosowania w diagnozowaniu HTHA z uwagi chociażby na to, że zjawisko HTHA powstaje wewnątrz materiału. Aby zlokalizować zjawisko HTHA należy zastosować minimum 2 lub więcej metod badawczych, spośród kilku metod, które zostały opisane przez American Petroleum Institute (API). Większość metod badawczych to metody ultradźwiękowe, poniżej kilka przykładów:

- **Advanced Ultrasonic Backscattering Technique (AUBT)** – metoda wstecznego rozproszenia fali ultradźwiękowej polegająca na wstecznym odbiciu fali pierwotnej od powierzchni zdegradowanej występującej na granicach ziaren. Fala odbita podąża w kierunku przeciwnym do fali pierwotnej informując o zmianach w materiale. Metoda służy do badania podpowierzchniowych zmian w mikrostrukturze materiału, określenia wielkości i lokalizacji degradacji. Wynik badania porównuje się z próbką referencyjną tego samego materiału, w której nie występuje zjawisko HTHA.
- **Time of Flight Diffraction (TOFD)** – Metoda wykorzystuje fale ultradźwiękowe podłużne i jest wykorzystywana między innymi do badania korozji wodorowej. Metoda TOFD pozwala na dokładne spozycjonowanie i zwymiarowanie pęknięć wewnątrz materiałów oraz spoinach oraz pozwala na

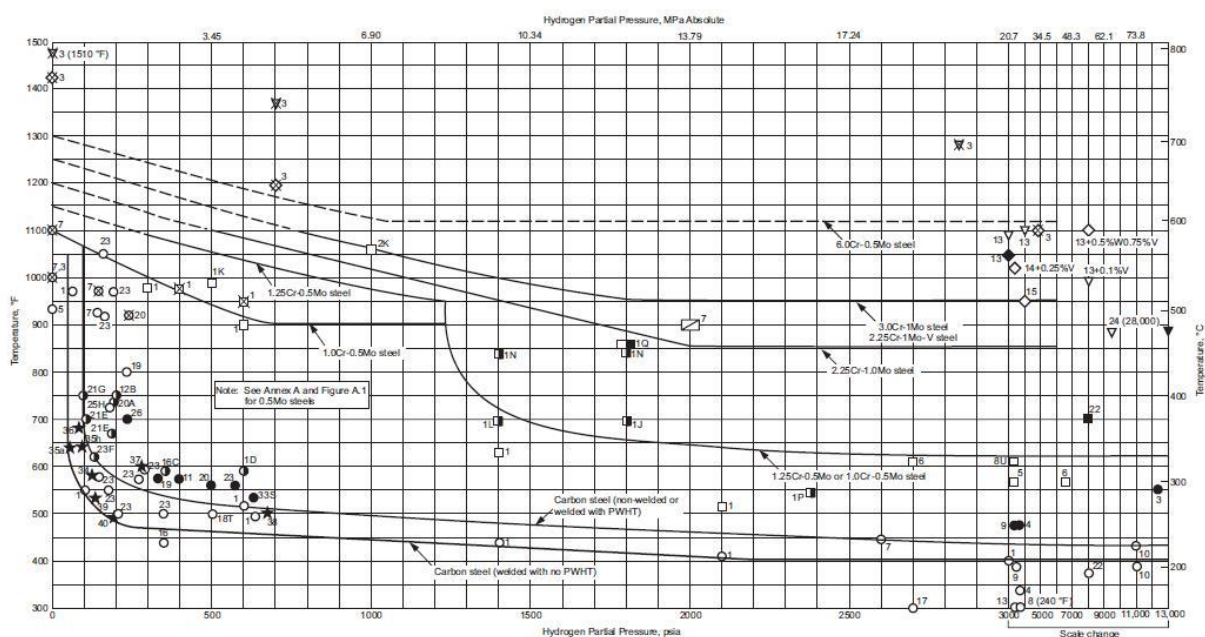
duży obszar pokrycia w trakcie badania. Często stosowana jest w zestawianiu z innymi metodami jak np. phased array.

- **Phased Array Ultrasonic (PAUT)** - Podczas badania wykorzystywane są ultradźwiękowe głowice wieloprzetwornikowe, które umożliwiają wykrycie zmian wewnątrz materiału oraz ocenę wielkości defektu. Połączenie metody PAUT i TOFD może być bardzo efektywnym rozwiązaniem w detekcji zjawiska HTHA.
- **Velocity Ratio** – polega na pomiarze prędkości ultradźwiękowej fali podłużnej i fali poprzecznej w materiale badanym oraz porównaniu z wynikami badań w materiale referencyjnym. Obliczany jest iloraz prędkości fali poprzecznej i podłużnej (v_s/v_l), który w normalnych warunkach wynosi 0,54 i wzrasta w materiale z HTHA. Jeśli wartość przekracza 0,55 wówczas do analizy używa się algorytmu obliczającego szybką transformatę Fouriera (FFT).
- **Pomiar tłumienia echa** - polega na pomiarze tłumienia echa podłużnej fali ultradźwiękowej w materiale badanym oraz materiale referencyjnym. Występowanie HTHA powoduje większe tłumienie fali ultradźwiękowej. Metoda jest łatwa w użyciu i nisko kosztowa ale powinna być stosowana jako uzupełnienie, którejs z wyżej wymienionych metod.
- **Repliki metalograficzne** – rekomendowana metoda do detekcji zmian w mikrostrukturze materiału badanego. Metoda szybka i niedroga, wspierająca inne zaawansowane badania nieniszczące.

