

A hidrogén hatása a fémes környezetre föld alatti tárolása esetén

Effect of hydrogen on its metallic environment when stored underground

ID. ŐSZ ÁRPÁD



Amennyiben az acéltermék hidrogénatomokat tartalmazó közeggel van kapcsolatban, a hidrogén bediffundál az acélba, ahol különböző csapdahelyeken reverzibilisen vagy irreverzibilisen megkötődhet. A hidrogén kútba épített termelőcsövön keresztül történő be- és kitarolása folyamán a környezetre korrózió és biokémiai korrózió által okozott mechanikai, hidrogén ridegségi és szivárgási hatással van.

Kulcsszavak: hidrogén, föld alatti tárolás, korróziók, ridegedés, szivárgás, mechanikai hatás, kútintegritás, kockázat

If the steel product is in contact with a medium containing hydrogen atoms, hydrogen diffuses into the steel, where it can be reversibly or irreversibly bound at various trap sites. During the injection and withdrawal of hydrogen through the production tubing installed in the well, it has a mechanical, hydrogen embrittlement and leakage effect in its environment caused by corrosion and biochemical corrosion.

Keywords: hydrogen, underground storage, corrosion, embrittlement, leakage, mechanical impact, well integrity, risk

1. Bevezetés

A hidrogéngáz eddigi ismeretek szerint a felszín alatt hosszú távon tárolható. Ahhoz, hogy a felszín alatti hidrogéntárolás sikeresen megvalósítható legyen a gyakorlatban, számos kérdés megválaszolása várat még magára, úgymint a szociális, gazdasági, földtani és nem utolsó sorban műszaki kockázatok. A műszaki kockázatok csökkentése érdekében nagyon fontos tisztázni, hogy a hidrogént a föld alá be- és kijuttató kút fémes részeire milyen hatással van ez a közeg. Ezen összeállítás nem anyagmérnököknek, nem vegyészmérnököknek, nem gépészmérnököknek, nem geológusoknak, nem közgazdászoknak és nem is szociológusoknak szól, hanem azoknak a fűrómérnököknek és termelőmérnököknek, akik mindennap találkoznak a kútkiképzés, a be- és kitarolás, valamint a kútjavítás során a hidrogén hatásaival.

2. Korrózió

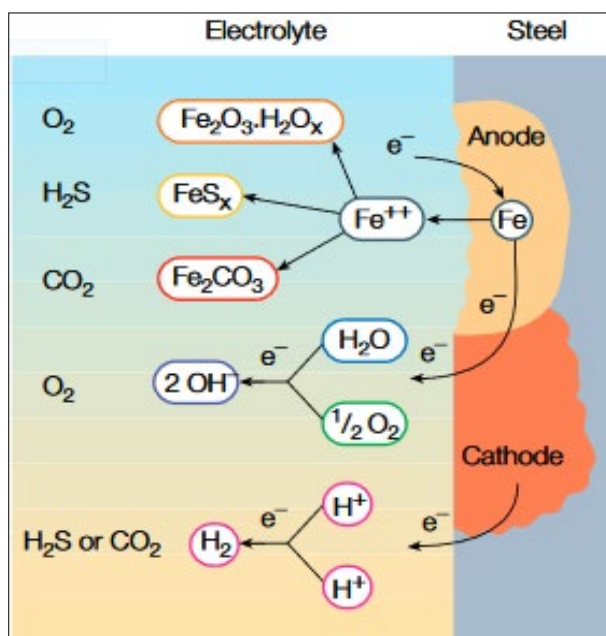
A korrózió valamely anyagnak a környezet hatására, a felületről kiinduló elváltozása, amely kémiai, fizikai-kémiai vagy biológiai folyamatok révén megy végbe. Ha levegő és víz formájában oxigén áll rendelkezésre a fémek, különösen a vasfémek közelében, akkor létrejön egy elektrokémiai reakció, általában oxigénkorrózió, amely a vasat rozsdává oxidálja. Ha azonban hiányzik az oxigén, akkor az úgynevezett savkorrózió vagy hidrogénkorrózió lép fel. A végtermék tiszta hidrogén, a fém oxidálódik. A redoxreakció második része azonban az oxoniumionok redukciója hidrogénné. A fém ionként oldódik. Ez az anyag majdnem egyenletes mennyiségű eltávolítását eredményezi. A hidrogén korrózió mindig akkor fordul elő, ha nincs oxigén. Következésképpen a számtalan korrózió típus közül csak azokat vesszük figyelembe, amelyek kialakulásánál a hidrogén szerepet játszhat, illetve amelyek a hidrogén föld alatti tárolásánál fel-lép(het)nek.

2.1. Elektrokémiai korrózió

Elektrokémiai korrózió a körülmények adottságainak megfelelően kialakult helyi galvánelemek áramtermelő folyamatai következtében lép fel. A korróziós közeg nedves, folyadék, amely vezetőképessé ionokat tartalmaz (elektrolit).

2.1.1. Elektrolitos (galván) korrózió

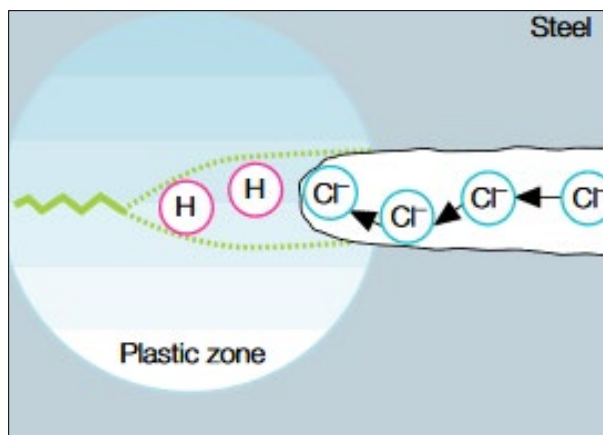
Elektrolitos (galván) korrózió keletkezik minden olyan esetben, amikor két különmű fém vagy fémrész, fázis érintkezik, így közöttük elektromos kontaktus keletkezik, és felületüket elektrolitként ható folyadék fedi. Ilyenkor a nagyobb potenciálú, ún. anódos anyagrészből a kontaktuson át negatív töltésű elektronok áramolnak a kisebb potenciálú, ún. katódos anyagrésze felé. Ez a hidrogén föld alatti tárolása folyamán akkor következhet be, ha a hidrogénnel együtt víz (H_2O), oxigén (O_2), szén-dioxid (CO_2) vagy kénhidrogén (H_2S) is, mint szennyezőanyag, jut be a termelőcsőbe (1. ábra).



1. ábra. Az elektrolitos (galván) korrózió

2.1.2. Hajszálrepedéses korrózió

A hajszálrepedéses korrózió az elektrokémiai korrózió egyik fajtája, amelynek az anódos anyagrésze oldását, pusztulását a kétféle anyagrésze érintkezési helyén valamilyen húzófeszültség olyan keskeny felületre koncentrálja, hogy a megtámadott anyagrésze mélyébe hatoló rés, hajszálrepedés keletkezik. A hajszálrepedéses korrózió jellege tehát az, hogy nagyon kevés a korróziós termék, és a megindult repedés rohamosan mélyül, rövid idő alatt az anyag teljes vastagságán átérő repedéssé fokozódhat (2. ábra).



