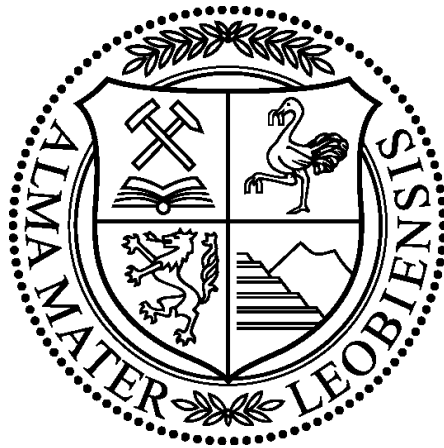


Untersuchung des Erosionskorrosionsverhaltens von Kohlenstoffstählen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten in Anwesenheit von Inhibitoren



Wissenschaftliche Arbeit zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER MONTANISTISCHEN WISSENSCHAFTEN
der Montanuniversität Leoben

Vorgelegt von:

Dipl.-Ing. Thomas Josef Vogl

Gutachter:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wilfried Eichlseder

Leoben, Juni 2012

**ES IST GANZ NATÜRLICH, DASS MAN ANSTÖßT,
SOBALD MAN DER STRÖMUNG NICHT MEHR FOLGT.**

André Paul Guillaume Gide (1869-1951)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion, am Institut für Allgemeine, Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit der Firma OMV Austria Exploration & Production GmbH in Gänserndorf durchgeführt.

Meinem Betreuer am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion, Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori gebührt größter Dank für seinen unermüdlichen Einsatz. Durch seine Hilfe und Engagement war es mir möglich, mich in allen Belangen des Lebens sowohl fachlich als auch persönlich enorm weiter zu entwickeln.

Magnifizienz Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wilfried Eichseder danke ich herzlich für die Übernahme des Co-Referats und die Begutachtung dieser Arbeit.

Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfhard Wegscheider und Herrn Ao.Univ.-Prof. Mag. rer. nat. Dr. mont. Thomas Meisel danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit und die Bereitstellung der Infrastruktur des Institutes.

Für die Themenstellung und die Möglichkeit der Durchführung der Dissertation möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfgang Havlik von der Firma OMV Austria Exploration & Production GmbH, Gänserndorf herzlich bedanken. Weiters danke ich Dipl.-Ing. Dr. techn. Gerald Zehethofer und

Dipl.-Ing. Dr. techn. Stefan Hönig für ihre fachliche Unterstützung sowie ihre praxisbezogenen Ratschläge und Hilfestellungen.

Großen Dank schulde ich meinen langjährigen Freund Thomas Reisl, welcher mich sowohl als studentischer Mitarbeiter als auch privat beim Aufbau der neuen Versuchsanlage tatkräftig unterstützte.

Bedanken möchte ich mich auch bei all meinen Kollegen sowohl am Christian Doppler Labor als auch am Institut für das gute Arbeitsklima, welches als Keimzelle für viele Freundschaften diente.

Der größte Dank gebührt jedoch meinen Eltern, die mir diese langjährige Ausbildung ermöglichten und mich dabei in jeder Lebens- und Studienlage in allen Belangen bestmöglich unterstützten.

Besonderen Dank bin ich meiner Freundin Kerstin verpflichtet, welche mir in all den Jahren im „trauten Leoben“ wie ein Fels in der Brandung zur Seite stand.

An dieser Stelle darf ich mich auch bei allen hier nicht namentlich angeführten Personen bedanken, die mich fachlich und auch privat unterstützten.

Kurzfassung

In der Öl- und Gasindustrie ist aufgrund des Preisvorteils der Kohlenstoffstahl der meist verwendete Werkstoff. Die Kohlenstoffstähle müssen jedoch gegen korrosive Angriffe geschützt werden. Dies erfolgt in den meisten Fällen mit geeigneten Korrosionsinhibitoren, welche in ihrem Einsatz sehr flexibel und auf die jeweiligen Bedingungen abgestimmt werden können. Nachteil dieser Inhibitoren ist allerdings, dass diese mit steigenden Strömungsgeschwindigkeiten, welche sich durch die erhöhte Nachfrage und den fallenden Drücken in den bereits erschlossenen Lagerstätten ergeben, ihre schützende Wirkung verlieren.

Ziel dieser Arbeit war es, das Wirkungsverhalten dieser Korrosionsinhibitoren, speziell für die Gasförderung, bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zu untersuchen. Weltweit wurden bis jetzt noch keine wissenschaftlichen Untersuchungen bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten (> 10 m/s) durchgeführt. Aus diesem Grund wurde eine neuartige Versuchsanlage aufgebaut, mit welcher Gasgeschwindigkeiten bis zu 35 m/s getestet werden können. Mit dieser Anlage ist es erstmalig möglich Korrosionsinhibitoren bei erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten unter konstanten Bedingungen zu vergleichen. Die Inhibitorvergleiche ergaben, dass sehr unterschiedliche Schutzwirkungen als Funktion von Inhibitorchemie und Strömungsgeschwindigkeiten erzielt werden.

Abstract

CO₂ corrosion of carbon steel is a serious problem in oil and gas production, since most widespread used materials are low alloyed carbon steels. There are many approaches to handle the problem of CO₂ corrosion. One flexible and economic way to control corrosion in oil and gas facilities is inhibition but the efficiency of an inhibitor is often limited by flow velocities.

To investigate inhibitor efficiency in a superficial flow with high gas velocities no standardized test was available and there were no publications on that topic. So the goal was to do the first investigations in that important field. To attain that goal a special, not standardized flow loop test system has been constructed. Results of these investigations have shown that differences in inhibitor efficiencies are related to chemical composition and flow velocities.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

.....
Datum

.....
Dipl.-Ing. Thomas Josef Vogl

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	I
Kurzfassung.....	III
Abstract.....	IV
Eidesstattliche Erklärung.....	V
Inhaltsverzeichnis.....	VI
1 Einleitung.....	1
2 Strömungsinduzierte CO₂-Korrosion von Kohlenstoffstählen.....	5
2.1 Grundlagen der CO ₂ -Korrosion.....	5
2.2 Einfluss des CO ₂ -Partialdrucks.....	8
2.3 Einfluss des Chloridgehalts.....	13
2.4 Einfluss der Stahlgüte.....	17
2.4.1 Chemische Zusammensetzung.....	17
2.4.2 Mechanische Eigenschaften.....	23
2.4.3 Gefüge.....	24
2.5 Einfluss der Strömung.....	27
2.5.1 Grundlagen und Arten von Strömungen.....	27
2.5.2 Einfluss der Strömung auf die Korrosion.....	32

3	Inhibitoren für die Erdöl- und Erdgasförderung	39
3.1	Einteilung der Inhibitoren	39
3.1.1	Anodische Inhibitoren	40
3.1.2	Kathodische Inhibitoren	41
3.1.3	Ohm'sche Inhibitoren.....	42
3.1.4	Organische Inhibitoren	43
3.1.5	Niederschlagende Inhibitoren.....	44
3.1.6	Flüchtige Inhibitoren	45
3.1.7	Biozide.....	45
3.2	Inhibitoren gegen CO ₂ -Korrosion.....	47
3.2.1	Wirkungsweise der auf Imidazolin und Amin basierenden Inhibitoren.....	48
3.2.2	Einfluss der Korrosiondeckschicht auf die Inhibitorschutzwirkung.....	51
4	Inhibitorcharakterisierung unter Strömungen.....	53
4.1	Testmethoden.....	53
4.1.1	Rotierende Zylinderelektrode („Rotating Cylinder Electrode“)	54
4.1.2	Rotierende Scheibenelektrode („Rotating Disk Electrode“)	56
4.1.3	Laufsystem („Wheel Test“).....	57
4.1.4	Rotierender Käfig („Rotating Cage“)......	58
4.1.5	Düsenanordnung („Jet Impingement“)	60
4.1.6	Kreislaufsystem („Flow Loop“)......	61
4.2	Evaluierung der Inhibitorschutzwirkung.....	63
5	Experimenteller Teil	64
5.1	Werkstoffe und Inhibitoren.....	64
5.2	Versuchsaufbau und -durchführung	69
5.2.1	Düsenanordnung („Jet Impingement“)	69
5.2.2	Rohranordnung.....	73
5.3	Weiterführende Untersuchungen.....	84