Właściwy dobór materiałów dla urządzeń narażonych na HTHA

American Petroleum Institute opublikował w normie API PR 941 zalecenia dotyczące materiałów i ich kompozycji w kontekście warunków pracy w wysokich temperaturach, ciśnieniach oraz procesach, w których występuje wodór.

Standard API RP 941 (Rekomendowane Praktyki) „Steels for Hydrogen Services at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and the Petrochemical Plants” opisuje materiały i parametry pracy materiałów do bezpiecznego stosowania w przemyśle rafineryjnym. Wykres Nelsona przedstawiony w standardzie API obrazowo przedstawia typy stali, które zostały poddane badaniom i opisano ich zachowanie w różnych temperaturach i ciśnieniach. Wykres wskazuje na materiały, które są bardziej podatne na HTHA oraz te mniej podatne.



Rys. 1 Ograniczenia eksploatacyjne dla stali pracujących w warunkach zagrożonych występowaniem HTHA - Wykres Nelsona wg API PR 941

Na podstawie danych empirycznych z działających instalacji rafineryjnych można przyjąć, że w temperaturach poniżej 210 st. Celsjusza i ciśnieniu do 20,7 MPa stal węglowa powinna być odporna na zjawisko HTHA. Powyżej tych parametrów istnieje ryzyko występowania HTHA i zaleca się stosowanie stali stopowych np. chromowo-molibdenowych, które są bardziej wytrzymałe na długotrwałą eksploatację w warunkach podwyższonych temperatur i naprężeń.

Podsumowanie

Zjawisko wysokotemperaturowego ataku wodorowego może występować w instalacjach i urządzeniach w przemyśle chemicznym i petrochemicznym, w procesach w których występuje wodór i stalach węglowych narażonych na działanie wysokich ciśnień oraz temperatur (pow. 200 st. C). Zjawisko jest niebezpieczne, może prowadzić do szybkiej degradacji struktury materiału oraz awarii, które podnoszą koszty eksploatacji. Pęknięcia są trudno wykrywalne i mogą powstawać wewnątrz materiału badanego. Dobór odpowiednich metod badawczych i planowy monitoring potencjalnych zmian jest kluczowy dla bezpiecznej pracy.

Biorąc pod uwagę niebezpieczeństwo jakie może powodować HTHA dla instalacji oraz integralności zasobów przedsiębiorstwa zasadnym jest stosowanie poniższych dobrych praktyk:

- Po pierwsze i najważniejsze, projektowane materiały muszą być bezpieczne i wytrzymałe. Stosowanie odpowiedniej stali i stopów stali chromo-molibdenowych, patrz wykres Nelsona (API RP 941) zmniejszają ryzyko występowania zjawiska korozji wodorowej.
- Monitoring kondycji urządzeń narażonych na HTHA poprzez regularne badania z wykorzystaniem obecnie dostępnych i rozwijanych zaawansowanych metod NDT.
- Regularne wykonywanie oceny zagrożeń dla procesów i urządzeń potencjalnie narażonych na zjawisko wysokotemperaturowego ataku wodorowego.
- Systematyczne gromadzenie historycznych danych i analiza zmian w materiałach.

Wykrycie występowania zjawiska HTHA nie jest łatwe ale obecnie rozwijane metody bazujące na falach ultradźwiękowych dają coraz lepsze efekty.

Autorzy:

mgr. inż. Artur Miszczak, DEKRA Polska Sp. z o.o., Kierownik Rozwoju Usług Material Testing & Inspection

mgr. inż. Marek Barnaś, DEKRA Polska Sp. z o.o., Dyrektor Działu Usług Technicznych

Literatura:

CSB Safety Alert: Preventing High Temperature Hydrogen Attack (HTHA)

Reducing the Risk of High Temperature Hydrogen Attack (HTHA) Failures; Daniel J. Benac, Paul McAndrew; 2012

On-stream Inspection for High Temperature Hydrogen Attack; Alexandre Bleuze, Michel Cence, Delphine Schwarts, Gilbert Chelminiak, Metalsca, Saint-Remy, France; ECNDT 2006

A review on High Temperature Hydrogen Attack (HTHA) damage mechanisms, comparison and introduction of methods applicable for the detection of this phenomena.; Hamed Lalekmohammadi, Mohammad Hossein Taghipour; The 2nd International Conference on Technical Inspection and NDT, October 2008, Teheran, Iran.

API RP 941, Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants; wydanie luty 2016.