

RAFINERIJSKI SKLADIŠNI SPREMNICI - IZBOR MATERIJALA U TEORIJI I PRAKSI

RAFINERY STORE TANKS - CHOICE OF MATERIAL IN THEORY AND PRACTICE

Goran VRUČINIĆ¹

Ključne riječi: spremnici, visokočvrsti čelici, pukotine

Key words: tanks, high strength steels, cracks

Sažetak: U nas kao i u svijetu uočena je povezanost pojave pukotina s uvjetima eksploatacije i ugrađenog materijala u spremnike za skladištenje tekućih naftnih plinova. U radu se navode neka iskustva pri izboru osnovnog materijala za izradu spremnika kao i pojave koje mogu uzrokovati pukotine. Kvaliteti LPG za skladištenje ne posvećuje se dovoljna pažnja.

Abstract:

Relation of crack appearance with ways of store tanks for LPG exploitation and built material is noticed. Some experiences in choosing the tank base material as well as causes of cracks are described. Quality of stored LPG must also be taken into consideration.

¹ ZIT d.o.o., Rakitnica 2, Zagreb, Hrvatska

1. PRISUSTVO H₂S I MOGUĆE PUKOTINSKE POJAVE U ČELIČNOM MATERIJALU

Reakcijom vodikovog sulfida, vode i željeza oslobođa se atomarni vodik, koji biva apsorbiran na čeličnu površinu materijala. Dalje, vodik difundira u kristalnu rešetku zone zavara, te uz vlačna naprezanja dolazi do pojave lokalne krhkosti materijala i pojave:

- SSC (sulfide stress cracking) ili SSSC (sulfide stress corrosion cracking)
- SCC (stress corrosion cracking)
- HSC (hydrogen stress cracking) ili HE (hydrogen embrittlement)

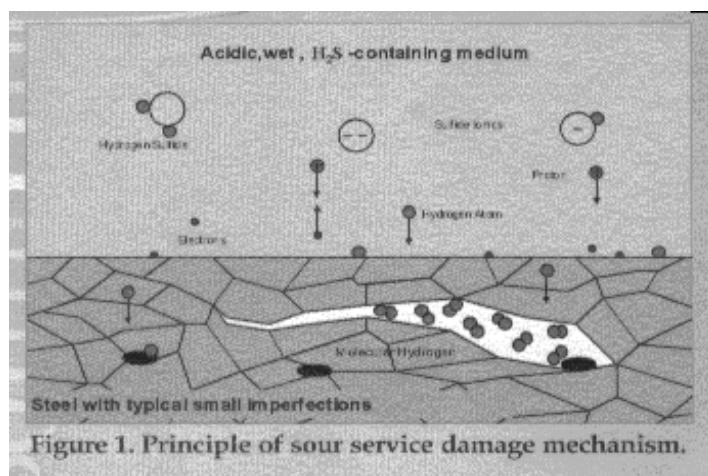
Procjena je da spajanjem atomarnoga vodika u molekularni, tlak dosije 104 - 107 bara u lokalitetu, a širenje pukotine moguće je u intervalu:

10-3 do 10 mm / h.

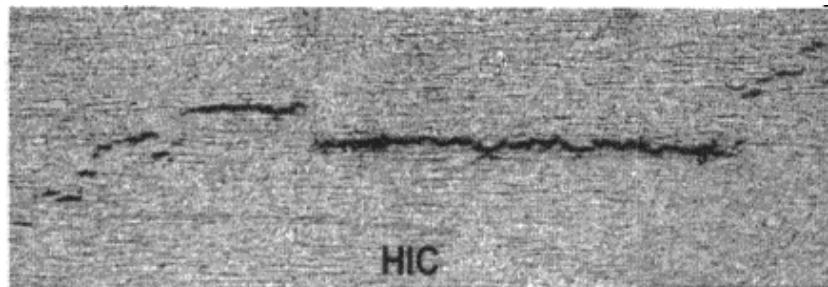
U prisustvu nemetalnih uključaka u čeliku, vodikovi atomi "ulaze" u prostor uključka, Slika 1., rekombiniraju se u molekularni vodik . Proces rezultira prirastom molekula vodika uz porast tlaka unutar prostora nemetalnog uključka do momenta iniciranja pukotine.

Kod ovoga tipa pucanja, naprezanje nije kritična veličina, kao što je nužno u prethodno opisanom slučaju. Postoji nekoliko vrsta ovoga tipa pukotine:

- HIC (hydrogen induced cracking) Slika 2.
- SWC (step wise cracking)
- SOHIC (stress oriented hydrogen induced cracking) Slika 3.
- Hydrogen blistering



Slika 1. Princip djelovanja vodikovih atoma na mjestima uključaka



Slika 2. HIC pukotina



Slika 3. SOHIC pukotina

HIC pukotine su ravninske, u smjeru valjanja limova .