2. ábra. A hajszálrepedéses korrózió

2.1.3. Egyenletes felületi korrózió

Az egyenletes felületi korrózióra való hajlam a szén és gyengén ötvözött acélból készült bélésű csövek, termelőcsövek közös jellemzője. Egyenletes felületi korrózióról akkor beszélhetünk, ha fém károsodását előidéző folyamatok a teljes felületre kiterjedően, azonos sebességgel mennek végbe. Ennek következtében a keresztmetszet, a falvastagság egyenletes csökkenése a szerkezet teherbíró képességének fokozatos csökkenését eredményezi. A szerkezeti elem mechanikai tulajdonságai fokozatosan romlanak. A korrózió ennek a formája kevésbé veszélyes, mivel csak hosszú idő alatt vezet nagymértékű károsodáshoz. Adott körülmények között a korrózió sebessége az adott anyagra jellemző értéként meghatározható, mérhető. Jellemzésére alkalmas mérőszámok a fém felületegységéről időegység alatt oldatba ment fém tömege ($g/mm^2/év$), vagy az időegység alatt elkorrodált réteg vastagsága ($mm/év$). Az egyenletes felületi korrózióra való hajlam a szén és gyengén ötvözött acélból készült rendszerelemek közös jellemzője (3. ábra).

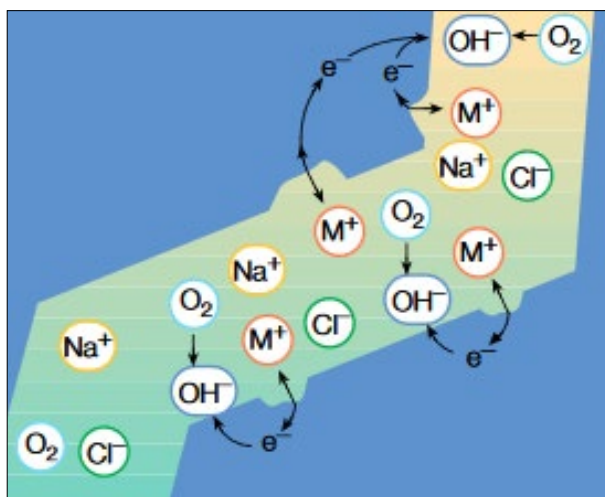


3. ábra. Az egyenletes felületi korrózió

2.1.4. Réskorrózió

Réskorróziós folyamatok játszódnak le a termelőcső és a termelőcső karmantyú menetei között is. Ezekben

a szerkezetekben a fém felületén egyidejűleg léteznek nagy korróziósebességgel oldódó és gyakorlatilag korróziómentes területek. Az aktív-passzív tulajdonságú fémek (Fe, Cr, Ni, Ti, korrózióálló acéltövezetek) felületének nagy része megfelelő elektrolit összetétel esetén passzív állapotban van, ezzel szemben a felület lényegesen kisebb részén a fém aktív állapotban oldódik. Ezek a helyek alacsony potenciálú, aktív, nem szellőzött, viszonylag savas pH-jú rések. A rés belsejében a pH 3-4 körüli érték. Fe_3O_4 és FeCl_2 keletkezése mellett a résfenék potenciálja $-0,3$, illetve $-0,5$ V körül van, amelyet a differenciális szellőzés, a pH és a nagyobb klorid koncentráció együttesen hoz létre. A bemélyedést $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ból álló réteg borítja, és az egészet pozitívabb potenciálú, levegőzött, lúgos zóna veszi körül. Az Fe_2O_3 -mal befedett felület pH-ja 8, és az elektródpotenciál $+0,2$ V. A folyamat tehát egy olyan korróziós cella keletkezését eredményezi, amelynél differenciális szellőzési áramok haladnak az aktív, levegővel nem érintkező mélyedés és a passzív, szellőzött felület között, mégpedig $0,5-0,7$ V potenciálkülönbség mellett. A réskorróziós folyamat kiindulási pontjai lehetnek a nemfémes zárványok, a fém szerkezeti hibák és a fémfelület passzív rétegének helyi hiányosságai is. A résekben lejátszódó korróziós folyamatokban meghatározó szerepet játszik a rések mérete. A résnek ugyanis elég tágának kell lennie ahhoz, hogy az üzemi közeg bejuthasson a belsejébe, ugyanakkor olyan szűknek, hogy benne pangó közeg alakuljon ki. A korrózió legkedvezőbb feltételi általában mintegy $0,5$ mm szélességű résméret mellett alakulnak ki (4. ábra).

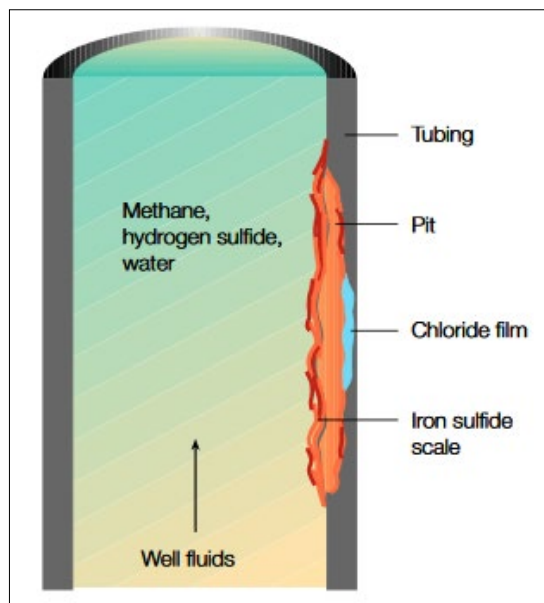


4. ábra. A réskorrózió

2.1.5. Lyukkorrózió

A $10,5\%$ krómtartalom feletti nemesacéloknál a korrózió keletkezését sem lehet eleve kizárni. Hibás kezelés és feldolgozás vagy szerkezeti hiányosságok

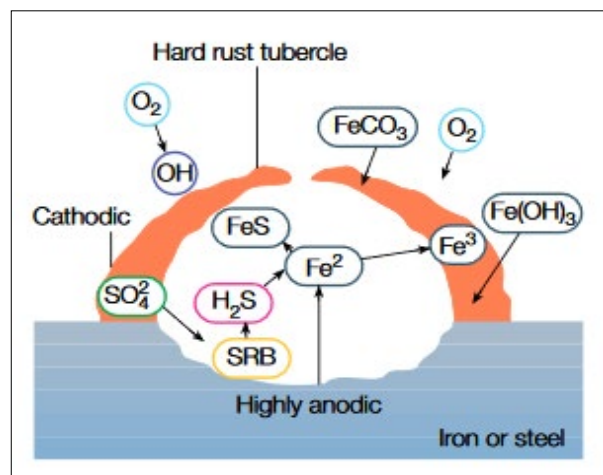
esetén még a 20% feletti krómtartalmú és a 8% feletti nikkeltartalmú ausztenites nemesacélok is korrodálhatnak. A nem rozsdásodó nemesacéloknál a korrózió kialakulásának két oka van: a passzív (védő) réteg nem tudott kialakulni vagy a passzív (védő) réteg megsérült. A lyukkorrózió akkor lép fel, ha a passzív réteg egy adott helyen átszakad. Az átszakadásért a kloridionok felelősek, amelyek az elektrolit jelenlétében a passzív réteg képződéséhez szükséges krómatomokat a nemesfémtől elvonják. A lerakódások, idegen rozsdá vagy salakmaradvány jelenléte felerősítheti a lyukkorróziót. A nemesacélokban kialakuló lyukkorrózió leggyakoribb esete a bemaródásos korrózió, amikor a behatolási mélység kisebb, mint a bemaródás átmérője (5. ábra).