5.4	Probenauswertung	88
5.4.1	Probenvorbereitung	88
5.4.2	Ermittlung der Abtragsrate	90
5.4.3	Mikroskopische Untersuchungen	92
6	Ergebnisse	93
6.1	Versuchsparameter für die Inhibitorprüfungen	93
6.1.1	Festlegung der Versuchsparameter für die Düsenanordnung	93
6.1.1.1	Auswahl des Auftreffwinkels	93
6.1.2	Festlegung der Versuchsparameter für die Rohranordnung	95
6.1.2.1	Auswahl der korrosiven Flüssigkeit	97
6.1.2.2	Auswahl der Stahlgüte	99
6.1.2.3	Bestimmung der erforderlichen Testzeit	101
6.1.2.4	Einfluss des CO ₂ -Partialdrucks	103
6.2	Inhibitorprüfung	105
6.2.1	Ermittlung der Abtragsraten ohne Inhibierung	105
6.2.1.1	Düsenanordnung (ErCo1)	105
6.2.1.2	Rohranordnung (ErCo2)	107
6.2.2	Ermittlung der Abtragsraten mit Inhibierung	110
6.2.2.1	Düsenanordnung (ErCo1)	110
6.2.2.2	Rohranordnung (ErCo2)	113
6.2.3	Normgerechte Bestimmung der Inhibitoreffizienz	121
6.2.3.1	Düsenanordnung	121
6.2.3.2	Rohranordnung	123
6.2.4	Elektrochemie	131
7	Diskussion	134
7.1	Einfluss der Versuchsparameter	134
7.1.1	Chloridkonzentration	134

7.1.2	Stahlgüte.....	136
7.1.3	Prüfzeit.....	138
7.1.4	CO ₂ -Partialdruck.....	139
7.2	Einfluss der Testapparaturen.....	142
7.2.1	Düsenanordnung (ErCo1)	142
7.2.2	Rohranordnung (ErCo2)	143
7.2.3	Elektrochemie	144
7.3	Inhibitoren.....	145
7.3.1	Vergleich der Abtragsraten	145
7.3.2	Zusammensetzung der Inhibitoren	147
7.3.3	Einfluss auf die Schutzwirkung	151
8	Zusammenfassung.....	153
9	Ausblick	155
10	Literaturverzeichnis	156
Anhang	A

1 Einleitung

Die petrochemischen Energieressourcen sind seit Beginn der Industrialisierung aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. In den letzten Jahren gewinnt durch die fortschreitende Ausbeutung der Erdöllagerstätten das Erdgas immer mehr an Bedeutung. Dem zu Folge steigt der Erdgasverbrauch (Abb. 1.1), speziell im Bereich der Energiegewinnung, kontinuierlich an. [1]

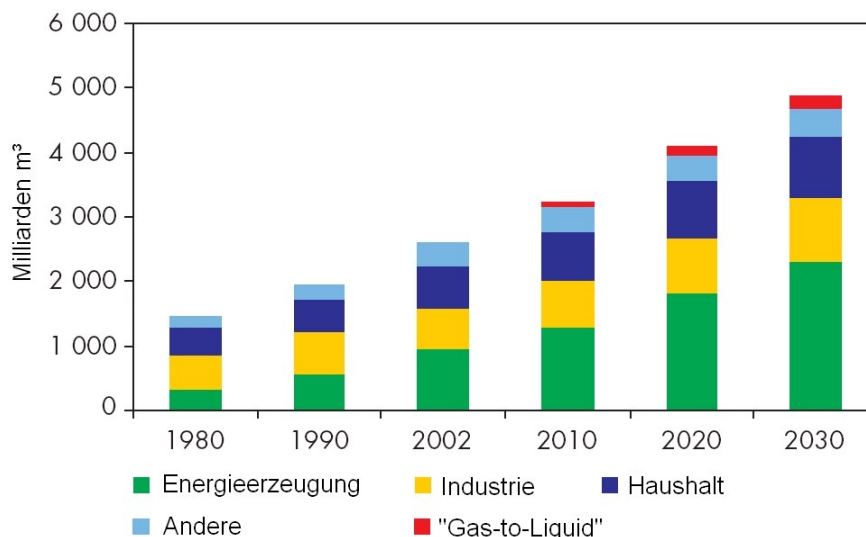


Abb. 1.1: Anstieg des weltweiten Erdgasverbrauchs, gegliedert nach Verbrauchern [1]

Dieser Anstieg im Verbrauch bedingt, dass neue Lagerstätten erschlossen und bestehende mit einem Maximum an Effizienz betrieben werden müssen. Ein

Maximum wird nur erzielt, wenn die Produktionsanlagen möglichst lange Standzeiten erreichen.

Der größte limitierte Faktor diesbezüglich sind Produktionsausfälle durch Korrosion (Tabelle 1.1). Korrosionsschäden lassen sich hinsichtlich ihrer Schädigungsmechanismen und Art der Angriffsmedien unterteilen. In der Erdöl- und Erdgasproduktion ist die Kohlendioxid (CO₂) - Korrosion, welche auch Süßgaskorrosion [2] genannt wird, jene Art welche zu den meisten Systemausfällen führt (Tabelle 1.2). Diese Korrosionsart ist somit um 10 % öfter anzutreffen als die zweithäufigste Korrosionsart, die Schwefelwasserstoff (H₂S) Korrosion welche im Gegensatz zur CO₂-Korrosion als Sauergaskorrosion [3] bezeichnet wird. [4]

Tabelle 1.1: Analyse von Ausfällen in der Erdöl- und Erdgasindustrie bezüglich Art und Häufigkeit [4]

Art des Fehlers	Häufigkeit [%]
Korrosion	33
Ermüdung	18
Mechanischer Fehler / Überlast	14
Sprödbruch	9
Herstellungsfehler	9
Schweißfehler	7
Andere	10

Tabelle 1.2: Arten von korrosionsbedingten Fehlern in der Erdöl- und Erdgasindustrie [4]

Art des Korrosionsfehlers	Häufigkeit [%]
CO ₂ Korrosion	28
H ₂ S Korrosion	18
Schweißbegünstigte Korrosion	18
Lochfraß	12
Erosionskorrosion	9
Galvanische Korrosion	6
Spaltkorrosion	3
Aufprallschädigung	3
Spannungsrissskorrosion	3

Ein zusätzlicher Faktor ist, dass der Lagerstättendruck in den bestehenden Gasfeldern kontinuierlich abnimmt und somit die Fördergeschwindigkeiten erhöht werden müssen, um eine gleichbleibende bzw. ansteigende Ausbringung zu gewährleisten. Diese Erhöhung der Fördergeschwindigkeiten führt dazu, dass die Ausfälle bezüglich Erosionskorrosion (strömungsinduzierter Korrosion) zunehmen.

Bei der Erosionskorrosion wird durch das strömende Fluid, welches Feststoffpartikel enthalten kann, die Passiv- oder Korrosionsschicht des Metalls immer wieder mechanisch abgetragen. Demzufolge wird die darunterliegende freie Metalloberfläche verstärkt korrosiv angegriffen und es kommt zu einem tieferen Angriff. Bei dieser Art der Korrosion unterstützen die mechanischen Erosionsvorgänge die chemischen Korrosionsprozesse. [5]

Dieses Zusammenspiel der verschiedenen Korrosionsarten gewinnt bei den oben genannten, sinkenden Lagerstättendrücken immer mehr an Bedeutung. Die Erdöl- und Erdgasindustrie ist deshalb bemüht, die prozentuell größere, korrosive Komponente soweit wie möglich zu reduzieren. Für dieses Vorhaben werden hauptsächlich Korrosionsinhibitoren eingesetzt.