Blisteri se pojavljuju kada je pukotina "zatvorena" na površini materijala. U praksi je prihvaćen standard NACE TM 0284, a radi procjene osjetljivosti materijala na HIC pukotine.

SOHIC pukotine su kombinacija SSC i HIC slučajeva, pojavljuju se uz prisustvo vlačnih naprezanja, te su u smjeru okomito na ta naprezanja. Mogućnost ispitivanja navedena je u standardu ISO 15156-2/2003.g.

Ovaj tip pukotine je opasniji od HIC-a, jer znatno umanjuje nosivi presjek elementa. SSC pukotine se očekuju u tvrdim zonama zone zavara, uz kombinirano djelovanje vlačnih naprezanja i vodikove krhkosti. Pukotine propagiraju okomito na smjer naprezanja, često i u smjeru debljine.

U praksi je prihvaćen standard NACE TM 0177 radi procjene osjetljivosti materijala.

2. IZBOR MATERIJALA

Literaturni podaci, tehnički izvještaji, standardi, uglavnom se temelje na ispitivanjima izgrađenih objekata, kao i praćenja tijekom eksploatacije kroz redovne rokove ili nametnute situacije.

Još uvijek je problematika aktualna, jer je veliki broj utjecajnih varijabli, te su preporuke zapravo selekcija mnogih podataka i informacija.

Praksa je pokazala da se u određenim radnim uvjetima pojavljuju spomenuti pukotinski defekti kod čelika namjenjenih za izradu posuda pod tlakom.

Prvo ograničenje, koje je imalo uporište na nivou čvrstoće čelika kod izgrađenih objekata, jest da granica razvlačenja ne prelazi 355 N/mm^2 . Ovo treba promatrati u kontekstu mogućih zaostalih napetosti toga iznosa, te time i dovoljne "difuzijske energije" za migraciju vodika, u odsustvu npr. temperaturnih gradijenada.

Druge ograničenje odnosilo se na tvrdoću zone zavara, jer se uočila povezanost tvrdoće strukture i pojavnosti SSC-a. Za P-1 materijale (ASME/ASTM specifikacija) to je 200 HV za metal zavara te 248HV za ZUT u rafinerijskim uvjetima, odnosno 248HV na postrojenjima za vađenje nafte i plina.

Naravno da ograničenje tvrdoće ima za posljedicu i ograničenje CE (IIW) na max. 043, te:

- $\text{Cr+Mo+Ni+Cu+V} < 0.5\%$
- $\text{V+Nb} < 0.03\%$

Sadržaj sumpora i fosfora je značajan radi tvorbe nemetalnih razvaljanih uključaka te se preporučuje:

- %S max. 20 ppm
- %Pmax. 100ppm
- %O₂max.20ppm

Sigurno da ove restrikcije nose sa sobom i potrebu za specifičnim proizvodnim procesom čelika, radi potrebe pročišćavanja te otpolinjanja metala, što znači i povećanje troškova izgradnje objekta.

No kada koristiti "čišće" čelike?

U praksi je uveden pojam "wet H₂S refinery service".

Kada nisu ostvareni uvjeti za takav utjecaj radne okoline, smatra se da su "klasični" P-1 materijali za tlačne posude otporni na HIC, SSC, SOHIC, iako su zabilježeni slučajevi pojave SSC, no tvrdoća nije bila kontrolirana.

Za uvjete u kojima vlada "wet H₂S refinery service" preporučuju se "čišći" čelici kao i testiranja na HIC, SSC, te SOHIC.

CTOD ispitivanje je novina, standard je donesen 1991.g., dakle iskustva je malo, kriteriji su nejasni (ne u smislu određivanja, već što sa dobivenim vrijednostima), te je ovo tema svakako od interesa da se otvori.

3. ZAKLJUČAK

Projektiranje spremnika za UNP nije više "klasično" već mora uključiti i pozitivnu praksu opisanu kroz tehničke izvještaje i standarde.

Ukoliko je UNP kontroliran u svakome momentu, za takvo iskustvo nije teško opisati radne uvjete te izvršiti izbor materijala za nove posude. Ukoliko nije, moraju se iskazati realne pretpostavke i događanja prije svega s aspekta pH vrijednosti i prisustva H₂S, te na temelju toga odrediti kategoriju rada (service category) te ograničenja i zahtjeve na materijal.

4. LITERATURA

1. Zavarivanje 5-6, 1989.
2. NACE No.24179. Report 8xx194
3. NACE Std MR0103-2003
4. NACE Std TM0284-96
5. NACE Std MR0175-2003
6. ISO 15156-2 / 2003
7. NACE TM 0177
8. NACE Std RP0472-2000