5. ábra. A lyukkorrózió

2.1.6. Hólyagkorrózió

Az elektrokémiai reakcióknak kitett acéloknál vagy a kis szilárdságú acélokban gyakran előfordul, hogy



6. ábra. A hólyagkorrózió

az acél hólyagosossá válik. A disszociációból származó atomos hidrogén abszorbeálódik az acél belsejébe, ahol az irreverzibilis csapdahelyeken megkötődve az atomos hidrogén molekuláris állapotba alakulhat, miáltal nő a nyomás és ez az acél hólyagosodását okozhatja. A hólyagok mérete az acél alakíthatóságának mértékével nő, erőteljes átalakításon átesett acéloknál 2-3 millimétert is elérhet (6. ábra).

2.2. Kémiai korrózió

A kémiai korrózió valamely fém és a gázhalmazállapotú környezete között jön létre, magasabb hőmérsékleten. A kémiai korrózióknál a fémek felületén nem fémes jellegű korróziós rétegek alakulnak ki. Kémiai korrózió esetén a fémion (Me^+) és az elektron (e^-) kilépése közötti távolság $d \leq 1 \text{ \AA}$. Az átlépés molekuláris távolságon belül történik, a fémion és az elektron egy termékbe épül be. A legkisebb mennyiségű folyadék is megváltoztatja a korrózió alaptípusát, kémiai korrózióból víz hatására elektrokémiai korrózió lesz. Az elektrokémiai korrózió sebessége nagyságrendekkel nagyobb a kémiai korrózióénál. A kémiai korróziók közül csak azokat érdemes megemlíteni, amelyek a hidrogén betárolása közben bekerült szennyezőanyagok (víz, kén-hidrogén, szén-dioxid) hatására keletkez(het)nek.

2.2.1. Oxigén- (O_2 -) korrózió

A rozsda a fémek felületén oxidáció által keletkezett réteg. Rozsda alatt általában a vasrozsdat értjük, amely a vas felületén víz és oxigén hatására képződő hidratált vas-oxidok és vas-hidroxidok keveréke. A folyamat:

- A levegő oxigénje hidroxidionná redukálódik

$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$$
- A vas lead két elektront

$$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$$
- A vízben lévő oldott anyagok felgyorsítják ezt a folyamatot, mivel segítik az elektromos vezetést. A keletkező OH^- -ionok és vas(II)-ionok csapadékot alkotnak

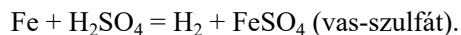
$$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$$
- Ez a csapadék rövidesen rozsduvá oxidálódik

$$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$$

2.2.2. Kén-hidrogén- (hidrogén-szulfid, H_2S -) korrózió

A kén-hidrogén vízben jól oldódik, mert a kénhidrogén és a víz molekulái hidrogénkötést képezhetnek egymással. A kénhidrogén a víznek protont is képes átadni, vagyis savként viselkedik (kénsav, H_2SO_4). Vizes oldata gyengén savas kémhatású, savmaradékionja a hidrogén-szulfidion és a szulfidion, sói a szulfi-

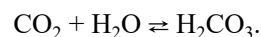
dok. A híg kénsav reakcióba lép a vassal, amelynek egyenlete:



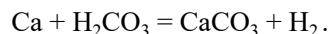
A fémfelületeken szulfid-szennyezés, fémek korróziója és kontakthibák léphetnek fel.

2.2.3. Szén-dioxid- (CO_2 -) korrózió

A szén-dioxid normál körülmények között légnemű, gázhalmazállapotú vegyület, a szén egyik oxidja. Vízben kismértékben oldódik (0,145 g/100 ml), a vízzel gyengén savas szénsavat képez. A szénsav bomlékony, gyenge sav, sói a karbonátok és a hidrogén-karbonátok. A vízben oldott CO_2 kémiai egyensúlyban van a szénsavval:



A szénsav egyes fémeket hidrogén fejlődése közben old, miközben karbonátok képződnek:

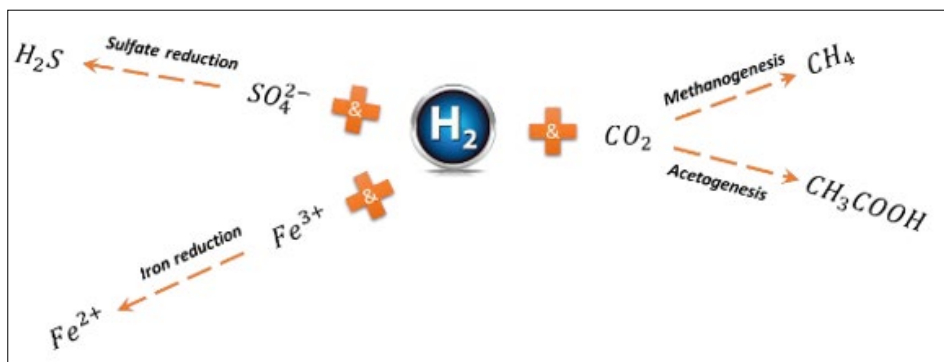


2.3. Mikrobiológiai korrózió

Mikrobiológiai korrózióról akkor beszélünk, ha fémek korrózióját mikroorganizmusok okozzák közvetlenül vagy közvetetten, az általuk termelt korrozív anyagok révén. A mikrobiológiai korrózióért felelős baktériumok közül a leggyakoribbak a szulfidokból vagy kénhidrogénből szulfátot, azaz kénsavat képző *Thiobacillus* vagy *Acidithiobacillus* nemzetség tagjai, a vasat oxidáló baktériumok, melyek a vasból vas-hidroxidot vagy vas-oxidot képeznek, miközben energiát nyernek. A szulfátlélegző baktériumok szulfidokat, illetve kén-hidrogént képeznek a szulfátokból, ilyenkor a kén-hidrogén korrozív hatásával kell számolnunk. Egy sor baktérium képes szerves savakat, lúgos vegyületeket termelni, amelyek szintén korróziót okozó anyagok. Az anaerob biokorrózió igen nagy problémát jelent(het), mivel az oxigén független mikroorganizmusok bizonyos enzimek termelése révén mintegy 10-szeres korróziósebességet okoznak, továbbá kén-hidrogént szabadítanak fel. Ennek az anaerob korrózióknak a legfőbb felelősei a szulfátredukáló baktériumok. A *Methanotrophic*, az *Acetotrophic* és *Hydrogenotrophic* baktériumok több mint 40 fajtája 4 biokémiai hatást vált(hat) ki a hidrogén föld alatti tárolásakor: metánképződés, acetátképződés, szulfátsökkenés és vascsökkenés. Ezek a baktériumok legjobban 90 bar nyomáson és 97 °C hőmérsékleten fejtik ki hatásukat.

