

www.economos.com

quality sealing and engineering plastics solutions

ECONOMOS[®]

**Einfluss von SAUERGAS auf die
Eigenschaften von Dichtungswerkstoffen**

Neue Werkstoffe

Einfluß von Sauer gas auf die Eigenschaften von Dichtungswerkstoffen

Th. Schwarz, ECONOMOS® Austria GmbH.

Im allgemeinen werden an Dichtungen, die in Anlagen für die Erdöl- und Erdgasförderung eingesetzt werden, extreme Anforderungen hinsichtlich Chemikalien-, Temperatur- und Druckbeständigkeit gestellt. Da ein Dichtungsschaden oder -ausfall die Funktionsfähigkeit dieser Anlagen stark beeinträchtigen oder gar zum Stillstand der Anlagen führen kann, ist die Auswahl geeigneter Dichtungswerkstoffe von elementarer Bedeutung.

Hinsichtlich der Chemikalienbelastung ist neben den Grundbestandteilen Erdöl und Erdgas, diversen Förderhilfen wie aminischen Korrosionsschutzinhibitoren und Bohremulsionen, der Schwefelwasserstoffgehalt von besonderer Problematik. Dieses Gas ist neben der Toxizität und seinen korrosiven Eigenschaften auch im Hinblick auf sein aggressives Verhalten gegen elastomere Dichtungswerkstoffe besonders problematisch und aus diesem Grund Gegenstand dieser Abhandlung.

1. Einleitung

Dichtungen aus elastomeren Werkstoffen, die in der Erdöl- bzw. Erdgasförderung, in Raffinerien oder beim Transport dieser Rohstoffe eingesetzt werden, sind mannigfaltigen und zum Teil extremen Belastungen hinsichtlich Temperatur, Druck und dem Einwirken von verschiedensten Chemikalien ausgesetzt. Die Einwirkung dieser Chemikalien in Kombination mit hohen Temperaturen und mechanischer Belastung bewirkt bei organischen

Werkstoffen wie z.B. Elastomeren und Thermoplastischen Kunststoffen chemische und physikalische Vorgänge, die insbesondere bei Langzeiteinwirkung eine Zerstörung der Materialien zur Folge haben kann. Neben zahlreichen Chemikalien die in der Erdölexploration in verschiedenster Form anzufinden sind, wie z.B. aliphatische, naphthenische und aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, Inhibitoren, Säuren und sonstige Förderhilfsstoffe, Salzwasser, Kohlendioxid, etc., ist Schwefelwasserstoff (H₂S) ein besonders kritischer Bestandteil von Erdölen und -gasen. Schwefelwasserstoff, das üblicherweise als Sauer gas bezeichnet wird, kann in Rohölen und Erdgasen in unterschiedlichster Konzentration vorkommen; in manchen Regionen können sogar extreme Mengen von 16 % und mehr in sauren Erdgasen enthalten sein [1].

Schwefelwasserstoff ist nicht nur für zahlreiche Korrosionsprobleme bei Metallen verantwortlich, sondern bewirkt auch bei den meisten elastomeren Dichtungswerkstoffen physikalische und chemische Veränderungen wie hohe Quellung und chemische Degradation, insbesondere bei den Werkstoffen, die üblicherweise in der Erdölexploration eingesetzt werden wie z.B. Fluorkautschuk (FKM). Aus diesem Grund ist die Sauer gasbeständigkeit von Dichtungen, die in der Erdöl- und Erdgasexploration eingesetzt werden, wie z.B. Abdichtungen für Packers, Blowout Preventers, X-mas Trees, Surface Wellhead Equipment, Subsurface Safty Valves, etc. von elementarem Interesse.