Ein Inhibitor ist per Definition ein Stoff, welcher die Korrosion verzögert, wenn er in kleinen Mengen einem System zugeführt wird. [6]

Korrosionsinhibitoren haben jedoch den Nachteil, dass sie bei konstanter Dosierung und ansteigenden Strömungsgeschwindigkeiten ihre Wirkung verlieren. [7]

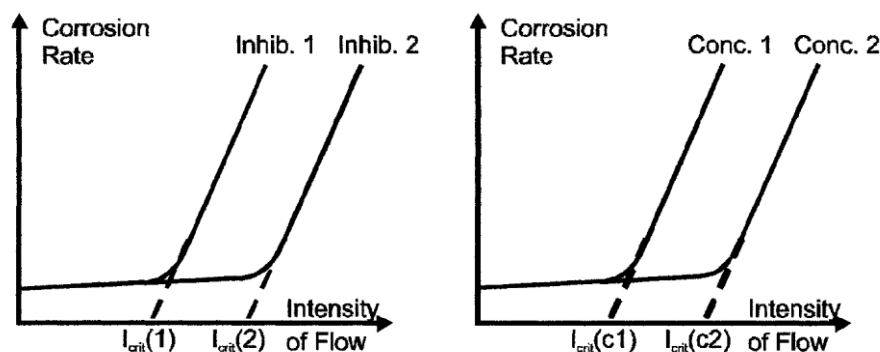


Abb. 1.2: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Inhibitoreffizienz abhängig von der Art des Inhibitors und der Konzentration [7]

Um die Wirkleistung aufrecht zu erhalten ist es wie in Abb. 1.2 dargestellt notwendig, den Inhibitor zu wechseln oder die Dosierung zu erhöhen. [7]

Die Auswahl der bestmöglichen Korrosionsinhibitoren für die jeweiligen Anforderungen im Öl- oder Gasfeld gehört somit in Zukunft zu den größten Herausforderungen für die Korrosionsingenieure der Erdöl- und Erdgasindustrie.

Um diese Aufgabe zu meistern gibt es eine Vielzahl von Labortestmethoden, welche den Nachteil besitzen, dass sie erstens hauptsächlich für Erdöl- und nicht für Erdgasfelder entwickelt wurden und zweitens, dass sie keine praxisnahen Resultate liefern. Diese Verfahren können sinnvoll nur für Inhibitorenvergleiche unter Ölfeldbedingungen herangezogen werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist deshalb ein geeignetes, praxisnahes Inhibitortestverfahren für Erdgaslagerstätten mit einem Gas-Flüssigkeits-Verhältnis von ~20 000 (typisch in Österreich) zu entwickeln und anschließend ausgewählte Inhibitoren abhängig von Dosierung und Strömungsgeschwindigkeit bezüglich ihrer Wirkleistung zu charakterisieren.

2 Strömungsinduzierte CO₂-Korrosion von Kohlenstoffstählen

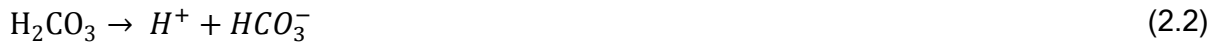
2.1 Grundlagen der CO₂-Korrosion

Seit nun mehr fast 100 Jahren ist bekannt, dass in einem bestimmten pH-Bereich mehr Korrosionsschäden durch CO₂ als durch Salzsäure verursacht werden. [8]

Trockenes CO₂ an sich ist nicht korrosiv, dieses kommt in der Erdöl- und Erdgasproduktion jedoch nicht vor. CO₂ in Verbindung mit Wasser ist dagegen ein starkes Korrosionsmittel für Kohlenstoffstahl, welcher wiederum der meistverwendete Stahl in der Erdöl- und Erdgasproduktion ist. [9]

In der Regel werden bei der Erdöl- bzw. Erdgasförderung nicht nur Kohlenwasserstoffe sondern immer auch ein gewisser Anteil an Wasser und CO₂ gefördert. CO₂ besitzt weiters eine ausgezeichnete Löslichkeit im Wasser und Kohlenwasserstoffen. Wird nun neben Wasser auch CO₂ als Begleitgas gefördert, so löst sich dieses im Wasser und verursacht dadurch einen korrosiven Angriff des Kohlenstoffstahles. [9]

CO₂ bildet mit Wasser Kohlensäure (Glg. 2.1), welche in zwei Schritten dissoziiert (Glg. 2.2 und 2.3). Dadurch werden negativ geladene Karbonat- (CO₃²⁻) und Bikarbonationen (HCO₃⁻) sowie positiv geladene Protonen (H⁺) gebildet. Diese Dissoziation der Kohlensäure löst den elektrochemischen Korrosionsangriff aus. [10]



Die kathodischen Teilreaktionen des Korrosionsangriffes können mit den Glg. 2.4 bis 2.6 beschrieben werden.



Bei der anodischen Teilreaktion, wird das Eisen des Kohlenstoffstahles wie in Glg. 2.7 beschrieben reduziert. [11]



Die Addition der Teilreaktionen, die Gesamtreaktion (Glg. 2.8) ergibt somit:



Hierbei ist zu berücksichtigen, dass zuerst das Eisen mit Hilfe der Kohlensäure reduziert wird (Glg. 2.9) und in weiterer Folge bilden diese reduzierten Eisenionen mit den oxidierten Karbonationen eine feste Eisenkarbonatschicht (Glg. 2.10), welche auch als Siderit bezeichnet wird. [12,13]



Diese beschriebene CO₂-Korrosion ist des Weiteren von vielen verschiedenen Einflussfaktoren abhängig, welche sich wiederum auch gegenseitig beeinflussen. Die wichtigsten Einflussgrößen auf die CO₂-Korrosion sind in Abb. 2.1 wiedergegeben.

Jene Gruppen, in denen sich die relevanten Einflussparameter für diese Arbeit befinden, sind gelb umrandet. Da der Effekt der Inhibierung einen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt, ist dieser rot umrandet. Die blauumrandeten Parameter werden in dieser Arbeit nicht im Detail erörtert. [14]

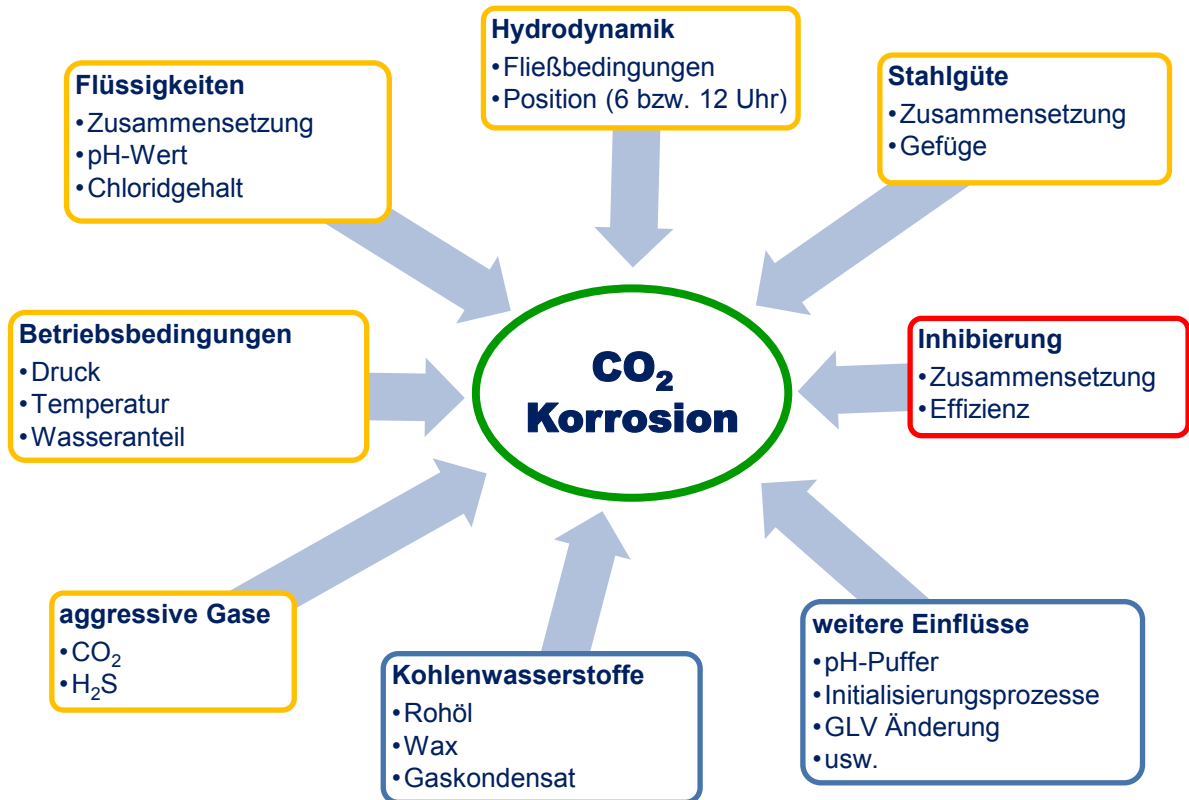


Abb. 2.1: Einflussparameter auf die CO₂-Korrosion in der Erdöl und Erdgasproduktion [14]