A négy biokémiai hatás:

- Metánképződés: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
(ahol a CO_2 gáz van a tárolt H_2 -ben)



7. ábra. A négy biokémiai hatás

Szulfátredukáló baktériumok:
oxigénmentes környezetben a katódon képződő hidrogént használják fel szulfát redukcióra

$$8 \text{H}_{\text{adszorbeált}} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$$

A katódon adszorbeálódott hidrogént, amely fékezi a korróziót eltávolítja, így a korrózió gyorsul

A képződő szulfid megtámadja fémet és laza fém-szulfidot képez

8. ábra. A mikrobiológiai folyamat által előidézett elektrokémiai korrózió

- ❑ Acetátképződés: $2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
- ❑ Szulfátcsökkenés: $\text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ (ahol a SO_4^{2-} szulfát vízben oldott)
- ❑ Vascsökkenés: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (ahol a Fe_2O_3 vasoxid a termelőcső felületéről származik) (7. és 8. ábra)

2.4. Helyi baktérium korrózió

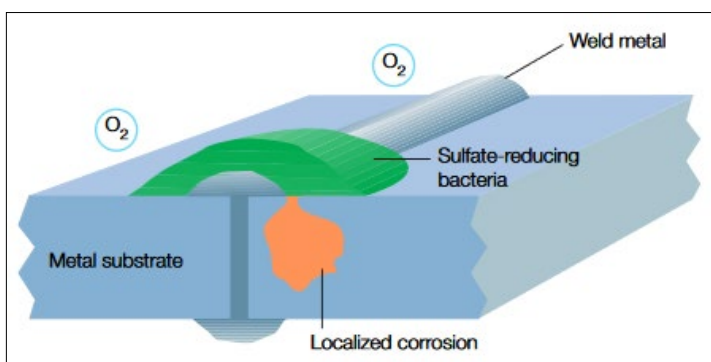
Amikor a béléscső és a termelőcső közötti gyűrűstér nem inhibált vízzel van feltöltve, a hegesztés környezetében helyi baktérium korrózió alakul(hat) ki. Ugyanis, a hegesztési varrat mellett folyamatosan létrejehet lyukkorrózió, és az emiatt keletkezett mélyedésbe szulfát-csökkentő baktériumtelepek alakul(hat)

nak ki. Ezek a baktériumok kén-hidrogént (H_2S) termelnek, amely felgyorsítja a korróziós folyamatot (9. ábra) [1–4].

3. Korrózió mechanikai hatásai

3.1. Bemaródás

Bemaródás a fémek felületének elhasználódása külső tényezők, jelen esetben korrózió hatására. A korrózió bármely formája során a fémek felületén kialakuló fellazult és elmorzsolódott anyagot a hidrogén ki- és betárolásának mozgása elsodorja, elszállítja és így a fémfelületen bemaródások keletkeznek. Ezek a bemaródások nagyobb felületet biztosítanak a további korrózióknak és ezáltal növekszik az anyagvesztés.



9. ábra. A helyi baktériumkorrózió

3.2. Erózió

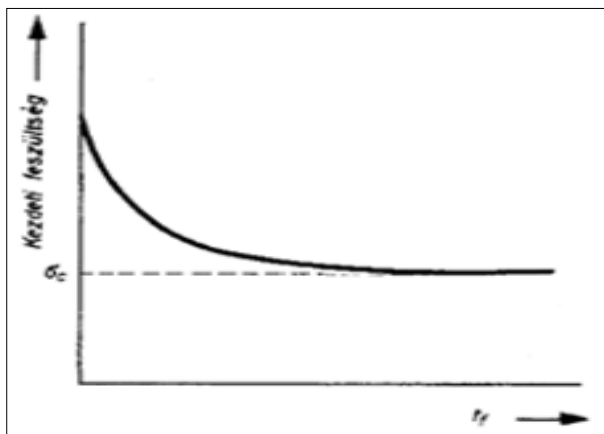
A hidrogén ki- és betárolásának mozgása során szállított, a korrózió által létrejött fellazult és elmorzsolódott anyag, mint eróziós (koptató) erő, a fémfelületet tovább koptatja. Az erózió által okozott kár nem olyan gyors, mint a korrózió. Lassú folyamat, a fém kopásmechanizmusa eleinte csupán néhány atomnyi vagy néhány mikrométernyi méretben károsít. Azonban az idő, valamint a ki- és betárolási ciklus növekedésével már olyan intenzitást érhetnek el és olyan méreteket ölthetnek, hogy mikroszkóppal és/vagy szabad szemmel is láthatóvá válnak.

3.3. Eróziós korrózió

Az eróziós korrózió az anyag felületének a mechanikai hatások miatt bekövetkező lebomlása. A nagy sebességgel áramló – esetenként szilárd részecskéket is tartalmazó – gáz mechanikai (koptató) hatása és a korrózió együttesen bemaródásokat okoz. A károsodás mértékére jelentős hatással van a gáz áramlási sebessége. Ahol erős örvénylés lép fel vagy nagy sebességgel ütközik a gáz a fémfelülethez (belső átmérváltozás), ott további jelentős károsodás keletkezik.

3.4. Feszültségkorróziós törés

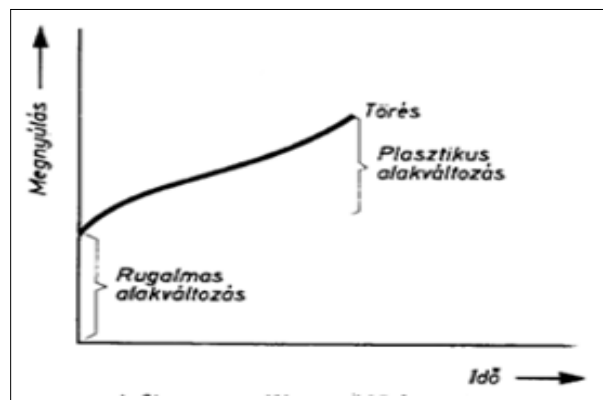
A feszültségkorróziós törés a szerkezeti anyagok (mechanikai) feszültség és a korróziós közeg együttes hatására következik be. A két igénybevétel együttes jelenléte egymás hatását fokozza. A károsodást kiváltó feszültség lehet hegesztés következtében visszamaradó belső feszültség vagy a csövek menetes összecsavarása során keletkezett külső feszültség. A külső feszültségek esetében csak a húzófeszültségek veszélyesek korróziós szempontból, a nyomófeszültség nem. A belső feszültségek általában veszélyesebbek, mert megjelenésük váratlan, értékük az azonos



10. ábra. A tönkremeneteli idő és a kezdeti feszültség összefüggése

anyagban is eltérő lehet. A károsodáshoz vezető feszültség általában megközelíti az anyag folyáshatárát, a károsodás kialakulásához jelentős indukciós idő szükséges. A feszültségkorrózió elsősorban a fém/ötvezet anyagi minőségétől, a korróziós közegtől és a feszültség nagyságától függ. Ha egy fém feszültség és korróziós közeg együttes hatásának van kitéve, általános tapasztalat, hogy minél nagyobb a kezdeti feszültség, annál rövidebb a tönkremeneteli idő (t_f). Létezik egy minimális feszültség, amely alatti igénybevétel esetén feszültségkorróziós törés még igen hosszú idő alatt sem következik be – ez a küszöbfeszültség (σ_c) (10. ábra).

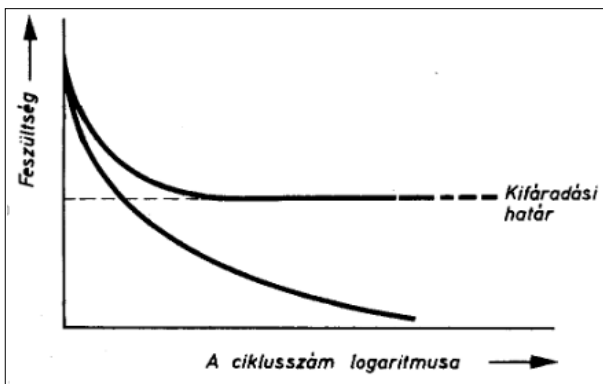
Amennyiben a mechanikai feszültség nagyon nagy, az anyag gyors törésére kerül sor, nincs idő arra, hogy a korróziós közeg kifejtsse hatását. A küszöbfeszültségtől nagyobb, de azonnali törést nem okozó állandó terhelés esetén, először is egy rugalmas deformáció következik be. Ezt követően az anyag többkevesebb plasztikus alakváltozást szenved el, miközben repedések keletkeznek és haladnak tovább. Ebben a folyamatban a korróziós közeg is részt vesz. A repedések miatt a hatékony keresztmetszet folyamatosan csökken, és amikor az egységnyi (ép) keresztmetszetre eső feszültség eléri a szakítószilárdságot, bekövetkezik a törés (11. ábra). A hőmérséklet növekedése általában elősegíti a feszültségkorróziós károsodást.