Üblicherweise werden in der Ölexploration geeignet formulierte Elastomere aus der Gruppe der Nitrilkautschuke (NBR), der hydrierten Nitrilkautschuke (HNBR) und der Fluorkautschuke (FKM, FKM) eingesetzt. In Spezialfällen werden auch Spezialelastomere wie Tetrafluorethylenpropylen-Kautschuk (TFE/P), Perfluorkautschuke (FFKM), etc. verwendet. NBR-Elastomere, die bis maximal 100 °C eingesetzt werden können, sind im Normalfall nur bedingt

Material	Norm	Einheit	H-Ecopur™	Ecorubber-H™	HNBR/T	Ecorubber 2™ (FPM 1)	FPM 2
Kurzbezeichnung	--	--	TPU/YAU	HNBR	HNBR	FPM	FPM
Farbe	--	--	rot	schwarz	schwarz	braun	schwarz
Härte	DIN 53505	Shore A	95	83	80	88	78
100%-Spannungswert	DIN 53504	N/mm ²	15	10	11	11	11
Reißfestigkeit	DIN 53504	N/mm ²	58	21	17	13	18
Reißdehnung	DIN 53504	%	410	240	150	130	160
Compression Set 100 °C / 24h	DIN 53517	%	30	20	16	--	--
Compression Set 175 °C / 24h	DIN 53517	%	--	--	--	8	8
obere Gebrauchstemp.	--	°C	110	150	150	200	200
untere Gebrauchstemp.	--	°C	-20	-25	-35	-20	-20

Tabelle 1: Materialbeschreibung und Spezifikation

™: Handelsname der Fa. ECONOMOS®

gegen sauer gashaltige Medien beständig [2, 3]. HNBR-Elastomere gelten im Prinzip als gut bis sehr gut beständig in sauer gashaltigen Umgebungen [2, 4] und werden in der Erdölexploration bei Temperaturen bis max. 150 °C eingesetzt. Für noch höhere Temperaturbereiche bis ca. 200 °C werden im Normalfall FPM-Vulkanisate herangezogen, die bei geeignetem Aufbau als unkritisch bei Sauer gasatmosphäre gelten [5]. In anderen Nachschlagewerken wird diesbezüglich keine eindeutige Stellungnahme gemacht [2, 3].

Bezüglich der Verwendung von Polyurethanelastomeren (TPU, YAU, etc.) finden sich in der einschlägigen Fachliteratur im Prinzip keine Informationen. Diese Werkstoffklasse, die sich aufgrund der hervorragenden Festigkeits- und Verschleißigenschaften immer stärker am Dichtungsmarkt etabliert, ist - seit Chemikalien- und hydrolysebeständige Spezialtypen verfügbar sind [6, 7] - auch für die Öl- und Gasförderung von immer stärkerem Interesse. So finden sich Anwendungen wie Stangen-, Kolbendichtungen und Abstreifer für Downhole Completions Tools und Drilling Tools, Packungen für Subsea Gate Valves und Nutringe als statische Abdichtung in Subsea Connectors.

Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit die Verträglichkeit von einem Vertreter dieser Werkstoffgruppe mit Sauer gas im Vergleich

zu Elastomeren aus der Gruppe der hydrierten Nitrilkautschuke (HNBR) und Fluorkautschuke (FKM) betrachtet werden.

2. Experimentelles

2.1. Untersuchte Werkstoffe

Die Untersuchungen wurden an einem Polyurethanelastomer (TPU), an zwei HNBR-Typen und an zwei Fluorelastomeren durchgeführt. Die Materialien sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Bei H-ECOPUR® handelt es sich um ein hydrolysefestes und mineralölbeständiges thermoplastisches Polyurethanelastomer, bei ECORUBBER-H um einen hydrierten Nitril-kautschuk mit normaler Kälteflexibilität. HNBR/T ist eine HNBR-Type mit verbesserter Kälteflexibilität, bei den beiden FPM-Qualitäten handelt es sich jeweils um Copolymere mit unterschiedlichen Füllstoffen und Härtegraden.

2.2. Sauer gasauslagerung

Die Auslagerungsversuche wurden am Institute of Petroleum Engineering, Technical University of Clausthal, durchgeführt.