2.2 Einfluss des CO₂-Partialdrucks

Wie in der Einleitung beschrieben, ist trockenes CO₂ nicht korrosiv, die Korrosion wird durch das im Wasser gelöste CO₂ verursacht (Glg. 2.1). Diese CO₂-Aufnahme ist allerdings direkt mit dem CO₂-Partialdruck verbunden. Mit steigendem Druck erhöht sich der CO₂-Anteil im Wasser und somit die Konzentration der Kohlensäure (Abb. 2.2). Diese Ansäuerung führt zu einer Absenkung des pH-Werts (Abb. 2.3) [15] und zur Erhöhung der Anionenkonzentration in der Lösung (Abb. 2.4). [16]

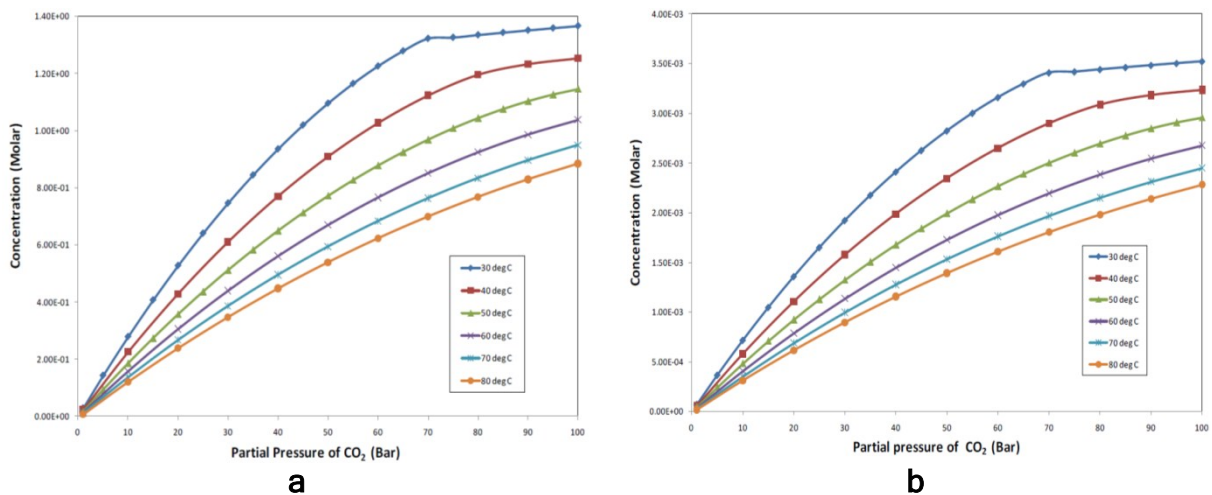


Abb. 2.2: a) CO₂-Konzentration im Wasser abhängig vom Partialdruck und Temperatur
 b) H₂CO₃-Konzentration abhängig vom Partialdruck und Temperatur [16]

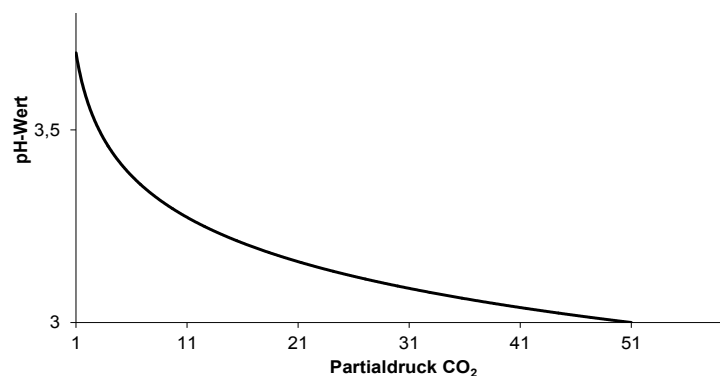


Abb. 2.3: Änderung des pH-Werts einer CO₂-gesättigten Wasserlösung in Abhängigkeit des CO₂-Partialdruckes [15,17]

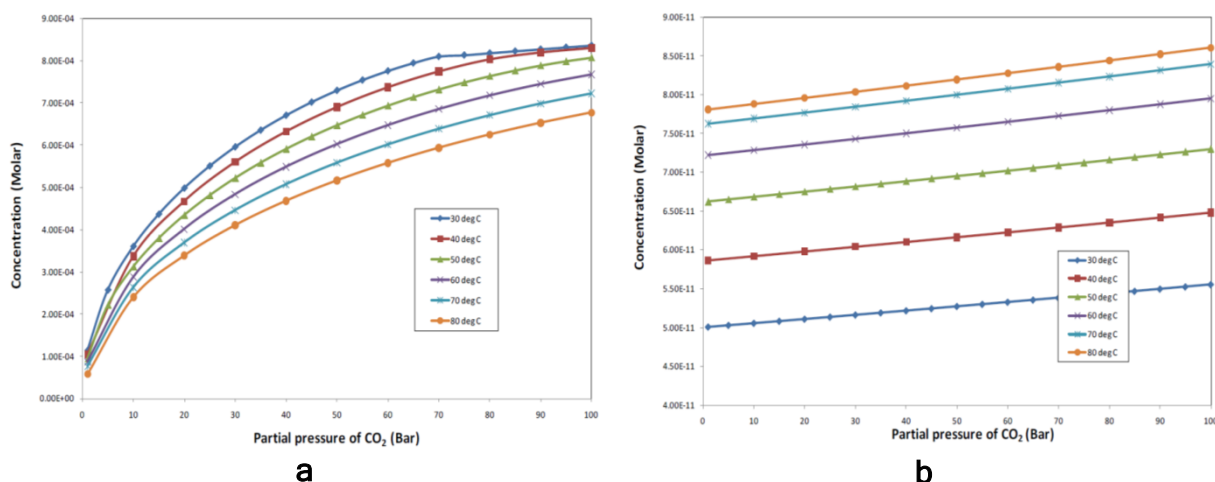


Abb. 2.4: a) HCO₃⁻-Konzentration abhängig vom Partialdruck und Temperatur
 b) CO₃²⁻-Konzentration abhängig vom Partialdruck und Temperatur [16]

Meng-Han et al. simulierte und maß die CO₂-partialdruckbezogene pH-Wertabsenkung von Wasser über einen Temperaturbereich von 30 bis 50 °C. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 2.5 wiedergegeben. Diese Grafik veranschaulicht deutlich, dass ab einem Druck von ca. 10 bar der pH-Wert kaum abfällt und somit als annähernd konstant angesehen werden kann. [18]

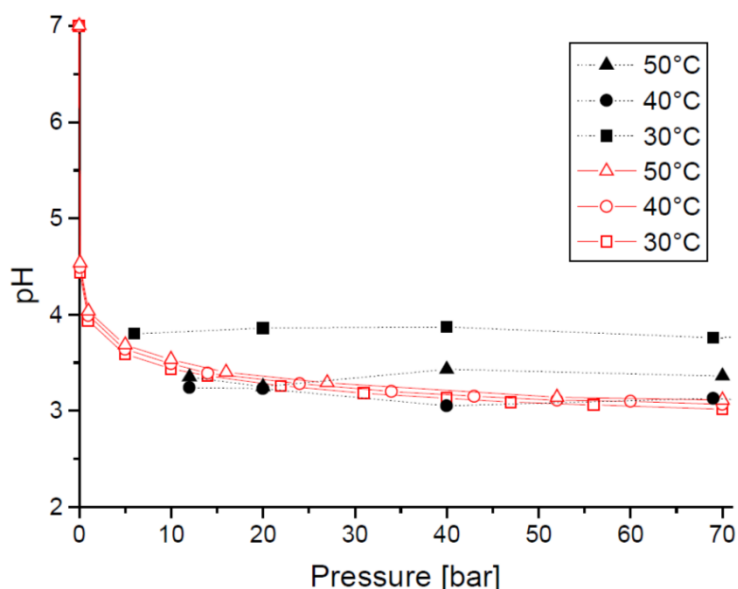


Abb. 2.5: Einfluss des CO₂-Partialdrucks auf den pH-Wert bei unterschiedlichen Temperaturen (rot: simulierte Werte; schwarz: gemessene Werte) [18]