11. ábra. A fém megnyúlása az idő függvényében

3.5. Korróziós kifáradás

Korróziós kifáradásnak – a feszültségkorrózióknak megfelelő egyirányú igénybevétellel ellentétben – a váltakozó vagy fluktuáló feszültségnek (hidrogén be- és kitáplálás váltakozása, nyomásváltozások, áramlási sebesség változások, hőmérsékletváltozások stb.) kitétt fémek korróziós közegben történő tönkremenetelét nevezik. A feszültségkorrózió csak adott fémeken és közegekben keletkezik, a korróziós kifáradás ellenben gyakorlatilag minden fémeken és közegekben előfordul. A korróziós kifáradás függ a feszültségváltozások számától, az un. ciklusszámától (12. ábra).



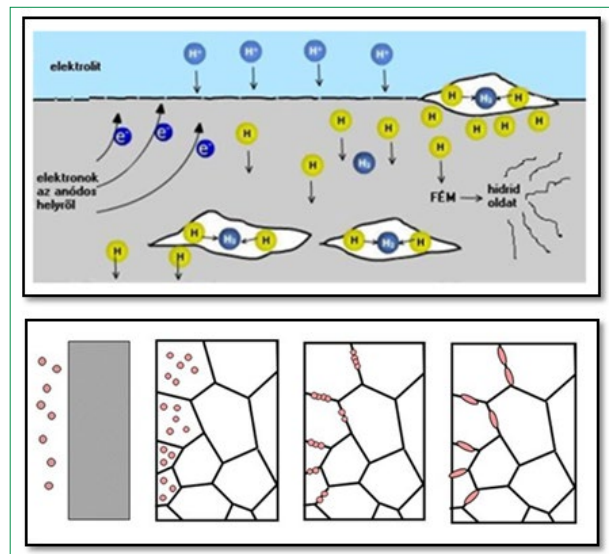
12. ábra. A feszültség és a ciklusszám összefüggése

A felső görbe a korrózió nélküli kifáradásra, az alsó pedig a korróziós közegben történő kifáradásra vonatkozik. A korrózió nélküli kifáradás görbéje a ciklusszám növelésekor a határérték felé tart, ezt nevezik az anyag kifáradási határának. Fémek a kifáradási határ alatti feszültségek gyakorlatilag végtelen számú ismétlését képes elviselni törés nélkül. Korrózív közegben gyakorlatilag nincs kifáradási határ, a törés a megfelelő ciklusszámnál mindenféleképpen bekövetkezik. Az anyagok viselkedését azzal a legnagyobb feszültséggel szokták jellemezni, amelyen a megadott számú ciklust még törés nélkül elviseli. A korróziós közegtől mentes fásztás általában egyetlen törést idéz elő az anyagban. Korróziós kifáradásakor általában több repedést találnak egymás mellett, a repedések transzgranulárisak (szemcsén túliak). Azonos időtartam esetén a nagyobb igénybevételi frekvencia károsabb, azonos ciklusszám esetén viszont kisebb frekvenciánál van nagyobb károsodás, mert több idő áll rendelkezésre a korrózió kifejlődéséhez. Általános tapasztalat szerint nincs szoros összefüggés a korróziós kifáradással szembeni ellenállás és a fém szakítószilárdsága között, a közepesen ötvözött acélok csak kicsivel bírják jobban az ilyen igénybevételt. Az általános korrózióknak jobban ellenálló króm-acélok viszont a korróziós kifáradást jobban tűrik. A feszültségkorrózióknak kitett szerkezetek élettartamát igen nehéz előre megbecsülni, és a veszélynek kitett szerkezetek üzem közbeni ellenőrzése is problematikus a szokásos roncsolásmentes vizsgálati módszerekkel. Ezért a feszültségkorrózió megelőzésében arra kell törekedni, hogy ennek veszélyét teljesen kizárják.

4. Hidrogénridegedés

A hidrogénridegedés lényege, hogy bizonyos körülmények között az elemi hidrogén bediffundál az acélszerkezetek kristályrácsaiba és ott felhalmozódhat. A fémbe diffundáló hidrogénatomok megváltoztatják annak mechanikai tulajdonságait, az atomok közti kötést gyengítve a fémot rideggé teszik. Húzó igénybevételnél ez a hatás a repedés hegye előtt halad né-

hány atomnyi távolságban, és repedés előrehaladását okozza. A hidrogén eredetét tekintve a jelenség nem specifikus. A hidrogén annál inkább fokozza a fém ridegedését, minél kisebb annak a plasztikus deformálhatósága, minél nagyobb a szakítószilárdsága, illetve a hidrogéntartalma. A fémekben lévő atomos hidrogén az üregekben, zárványok felületén molekulákká rekombinálódhat, ami óriási nyomást kifejtve segíti a repedések kialakulását. Lágyabb acélokon a hidrogénmolekulák keletkezése a felülethez közel hólyagok megjelenésével is jár. A hidrogénridegedés előfordul nagyszilárdságú ferrites és martenzites acélokon is, igen sok hidrogént tartalmazó közeg esetén. A rozsdamentes acélok kevésbé hajlamosak a hidrogénfelvételre. A hidrogénridegedés ellen legjobb védelem a hidrogénfelvétel megakadályozása szerves vagy szervetlen bevonatok és megfelelő szerkezeti anyagok alkalmazásával (13. ábra).



13. ábra. A hidrogénridegedés

5. Szivárgás

A hidrogén szivárgása nyomáskülönbség vagy gravitáció hatására fellépő nagy sebességű gázmozgás. A hidrogén molekulája igen kicsi és igen kis tömegű, a legkönnyebb gáz (sűrűsége 14,4-szer kisebb a levegőnél), a hőmozgási sebessége igen nagy (0 °C-on 1845 m/sec), nagy a diffúziósebessége és az apoláros molekulaszervezete miatt a vízben gyakorlatilag nem oldódik. Ezért a legkisebb résekben (korróziós lyukak és repedések, menet-tömítetlenség, egyéb tömítetlenségek, hibás hegesztési varrat stb.) keresztül minden fluidumot megelőzve a tároló kútból nagy sebességgel tör a felszínre. Szintelen és szagtalan, a levegővel keveredve potenciális tűz- és robbanásveszélyes, a külső légtérbe kiszivárgó hidrogéngáz spontán meggyulladhat. Hidrogén- és oxigéngáz 2:1 térfogatarányú keveréke az ún. durranógáz, meggyújtásakor igen hevesen

robban. Továbbá a hidrogénlángok, amellet, hogy nagyon forróak, szinte láthatatlanok, és így véletlen égési sérülésekhez is vezethetnek [5].

6. Be- és kitárolás közbeni korrózió

A hidrogén föld alatti tárolása ciklikusan történik. Egy tárolási ciklus (T_c) három szakaszból áll: betárolás (T_{be}), tárolás ($T_{tárol}$) és kitárolás (T_{ki}). Mindhárom szakaszban vannak állandó korróziós tényezők, de van a szakaszokra külön-külön jellemző korrózió is. A korrózió típusát és mértékét befolyásolja:

- a tárolt hidrogén (H_2) koncentrációja (10–100%);
- a hidrogénnel együtt tárolt metán (CH_4) koncentrációja (0–90%);
- a tárolt gáz vagy gázkeverék szárazsága és tisztasága;
- a szennyezőanyagok (H_2O , O_2 , H_2S , CO_2) mennyisége;
- a nyomás és a hőmérséklet, valamint azok változása;
- a termelőcsőben kialakult feszültségek és azok változása;
- a be- és kitárolási sebesség;
- a tárolási idő;
- a termelőcső kémiai, fizikai és mechanikai tulajdonságai.