In Anlehnung an den NORSOK-Standard M-CR-710 wurden zwei Sauer gasatmosphären mit unter-

schiedlichen Schwefelwasserstoffgehalt gewählt (*Atmosphäre 1*: 5% H₂S, 10% CO₂, 85% CH₄; *Atmosphäre 2*: 1% H₂S, 10% CO₂, 89% CH₄). Die Lagerungstemperatur liegt bei 80 °C, die Materialien wurden bei einem Druck von 100 bar (10 MPa) in einem Autoklaven gelagert. Die Probekörper wurden über 6 Wochen gelagert, bei den Polyurethanwerkstoffen wurden - aufgrund nicht vorhandener Erfahrungswerte - auch Proben nach ein und drei Wochen entnommen. Die Druckentlastung erfolgte nicht schlag-artig, so daß eigentlich nicht von Bedingungen gesprochen werden kann, die üblicherweise zu explosiver Dekompression führen.

Überprüfungen

Die Überprüfung der Härte-, Masse- und Volumenänderung sowie die optische Kontrolle der Prüfkörper auf Blasen, etc. erfolgte unmittelbar nach Entnahme der Prüfkörper im Prüflabor des Institutes. Die Zugprüfung und eine nochmalige Härtemessung erfolgte nach einer Lagerung der Prüfkörper von mindestens drei Monaten bei Raumtemperatur im Prüflabor der Fa. ECONOMOS®. Damit kann sichergestellt werden, daß nur chemische Effekte (Degradation, Rißbildung, etc.) das Ergebnis beeinflussen und physikalische Effekte wie z.B. Quellung weitgehend eliminiert sind.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 1 ist das Quellungsverhalten des Polyurethanwerkstoffes H-ECOPUR® mit zunehmender Lagerungsdauer in Sauer gas bei 80 °C und 100 bar Druck dargestellt. Für beide Gase ergibt sich über die

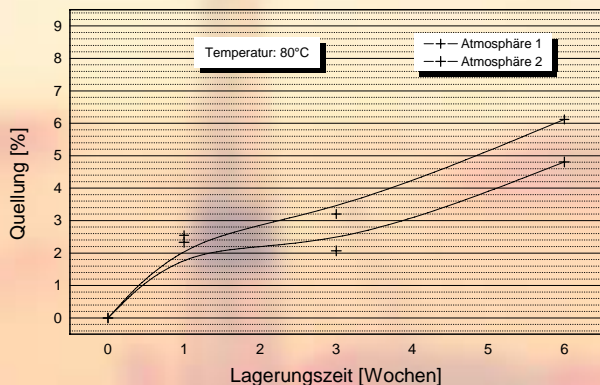


Abb. 1: Quellung von H-ECOPUR® in zwei Sauer gasatmosphären bei 80 °C in Abhängigkeit der Lagerungsdauer.

Abb. 2: Zugeigenschaften (Reißfestigkeit u. -dehnung) von H-ECOPUR® für verschiedene Sauer gasatmosphären in Abhängigkeit der Lagerungsdauer (T = 80 °C, p = 100bar)

komplette Lagerungszeit ein ähnlicher Kurvenverlauf. Die Volumenzunahme ist in beiden Sauer gasatmosphären als außerordentlich gering anzusehen, wobei sie in der Atmosphäre mit dem höheren Schwefelwasserstoffanteil etwas deutlicher ausfällt. Die gute Verträglichkeit von H-ECOPUR® mit Sauer gas zeigt sich auch dadurch, daß sich über die gesamte Lagerungszeit keine Änderung in der Shore A-Härte des Materials ergibt. Einen weiteren Beweis für die gute Kompatibilität dieses Werkstoffes mit hochkonzentriertem Sauer gas liefert die Betrachtung der Änderungen in den Zugeigenschaften von H-ECOPUR® mit zunehmender Lagerungsdauer (Abb. 2). Aus dieser Abbildung geht klar hervor, daß die niedrigkonzentrierte Sauer gasatmosphäre 2 praktisch keinen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften des Werkstoffes ausübt, während bei der höherkonzentrierten Atmosphäre 1 nach 168 Stunden Lagerungszeit ein kurzzeitiger Abfall von Reißfestigkeit und -dehnung auftritt, der durch Umstrukturierungsprozesse in den