Wang et al. und Nescic et al. untersuchten den Anreicherungseffekt der Anionen sowohl für statische als auch dynamische Bedingungen. In Abb. 2.6 zeigen die Stromdichte - Potentialkurven (I-U Kurven) für konstante Bedingungen (pH-Wert = 5, $T = 60\text{ °C}$), dass die Korrosionsstromdichten auch ohne Absenkung des pH-Werts mit zunehmenden Drücken ansteigen. Darauf folgende dynamische Versuche bestätigten, wie in Abb. 2.7 ersichtlich, den unter statischen Bedingungen vorgefundenen Effekt der Erhöhung des korrosiven Abtrags mit steigendem CO_2 -Partialdrucks auch ohne Änderung des pH-Werts. Die in Abb. 2.7 dargestellten Ergebnisse wurden mit drei unterschiedlichen Messmethoden (Linearer Polarisationswiderstand - LPR, Gewichtsverlust - WL und I-U-Kurven - Electrochemisch) ermittelt. Dadurch konnte der Einfluss der Anionen auf drei unterschiedliche Weisen bestätigt werden. Zusätzlich wurde dieser Effekt simuliert (Simulationsprogramm: OU V3.0 [19,20]). [21-23]

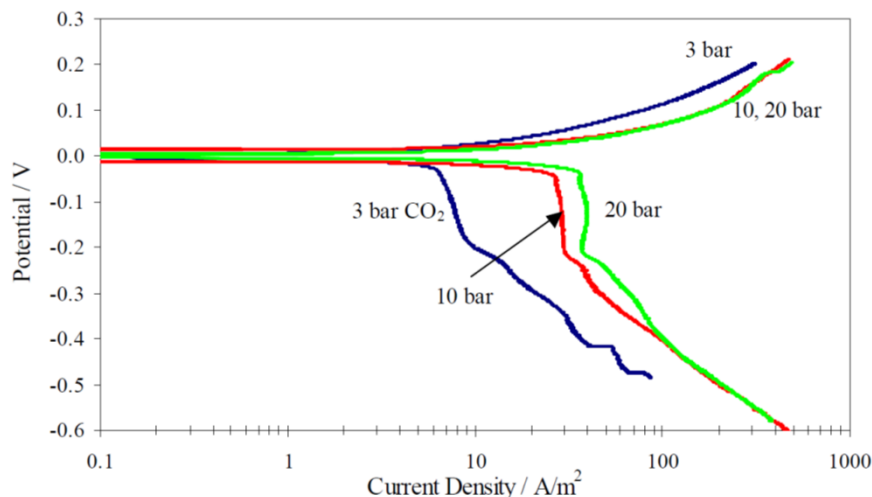


Abb. 2.6: Elektrochemische Messung des CO_2 -Partialdruckeinflusses auf die Korrosionsstromdichte bei konstanten Bedingungen (pH-Wert = 5; $T = 60\text{ °C}$) [21]

Dieser nachgewiesene erhöhte Korrosionsabtrag wird von den beiden Autoren auf den Konzentrationsanstieg der HCO_3^- und CO_3^{2-} Anionen zurückgeführt, welcher wiederum die Kathodenreaktionen (Glg. 2.5 und 2.6) beschleunigt. [21-23]

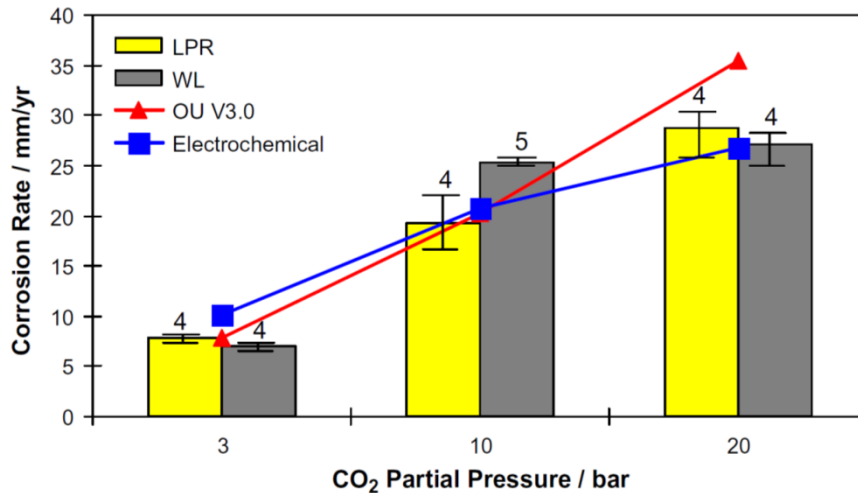


Abb. 2.7: Einfluss des CO₂-Partialdrucks auf die korrosive Abtragsrate bei konstanten Bedingungen (pH-Wert = 5; T = 60 °C; v = 1 m/s) [22]

Die Ergebnisse von Meng-Han et al. welche einen konstanten pH-Wert ab ca. 10 bar prognostizieren, unterstützen die Theorie von Nescic et al. und Wang et. al. Wäre der Korrosionsanstieg hauptsächlich durch die Absenkung des pH-Werts hervorgerufen so müsste die Korrosionsrate ab ca. 10 bar konstant bleiben. Die Messungen der beiden Autoren ergaben aber, dass die Korrosionsraten bei Drücken über 10 bar weiter ansteigen und nicht stagnieren. Somit ist der Anionenanstieg bei der Erhöhung des CO₂-Partialdrucks tatsächlich jener Faktor, welcher hauptverantwortlich für die erhöhten Korrosionsraten ist.

Dass der Korrosionsanstieg mit Erhöhung des CO₂-Partialdruckes in Abb. 2.7 abflacht, kann auf die Bildung der schützenden Korrosionsdeckschicht, zurückgeführt werden, welche ab einen Partialdruck von ca. 10 bar deutlich dichter und somit korrosionshemmend wird. [23]

Jene Schutzwirkung wurde bei der Simulation (rote Linie in Abb. 2.7) nicht berücksichtigt. Deshalb zeigt die rote Linie einen höheren Abtrag bei 20 bar. Dass das Simulationsprogramm, welches den Korrosionsangriff über die Anionenkonzentration ermittelt, richtig liegt sieht man daran, dass es bei 3 und 10 bar exakt mit den gemessenen Werten übereinstimmt. Diese Tatsache ist ein

weiterer Beweis, dass der Korrosionsangriff durch die Konzentration der Anionen bestimmt ist.

Die Eigenschaften der schützenden Korrosionsschicht sind in der Diplomarbeit von Sieglinde Ehgartner [24] umfangreich beschrieben.

2.3 Einfluss des Chloridgehalts

Das bei der Gasförderung mitgeführte Lagerstättenwasser enthält einen Chloridanteil von bis zu 20 000 ppm. Dieser Chloridanteil kommt von verschiedenen Salzen [25,26], welcher in Forschungsarbeiten aber meistens mit Natriumchlorid (NaCl) nachgestellt wird. Chloride haben einen Einfluss auf die Abtragsraten. Im Gegensatz zu Edelstählen, wo hinlänglich bekannt ist, dass eine Erhöhung der Chloridkonzentration auch zu einem verstärkten korrosiven Angriff führt [27], kann diese Aussage bei Kohlenstoffstählen nicht bestätigt werden.

In manchen Gasfeldern wurden erhöhte Abtragsraten dann gemessen, wenn die Rohre nicht mit chloridhaltigem Lagerstättenwasser, sondern mit kondensiertem (destilliertem) Wasser in Berührung kamen. [28]

Untersuchungen dieses Effekts ergaben, dass die Korrosionsrate bei C-Stählen bis zu einer NaCl-Konzentration von ca. 3 % ansteigt und anschließend wieder absinkt. (Abb. 2.8 und Abb. 2.9). [29-33].