Az előző fejezetekben felsorolt korróziótípusok és korróziós hatások külön-külön is, illetve együttesen is hat(hat)nak.

7. A tárolás feltételei

7.1. Idő

Az idő a tárolás feltételei közül az egyik megfoghatatlan tényező. Az egy tárolási ciklus (T_c) három időszakaszból áll: betárolási idő (T_{be}), tárolási idő ($T_{tárol}$) és kitárolási idő (T_{ki}).

$$T_c = T_{be} + T_{tárol} + T_{ki}$$

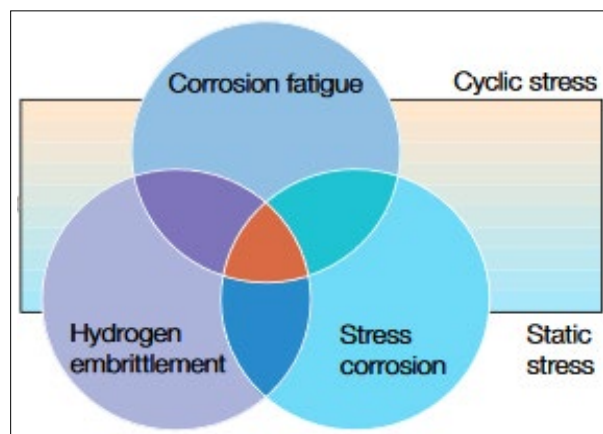
A betárolási időt a tárolóréteg nyelőképessége, a betárolandó gáz mennyisége, a kompresszor, a szállító vezeték és a termelőcső kapacitása határozza meg. A betároláskor fellépő dinamikus mechanikai hatások (nyomás- és hőmérsékletváltozás) következtében kialakuló feszültségváltozások és a betárolás közbeni korrózió minél kisebb betárolási sebességet kíván(na) meg.

A tárolási idő a tárolt gáz felhasználásának függvénye, amely tárolási ciklusonként lehet állandó, de lehet változó is. A megváltozott feszültségek állandósulása a minél hosszabb tárolási időt, a kialakuló korrózió pedig a minél rövidebb tárolási időt kíván(na) meg.

A kitárolási idő gyorsaságánál ugyanaz mondható el, mint a betárolási időnél, illetve a kitárolás időegység alatti mennyiségét a felhasználó és a fogyasztó határozza meg. A kitároláskor fellépő dinamikus mechanikai hatások (nyomás- és hőmérsékletváltozás) következtében kialakuló feszültségváltozások és a kitárolás közbeni korrózió minél lassabb kitárolási sebességet kíván(na) meg.

7.2. Ciklusszám

A ciklusszám a tárolás feltételei közül a másik megfoghatatlan tényező. A ciklusok számát elsősorban a fogyasztói és felhasználói igények határozzák meg. A tároló kút szempontjából olyan szerkezeti anyagok kiválasztása szükséges, amely mind a hidrogén jelenlétét, mind pedig nagymérvű ciklusszámot elviselje. A termelőcsőben kialakult sztatikus feszültségek, a hidrogénridegedés, a feszültségekorrózió és a korróziós kifáradás mellett a ciklikusság miatt kialakult feszültségek is hozzájárulnak a termelőcső tönkremeneteléhez. Ciklusszámot előre kiszámolni vagy kalkulálni nem lehet, azt a gyakorlat fogja megmutatni (14. ábra).



14. ábra. A ciklusszám hatása

8. A hidrogén által okozott egyes hatások

A szénacélok hidrogén indukálta meghibásodását általában a hidrogén szilárdsági tulajdonságokra, a kifáradásos repedések növekedési sebességére és a törési szívósságra gyakorolt hatása alapján értékelik.

8.1. A hidrogén nyomásának hatása

A szénacélokban a hidrogén okozta ridegedés mértéke növekszik a hidrogéngáz parciális nyomásának növekedésével, ugyanakkor a mechanikai tulajdonságokra való hatása alacsony nyomáson nagyobb, nagyobb nyomáson pedig kisebb hatása van. A mechanikai tulajdonságok elsősorban a fém hidrogéntartalmától

függenek. Egyes esetekben a mechanikai tulajdonságok korrelálnak a hidrogén nyomásának négyzetgyökével, mivel egy adott nyomástartományban a hidrogén egyensúlyi rácskoncentrációja a hidrogénnyomás négyzetgyökével változik. Azonban jobb a nyomás helyett a hidrogén fugacitását (beszivárgását) figyelembe venni, mivel a fugacitás határozza meg a fémekben oldott hidrogén rácskoncentrációját nagy nyomáson. A fugacitás számítása:

$$f = p \cdot \exp\{b/RT\},$$

ahol

p : a hidrogéngáz parciális nyomása (MPa);

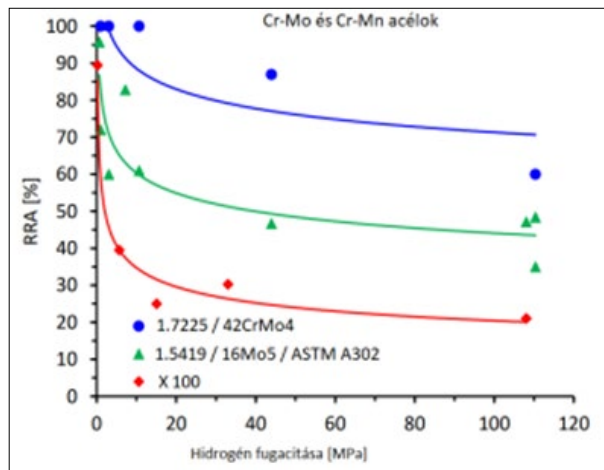
b : állandó, hidrogén esetén $15,84 \text{ cm}^3/\text{mol}$;

R : általános gázállandó, $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$;

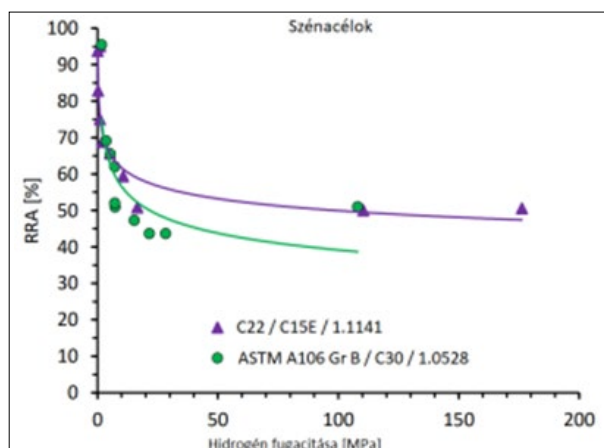
T : hőmérséklet (K).

Megjegyzés: szobahőmérsékleten és alacsony nyomáson $f \approx p$.