kristallinen und parakristallinen Domänen dieses segmentierten

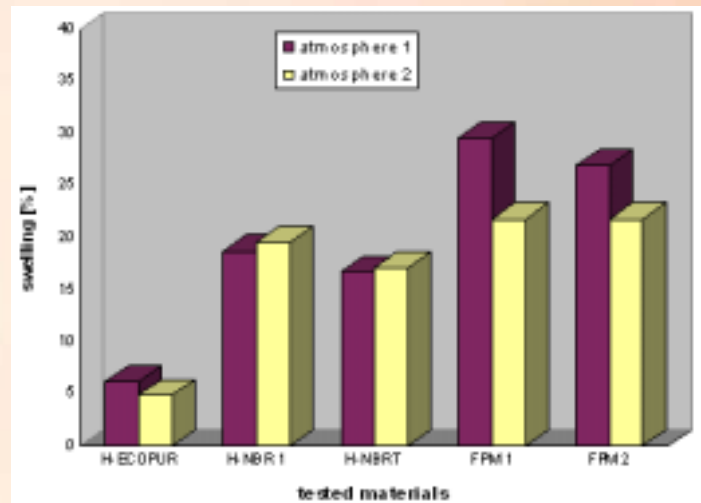


Abb. 3: Volumenänderung von verschiedenen Elastomerwerkstoffen in zwei Sauer gasatmosphären bei 80 °C, 100 bar nach 6 Wochen Lagerung.

Block-copolymers erklärt werden kann [8]. In weiterer Folge nehmen sowohl Reißfestigkeit als auch Reißdehnung wieder zu, wodurch

meren bewirkt der höhere Schwefelwasserstoffgehalt der Atmosphäre 1 erwartungsgemäß höhere Quellungswerte, bei den

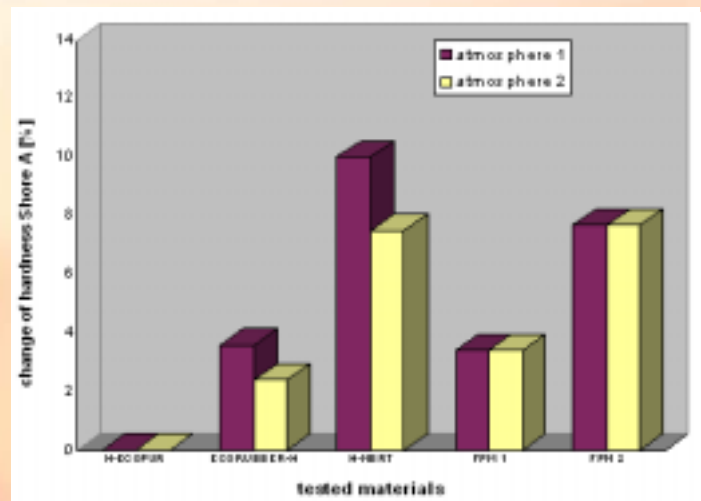


Abb. 4: Änderung der Shore A-Härte von Elastomerwerkstoffen, 3 Monate nach der Entnahme der Proben aus zwei Sauer gasatmosphären (T= 80 °C, p= 100 bar, t= 6 Wochen)

HNBR-Elastomeren wurden überraschenderweise unter der niedrigkonzentrierten Atmosphäre 2 etwas höhere Quellungswerte gemessen.