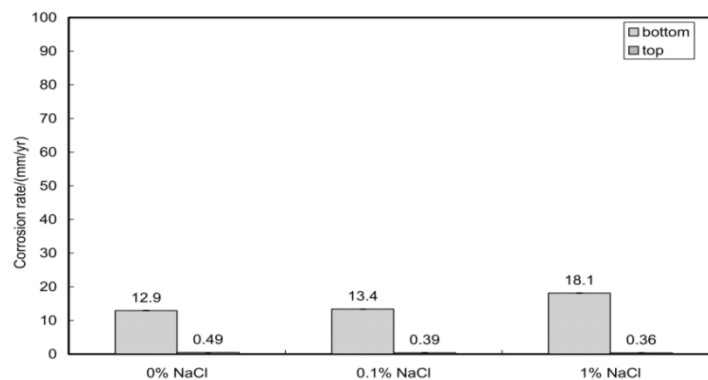


Abb. 2.8: Einfluss der NaCl-Konzentration auf die durchschnittliche Abtragsrate in einem Rohr ($T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_{\text{CO}_2} = 3,8 \text{ bar}$) [29]

Die Erklärung für dieses Verhalten kann damit begründet werden, dass reines H₂O das größte Löslichkeitsvermögen für andere Stoffe hat und somit mehr CO₂ lösen kann als Salzwasser (Abb. 2.10). Des Weiteren wird durch die höhere CO₂-Konzentration im Wasser mehr Kohlensäure gebildet, welche wiederum

hauptverantwortlich für den korrosiven Angriff ist. Dass der Abtrag aber ein Maximum bei ca. 3 Gew. % NaCl, welche der durchschnittlichen Meerwasserkonzentration und somit auch der Lagerstättenwasserkonzentration entspricht, besitzt, wird durch das Zusammenspiel vom Löslichkeitsvermögen für andere Stoffe und der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. [31,32,34,35]

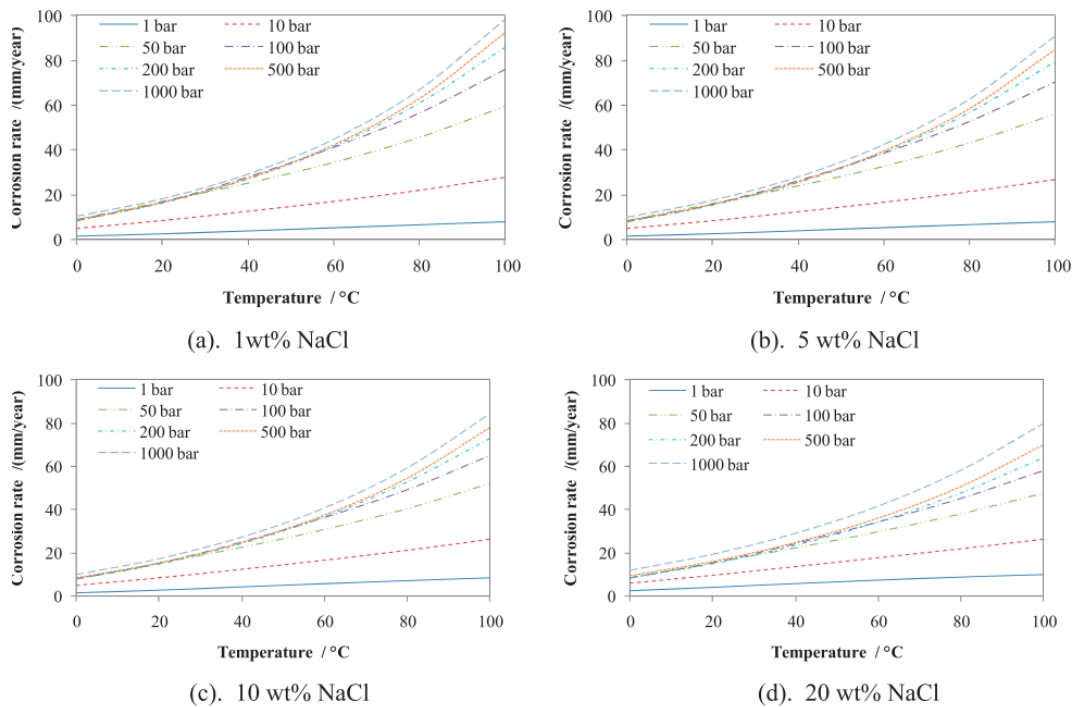


Abb. 2.9: Korrosionsrate als Funktion der Temperatur und des CO₂-Partialdrucks bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen [31]

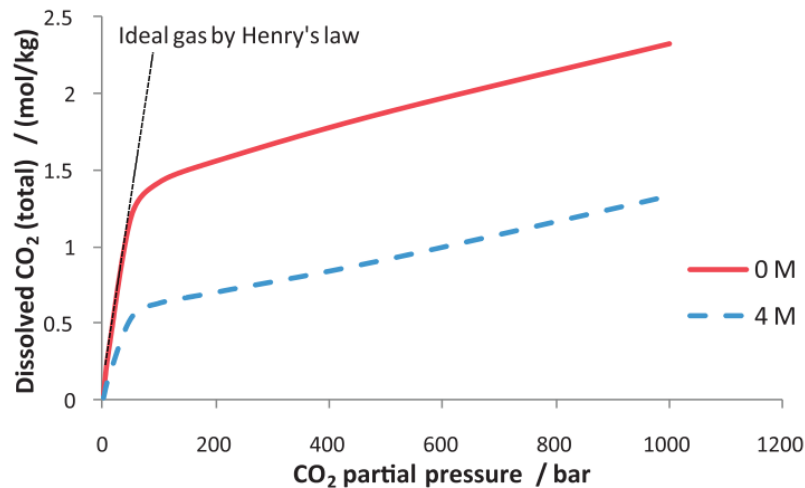


Abb. 2.10: Vergleich der Löslichkeit von CO_2 in destilliertem Wasser und NaCl-Lösung als Funktion des Druckes (4 mol/kg) [31]

Uhlig et al. untersuchte den Salzeinfluss auf das Korrosionsverhalten von C-Stählen für luftgespülte Lösungen und fand hier ebenfalls den maximalen Angriff bei einer NaCl-Konzentration von 3 %. [34]

Dieses Verhalten lässt sich damit begründen, dass bei reinem H_2O die elektrische Leitfähigkeit [36] des Wassers sehr gering ist und dadurch die anodischen und kathodischen Bereiche eng beisammen liegen müssen um einen korrosiven Angriff auszulösen. Bei Zugabe von Salz sinkt zwar einerseits die Löslichkeit [37] für anderen Stoffe (bei Uhlig et al.: O_2) es erhöht aber andererseits die elektrische Leitfähigkeit. Daraus folgt, dass die anodischen und kathodischen Bereiche größere Abstände überbrücken können und dadurch einen stärkeren korrosiven Angriff verursachen. Dieses Zusammenspiel zwischen Löslichkeits- und Leitfähigkeitsverhalten erreicht die höchste Aggressivität bei einer Salzkonzentration von 3 Gew. %. Bei größeren Konzentrationen ist die abnehmende Löslichkeit (Abb. 2.11) dafür verantwortlich, dass die Korrosionsrate bis zur maximalen Salzsättigung bei 27 Gew. % kontinuierlich abnimmt (Abb. 2.12). [34]

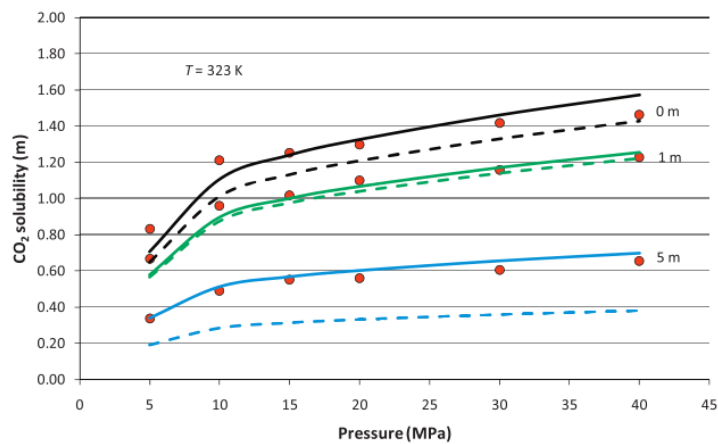


Abb. 2.11: Druckabhängigkeit der CO₂-Löslichkeit in verschiedenen molaren Salzlösungen (Punkte: gemessene Daten; durchgezogene und strichlierte Line: simulierte Daten) [37]