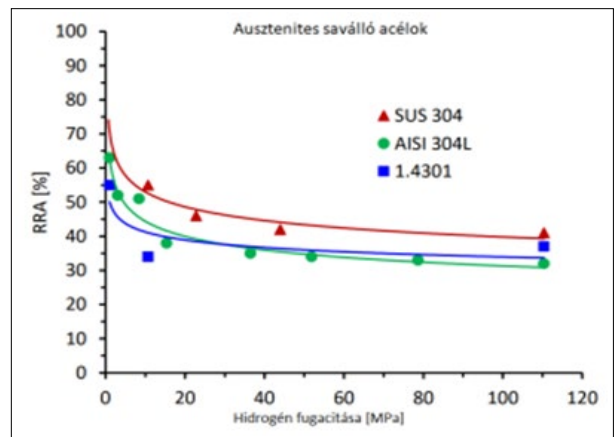
A hidrogén hatása a nyomás növekedésével erősödik, majd fokozatosan állandósul, azonban igen magas nyomáson – jellemzően 200 MPa felett – a hatása ismét erősödhet (15., 16., 17. és 18. ábra).



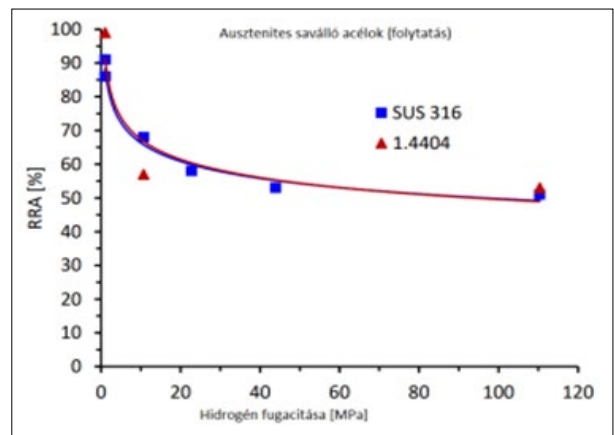
15. ábra. A Cr-Mo és Cr-Mn acélok ridegedése a fugacitás függvényében



16. ábra. A szénacélok ridegedése a fugacitás függvényében



17. ábra. A Cr-Ni ötvözetű, ausztenites korrózióálló acélok ridegedése a fugacitás függvényében



18. ábra. Az ausztenites Cr-Ni-Mo ötvözetű, korrózióálló acélok ridegedése a fugacitás függvényében

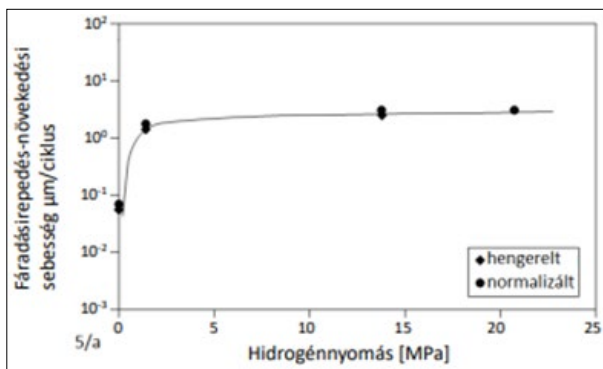
8.2. A szennyezőanyagok hatása

Vizsgálatokat végeztek, hogy mely szennyezőanyagok azok, amelyek inhibitoroként működnek, azaz jelenlévő hatásuk csökkenti vagy esetleg kiküszöböli a hidrogénnek a szénacélok mechanikai tulajdonságokra gyakorolt káros hatásait. Az oxigén (O_2), a szén-monoxid (CO), a kén-dioxid (SO_2), a nitrogén-dioxid (NO_2) és a szén-diszulfid (CS_2) azok a szennyezőanyagok, amelyek hatásosnak bizonyultak azáltal, hogy akadályozzák a fém hidrogénfelvételével járó felületi reakciókat. Általában elmondható, hogy a szennyezőanyagok abszolút parciális nyomása az a változó, amely a hidrogén hatásának visszaszorításáért felelős, ezért a szennyező gáz(ok) koncentrációja egyre nagyobb jelentőségűvé válik a hidrogéngáz nyomásának növekedésével.

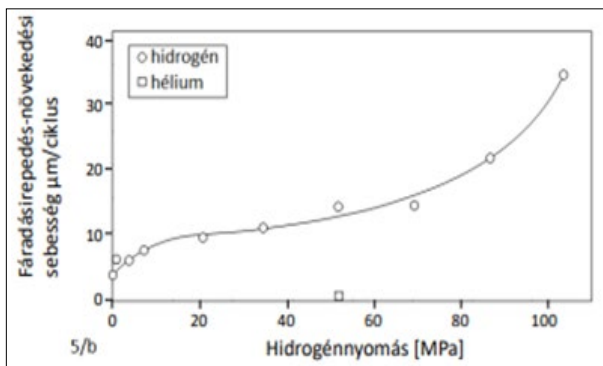
8.3. A hidrogén hatása a kifáradási-repedésnövekedési sebességére

A szerkezeti fémekben, vegyileg semleges légkörben mért kifáradási-repedésnövekedési sebességet (ango-

lul: *fatigue crack growth rate*, FCGR) a hidrogénes környezet tízszeresére vagy akár annál nagyobb mértékben is növelheti. Egy küszöbnyomás felett a mechanikai tulajdonságok nem változnak tovább (19. és 20. ábra).



19. ábra. A kifáradási-repedésnövekedési sebesség a hidrogénnyomás függvényében az SA-100 acélnál



20. ábra. A kifáradási-repedésnövekedési sebesség a hidrogénnyomás függvényében az HY-100 gyengén ötvözött acélnál