Neben den hohen Quellungswerten bewirkt der Sauer gas einfluß bei einigen Werkstoffen auch eine Zerstörung des Werkstoffgefüges, was unmittelbar nach der Entnahme der Probekörper aus der Sauer gasatmosphäre in der Ausbildung von mehr oder weniger deutlichen



Abb. 5: Blasenbildung bei HNBR/T in Atmosphäre 2 nach 6 Wochen bei 80 °C u. 100 bar

Gasblasen ersichtlich ist (siehe Abb. 5).

Die Blasenbildung äußert sich nach dem Entweichen des eingeschlossenen Prüf gases in deutlichen Rissen, was am Beispiel von FPM 2 in Abbildung 6 ersichtlich ist.

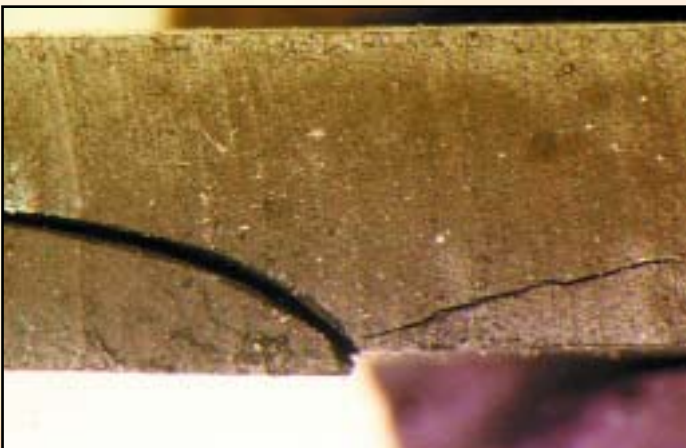


Abb. 6: Mikroskopische Aufnahme von Rissen im Gefüge des Fluorelastomeren FPM 2 (Prüfkörperdicke: 2 mm)

Bei Betrachtung des Einflusses von Sauer gas auf die Shore Härte der Werkstoffe zeigt sich, daß unmittelbar nach Entnahme der Probekörper aus dem Prüf gas bei einigen Materialien keine Änderung der Härte festzustellen war (H-ECOPUR®, ECORUBBER-H, FPM 1), beim Tieftemperatur-Nitrilkaut-

schuk HNBR/T wurde eine Zunahme der Härte um ca. 3 bis 4 Shore A (Atmosphäre 2) bzw. 5 bis 6 Shore A (Atmosphäre 1) und beim Fluorelastomer FPM 2 eine Reduktion der Härte um 1 bis 2 Shore A (Atmosphäre 1) ermittelt. Da die Härtemessungen unmittelbar nach Entnahme der Probekörper aus dem Prüf gas bei einigen Materialien durch das Vorhandensein, der zuvor erwähnten mehr oder weniger großen Gasblasen (H-ECOPUR®: blasenfrei; ECORUBBER-H: blasenfrei, bzw. wenige Blasen <3 mm Durchmesser; HNBR/T: zahlreiche, große Blasen bis 20 mm Durchmesser, FPM 1 und 2: mittlere bis große Blasen bis 20 mm Durchmesser) stark erschwert wurde, wurden die Messungen nach dreimonatiger Lagerung unter Normalatmosphäre und somit an wieder "blasenfreien" Prüfkörpern wiederholt (Abb. 4).

Diese Meßergebnisse legen klar, daß die Sauer gaslagerung - bis auf Ausnahme von H-ECOPUR® - bei allen Werkstoffen mehr oder weniger starke chemische Veränderungen ausgelöst hat. So beträgt die Härtezunahme bei der Fluor-

elastomeren - unabhängig von der Prüf gaskonzentration - ca. 3 Shore A (FPM 1) bzw. ca. 6 - 7 Shore A (FPM 2), bei den HNBR-Werkstoffen bewirkt die höherkonzentrierte Atmosphäre 1 eine größere Härtezunahme (ca. 3 Shore A bei ECORUBBER-H und 8 Shore A bei HNBR/T) als die niedrig-

konzentrierte Atmosphäre 2 (ca. 1,5 Shore A bei ECORUBBER-H und 6 Shore A bei HNBR/T).