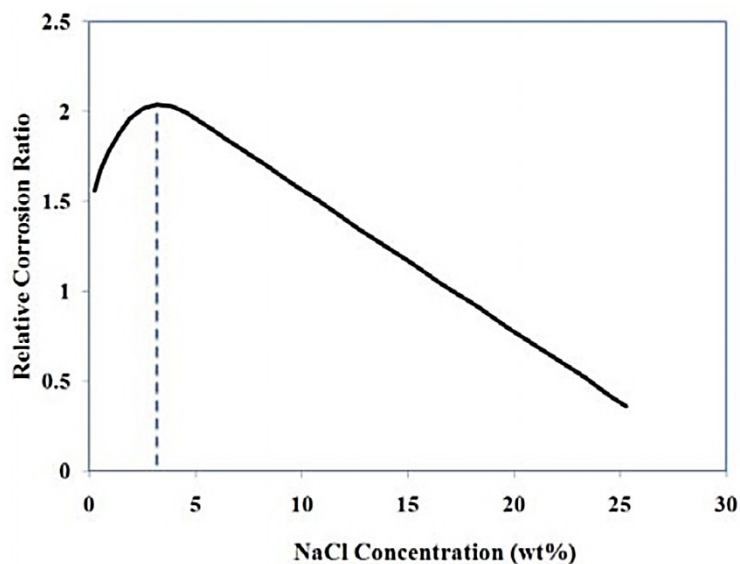


Abb. 2.12: Einfluss des Natriumchlorids auf die Abtragsrate einer C-Stahlprobe in einer belüfteten Lösung [34,38]

2.4 Einfluss der Stahlgüte

2.4.1 Chemische Zusammensetzung

Die Einflüsse verschiedenster Legierungselemente auf die Korrosionsbeständigkeit niedriglegierter Kohlenstoffstähle wurden in der Vergangenheit häufig untersucht und von Kermani et al. [39] und Schmitt et. al. [8,40] umfangreich zusammengefasst.

Aus diesen und weiteren Studien [41–51] geht hervor, dass Chrom, auch in kleinen Mengen ($\leq 5\%$), mit Abstand das wichtigste Legierungselement ist um die Korrosionsraten in CO₂-haltiger Atmosphäre zu reduzieren (Abb. 2.13).

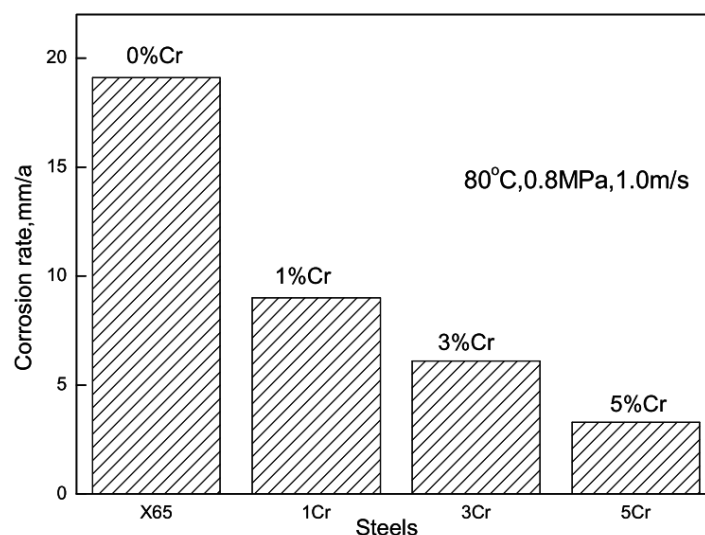


Abb. 2.13: Einfluss des Chromgehalts auf die Korrosionsrate bei unterschiedlich legierten Kohlenstoffstählen ($T = 80\text{ °C}$; $p = 0,8\text{ MPa}$; $t = 120\text{ h}$) [47]

Chromlegierte Kohlenstoffstähle zeigen verbesserte Korrosionseigenschaft im gesamten technisch wichtigen Bereich der Öl- und Gasförderung (Abb. 2.14). [48]

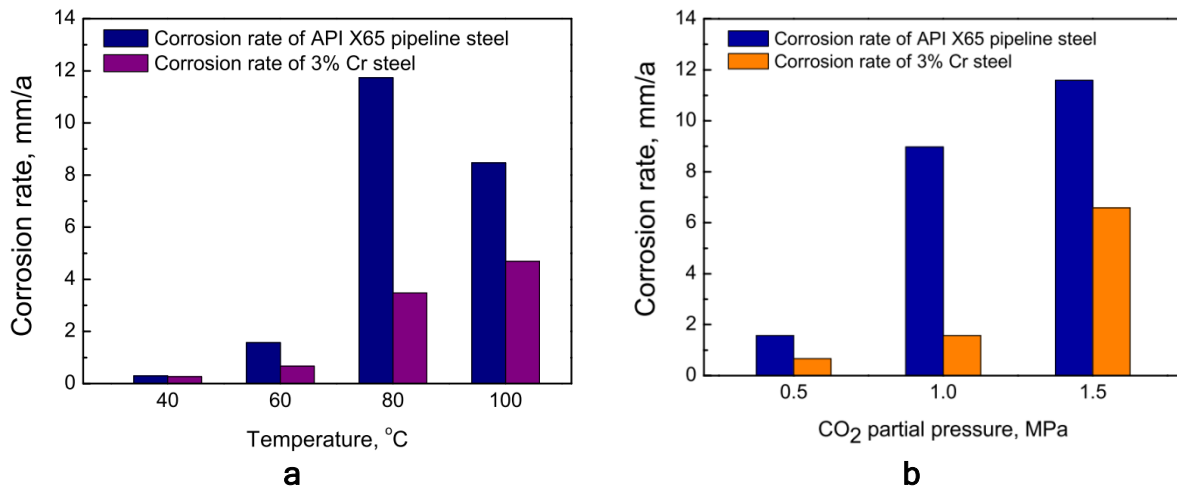


Abb. 2.14: Einfluss des Chromgehalts auf die Korrosionsbeständigkeit in Abhängigkeit der Temperatur (a; $p = 0,5$ MPa) und des Drucks (b; $T = 60$ °C) [48]

Diese Verbesserung kommt daher, dass Chrom mit Wasser reagiert (Glg. 2.11) und Chromhydroxid bildet, welches wiederum teilweise zu Chrom(III)oxid dehydriert wird (Glg. 2.12). [48]



Diese beiden Stoffe, $Cr(OH)_3$ und Cr_2O_3 , werden in die lose, kristalline und nicht schützende Korrosionsdeckschicht, eingebaut und verändern dadurch deren Schichtaufbau (Abb. 2.15). [48]

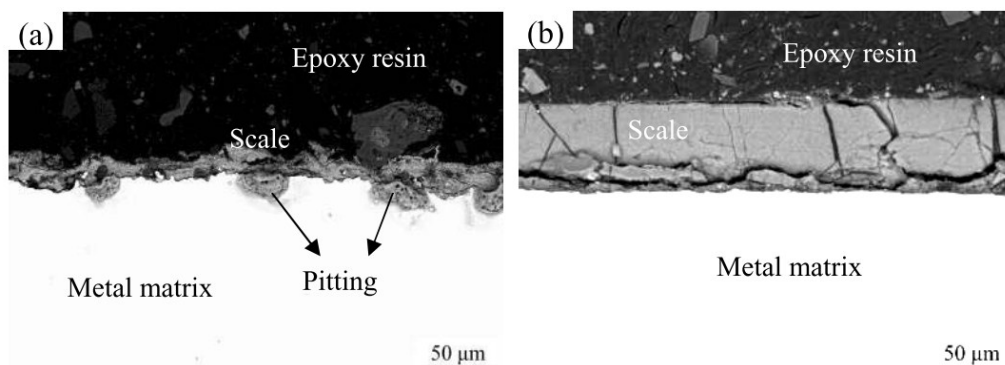


Abb. 2.15: Vergleich der Korrosionsproduktemorphologie eines X65 (a) mit einem 3 % Chromstahl (b) [48]

Die Deckschicht aus Korrosionsprodukten des Eisens (Abb. 2.16) verliert entweder ihren kristallinen Charakter und bekommt eine amorphe und dichte Struktur (Abb. 2.17 a und b) oder wird zweigeteilt (Abb. 2.18), wobei der äußere Teil der Schicht kristallin bleibt und sich nur der innere Teil in eine amorphe Schicht umwandelt (Abb. 2.17 c und d). Der einzige Nachteil dieser Wirkungsweise ist, dass diese Stähle eine erhöhte Lokalkorrosionsneigung haben. [14,47,48]