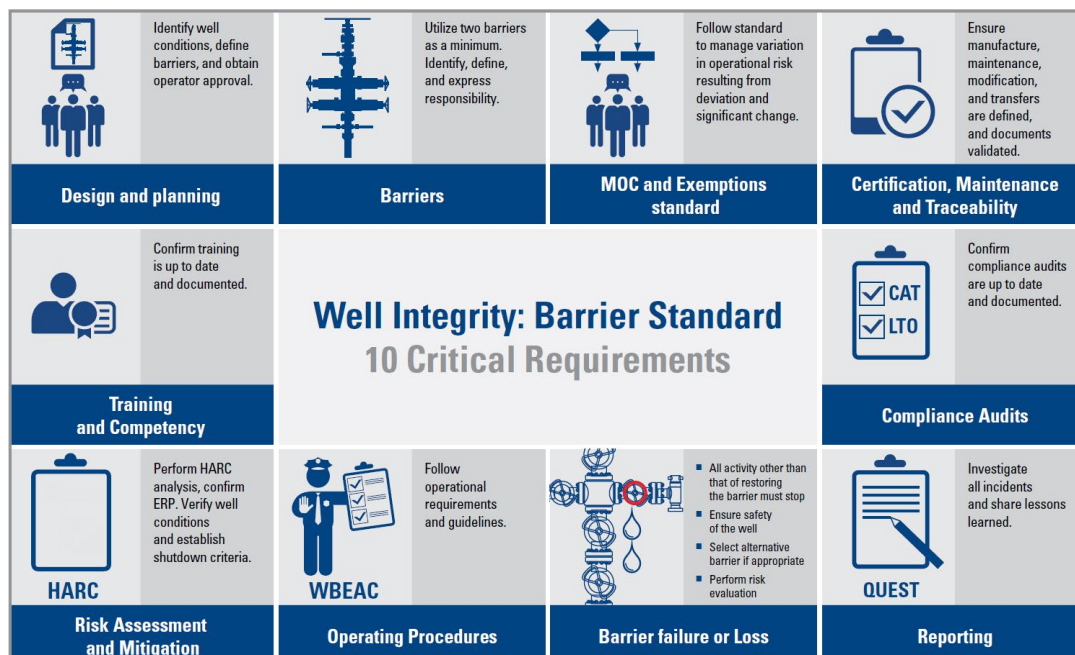
8.4. Terhelési frekvencia hatása

A mechanikai rendszereket gyakran éri tartósan ciklikus, illetve harmonikus terhelés, melynek hatására a szerkezet szintén harmonikus válasszal reagál. A harmonikus válaszanalízis egy lineáris szerkezet időben szinuszosan változó terhelés(ek) hatására bekövetkező egyensúlyi választ adja meg (tranzien rezgések vizsgálatára nem alkalmas). Ez segíti feltárni a gerjesztett rezgéseknek kitett szerkezet viselkedését (kifáradás, rezonancia stb.). A válaszanalízis során megállapították, hogy az FCGR a csökkenő terhelési frekvenciával növekszik. Ez a tendencia nem folytatódik a végtelenségig, az FCGR a frekvencia csökkenésével egy felső platót ér el, vagyis csökkenő frekvenciával addig nő, amíg el nem ér egy határfrekvenciát, ez alatt az FCGR független a frekvenciától. Ferrites acélok esetében a technológiai szempontból releváns tartomány $20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ alatt van, ekkor a plató körülbelül a 0,1–1 Hz alatti frekvenciákon kezdődik. Ezen terhelési ciklus időtartama elegendő ahhoz, hogy a hidrogén bediffundáljon a fémbe, és teljes mértékben telítse a repedéscsúcsot [6].

9. Kútintegritás

A kútintegritás azoknak a műszaki, üzemeltetési és szervezési feladatoknak az összessége, amelyet annak érdekében kell megtenni, hogy a hidrogén föld alatti tárolásának kockázatát minimálisra csökkentsék a kút teljes élettartama során. A kútintegritás 10 legfontosabb eleme:

- ❑ legjobban megvalósítható méretezés és tervezés;
- ❑ legalább két biztonsági zárás létrehozása;
- ❑ változások kezelése és utasítások szükség szerinti módosítása;



21. ábra. A kútintegritás elemei

- ❑ gyártási, karbantartási és módosítási tanúsítványok megléte és érvényessége;
- ❑ felülvizsgálatok naprakész teljesítése és dokumentálása;
- ❑ bekövetkezett események és azokból levont tanulságok ismertetése;
- ❑ biztonsági zárás(ok) meghibásodásának vagy elvesztésének kezelése;
- ❑ üzemeltetési utasítások megléte és folyamatos karbantartása;
- ❑ kockázatok felmérése és csökkentése;
- ❑ folyamatos szakmai képzés, szükséges szaktudás biztosítása és dokumentálása (21. ábra).

10. Kockázatelemzés

A kockázatmenedzsment az öt menedzsment funkció (5MF) a kockázatok elleni védekezésre, illetve ennek vezetői feladataira történő vonatkoztatását, valamint az öt menedzsment funkció megvalósítását jelenti. A kockázatmenedzsment öt funkciója:

- ❑ Kockázattervezés: magába foglalja a kockázattervezés megtervezését és megszervezését, a kockázatok feltérképezését és beazonosítását, a kockázatok elemzését, valamint a kockázatok elleni védekezés megtervezését.
- ❑ Kockázatkezelés: tartalmazza a kockázatkezelés kivitelezésének és végrehajtásának megszervezését, a folyamatszervezést, a technológiák, eljárások, ügyrendek és munkaköri feladatok szabályozását, valamint a vonatkozó kézikönyvek és kezelési útmutatók elkészítését.
- ❑ Irányítás: feladata a kockázatkezelés végrehajtásának irányítása.
- ❑ Ellenőrzés: feladata a kockázattervezés, kockázatkezelés és végrehajtás ellenőrzése.
- ❑ Továbbfejlesztés: tartalmazza a teljes kockázatmenedzsment továbbfejlesztését, a tanulságok feljegyzését és hasznosítását.

A kockázatelemzés a kockázatmenedzselési eljárásban a lehetséges kockázatok azonosítása, csoportosítása és besorolása az üzemeltetés ideje alatt (része a kútintegritásnak is). A hidrogén föld alatti tárolásakor három kockázati szint különböztethető meg:

- ❑ alacsony [1];
- ❑ közepes [2];
- ❑ magas [3].

A hidrogén föld alatti tárolásakor négy kockázati csoportot lehet felállítani:

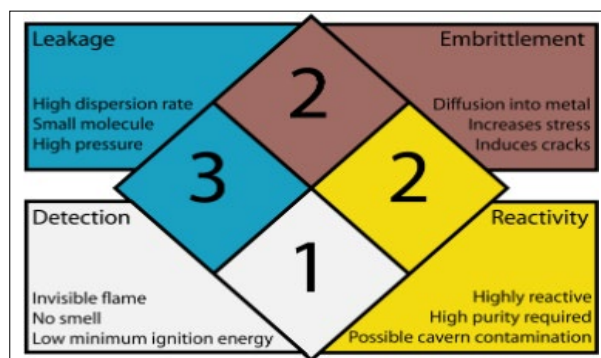
- ❑ reakcióképesség;
- ❑ ridegedés;
- ❑ szivárgás;
- ❑ észlelés.

Reakcióképesség: ide sorolható a tárolt hidrogén tisztasága, a korróziós, a biokémiai és a mechanikai hatások – kockázati szint 2.

Ridegedés: ide sorolható a hidrogénridegedés, a feszültségek növekedése/váltakozása és az előidézett repedések, meghibásodások – kockázati szint 2.

Szivárgás: ide sorolható a hidrogén kis molekula mérete miatti hatások, a nagy nyomás és a nagy diszperzió-sebesség – kockázati szint 3.

Észlelés: ide sorolható a hidrogén szagtalansága, az alacsony gyulladási és robbanási energia és a láthatatlan égés – kockázati szint 1. (22. ábra).



22. ábra. A kockázati szintek

11. Befejezés

Ez az összeállítás egy rövid összefoglalója annak, hogy a hidrogénnek milyen hatása van a fémek környezetére föld alatti tárolása esetén. Nem több és nem kevesebb célja, hogy a föld alatti tárolásban közreműködő műszaki szakembereknek felhívja a figyelmét a megoldandó mindennapi problémákra (anyagkiválasztás, technológia meghatározása, biztonság stb.). Bizonyára a jövőben még számtalan kutatás, tanulmány és publikáció készül el ebben a témában, de remélem, hogy ez az összeállítás mindennek egy kiindulási pontja lesz.

Irodalom

- [1] Denis Brondel, Randy Edwards, Andrew Hayman, Donald Hill, Shreekant Mehta, Tony Semerad: Corrosion in the oil industry. Oilfield Review, April 1994.
- [2] Understanding the Impact of Corrosion on the Oil and Gas Industry. CDI Products, September 10, 2024.
- [3] Syed Hasnain Ali Pirzada: Corrosion in oil and gas industries: A review. Oilfield Review, November 2022.
- [4] Olha Zvirko, Oleksandr Tsyurulnyk, Sebastian Lipiec, Ihor Dzioba: Evaluation of corrosion, mechanical properties and hydrogen embrittlement of casing pipe steels with different microstructure. Materials, 14(24), 2021, 7860. <https://doi.org/10.3390/ma14247860>
- [5] Kovács Judit, Lukács János: Hidrogénnel kapcsolatos károsodási módok acélcsővek esetén. Multidiszciplináris Tudományok, 13(1) 2023. december. <https://doi.org/10.35925/j.multi.2023.1.15>
- [6] Mérő Tamás, Lovas László: A hidrogén hatása egyes acélok mechanikai tulajdonságaira. Anyagvizsgálók Lapja, 2022/II.