Noch deutlicher kann der unterschiedliche Einfluß von Sauer gas

Fluorelastomeren. Bei diesen drei Werkstoffen kann man aufgrund der Abnahme der Reißfestigkeit und -dehnung um bis zu 70 % bereits von einer nahezu vollständigen

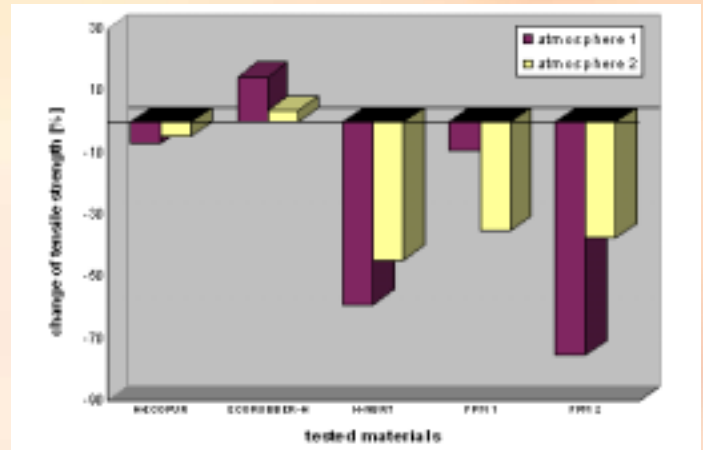


Abb. 7: Einfluß von verschiedenen Sauer gasatmosphären auf die Reißfestigkeit von Elastomerwerkstoffen (T= 80 °C, p= 100 bar, t= 6 Wochen)

auf die verschiedenen Werkstoffe mit Betrachtung der Zugeigenschaften verfolgt werden (Abb. 7 und 8). Während beim Poly-

gen Zerstörung durch das einwirkende Kontaktmedium sprechen.

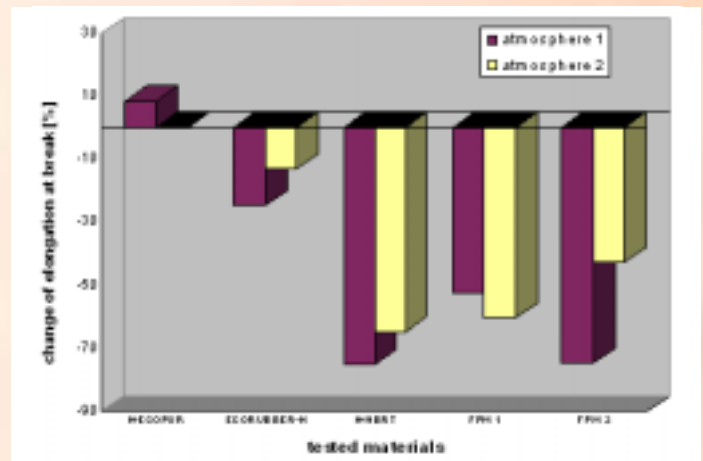


Abb. 8: Einfluß von verschiedenen Sauer gasatmosphären auf die Reißdehnung von Elastomerwerkstoffen (T= 80 °C, p= 100 bar, t= 6 Wochen)

urethanwerkstoff H-ECOPUR® keine negativen Auswirkungen auf die Festigkeitseigenschaften erkennbar sind, zeigen sich bei den anderen Werkstoffen mehr oder weniger deutliche Schädigungen. Bei ECORUBBER-H sind lediglich leichte Einbußen bei der Reißdehnung von bis zu -25 % meßbar, wohingegen der zweite HNBR-Werkstoff (Tieftemperaturmodifikation) einen weitgehenden Verlust von Reißfestigkeit und -dehnung infolge des chemischen Angriffs durch die Sauer gasatmosphäre erleidet. Nahezu ebenso deutlich äußert sich die chemische Schädigung durch das Sauer gas bei den beiden

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von verschiedenen konzentrierten Sauer gasatmosphären auf die Eigenschaften eines Spezialwerkstoffs aus der Reihe der thermoplastischen Polyurethanelastomere untersucht. Im Vergleich dazu wurde die Sauer gasauslagerung an in der Erdöl- und Erdgasexploration bewährten Werkstoffen aus der Reihe der hydrierten Nitrilkautschuke (HNBR) und Fluorelastomere (FPM, FKM)

durchgeführt.

Als Auslagerungstemperatur wurde mit 80 °C ein Temperaturbereich gewählt, der mit Spezialwerkstoffen aus der TPU-Familie problemlos beherrscht werden kann. Überraschenderweise zeigt sich das Polyurethanelastomer H-ECO-PUR® als deutlich resistenter gegenüber Sauer gasatmosphären als die üblicherweise eingesetzten Dichtungswerkstoffe. Diese bessere Kompatibilität äußert sich in wesentlich niedrigeren Quellungswerten und zudem in praktisch unveränderten Festigkeitseigenschaften, während insbesondere die Fluorelastomere und eine Tieftemperaturmodifikation eines HNBR-Werkstoffes unter den selben Bedingungen chemisch weitgehend zerstört wurden.

Dies ermöglicht speziellen Formulierungen auf der Basis von Polyurethanelastomeren, die den Dichtungsmarkt im letzten Jahrzehnt aufgrund ihrer überlegenen Verschleißeigenschaften und ihrer hervorragenden Extrusionsfestigkeit erobert haben, ein neues Einsatzfeld, das aufgrund der bei der Erdölförderung herrschenden hohen Drücke für diese Werkstoffgruppe von besonderem Interesse ist.

Dr. Thomas Schwarz ist Technischer Leiter von ECONOMOS® Austria GmbH, Österreich

Einfluss von SAUER GAS auf die Eigenschaften von Dichtungswerkstoffen

Literaturverzeichnis:

- (1) CD Römp Chemie Lexikon Version 1.0, Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, 1995
- (2) K. Nagdi, Rubber as an Engineering Material Guideline for Users, Hauser Publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona, 1993
- (3) K. M. Pruett, Chemical Resistance Guide for Elastomers, Compass Publications, La Mesa, 1988
- (4) W. Schmitt, Kunststoffe und Elastomere in der Dichtungstechnik, Hrsg. P. Eyerer, Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart, 1987
- (5) S. M. Rawal, Elastomeric Materials with excellent sealing Force Retention And for harsh environments in Oil Field Applications, Corossion 91, 460, 1991
- (6) Th. Schwarz, Dichtungen für umweltfreundliche Hydraulikflüssigkeiten, Maschinen und Stahlbau, Vd. 37, 9/10, 1995
- (7) Th. Schwarz, Compatibility of different Categories of HWB Hydraulic Fluids with sealing Materials, Lecture at the British Steel Conference, 8/9th April 1998, Ashorne Hill Management College, Leamington Spa
- (8) Th. Schwarz, Entwicklung von thermoplastischen Polyurethanelastomeren für die Dichtungstechnik – Struktur / Eigenschaftsbeziehungen und Alterungsverhalten, Dissertation am Institut für Werkstoffkunde und –prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, 1993

ECONOMOS®

Eigentümer, Verleger & Herausgeber:

Economos Austria Gesellschaft m.b.H.
Gabelhoferstrasse 25
A-8750 Judenburg
Tel.: +43.(0)3572.82555-0
Fax: +43.(0)3572.42520

Email: judenburg@economos.com

Internet: www.economos.com

Layout: G. Sterba, Marketing

Ausgabe: 10/2000

Druckfehler und Änderungen vorbehalten