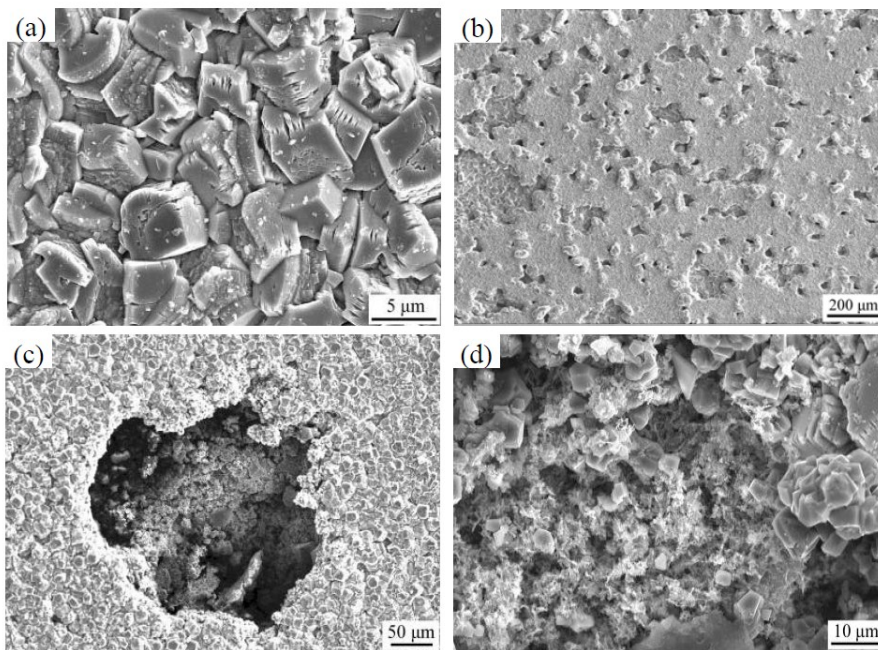


Abb. 2.16: Morphologie der Korrosionsdeckschicht des Pipelinestahles API X65 [48]

- a) typische Kristallite der $FeCO_3$ -Schicht
- b - d) Defekte dieser $FeCO_3$ -Schicht

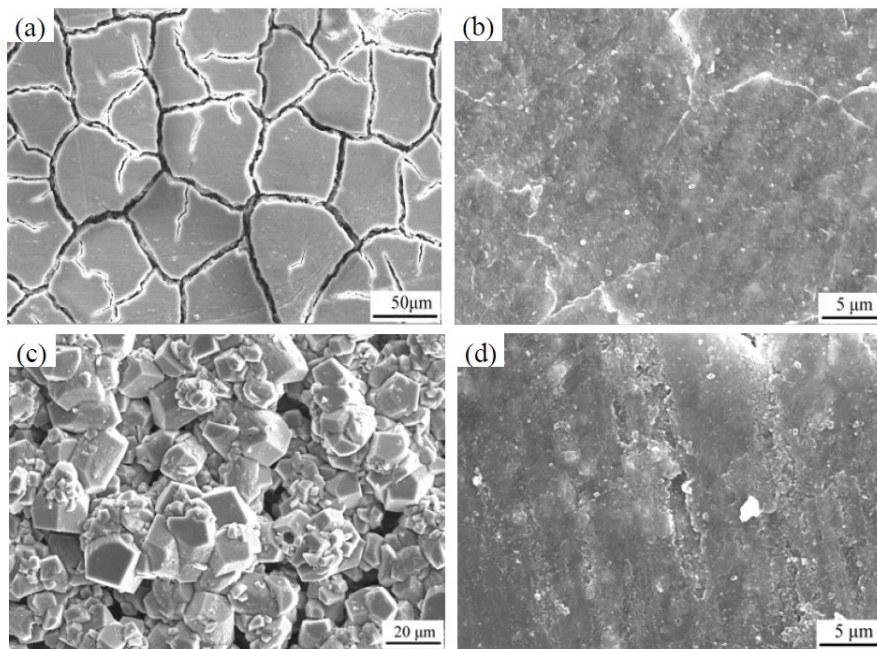


Abb. 2.17: Morphologie der Korrosionsdeckschicht eines 3 % Chrom-Stahles [48]

- a und b) einlagige Deckschicht
- c) äußere Deckschicht
- d) innere Deckschicht

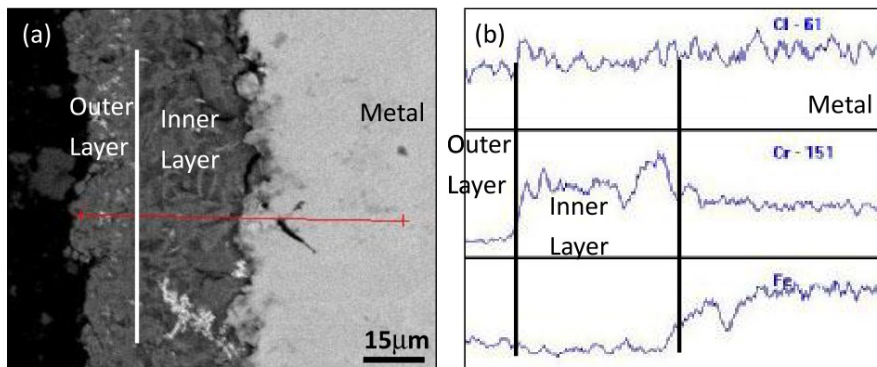


Abb. 2.18: Sekundärelektronenaufnahme und EDX-Analyse (in Richtung des roten Pfeils) der Korrosionsprodukte eines 3 % Cr-Stahls ($p_{CO_2} = 0,8 \text{ MPa}$; $T = 120 \text{ °C}$; $v = 1 \text{ m/s}$; $t = 408 \text{ h}$) [47]

Die schützende Wirkung des Chroms wird allerdings dadurch beeinträchtigt, dass Chrom eine hohe Affinität zu Kohlenstoff hat und mit jenem Chromkarbide ($Cr_{23}C_6$) bildet. Durch die Bildung dieser Karbide steht das Chrom für den Korrosionsschutz

nicht mehr zur Verfügung. Um dies zu verhindern wird metallurgisch versucht den Gehalt von gelöstem Kohlenstoff, zu reduzieren und Legierungselemente (V, Ti, Nb, Mo, usw.) beizumengen welche thermodynamisch stabilere Karbide als Chrom bilden. Somit kann der Kohlenstoff abgebunden werden und für das Chrom ist es energetisch günstiger die Verbindung mit Sauerstoff, welche korrosionsschützend wirkt (Glg. 2.11 und 2.12), einzugehen. [39,40]

Widersprüchliche Angaben bezüglich des Chromeffekts werden in der Literatur nur im Zusammenhang mit der Temperatur oder dem Gefüge beschrieben. Nose et al. [52] beschreibt, dass ab einer Temperatur von ca. 90 °C der gleichmäßige Angriff mit zunehmenden Chromgehalt steigt (Abb. 2.19), der lokale Angriff hingegen abnimmt (Abb. 2.20).

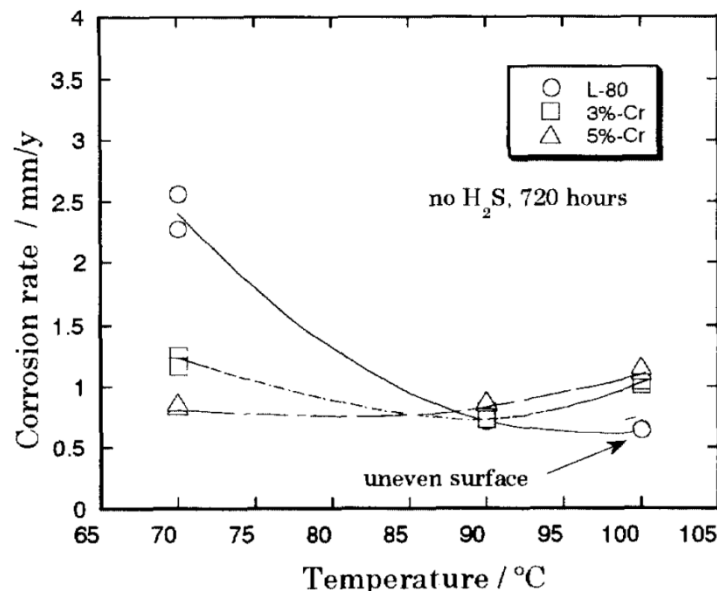


Abb. 2.19: Einfluss der Temperatur auf die Korrosionsbeständigkeit von C-Stählen mit bis zu 5 % Chrom ($p_{CO_2} = 0,3-0,5$ MPa; Cl^- -Konzentration = 25500 - 121000 ppm) [52]

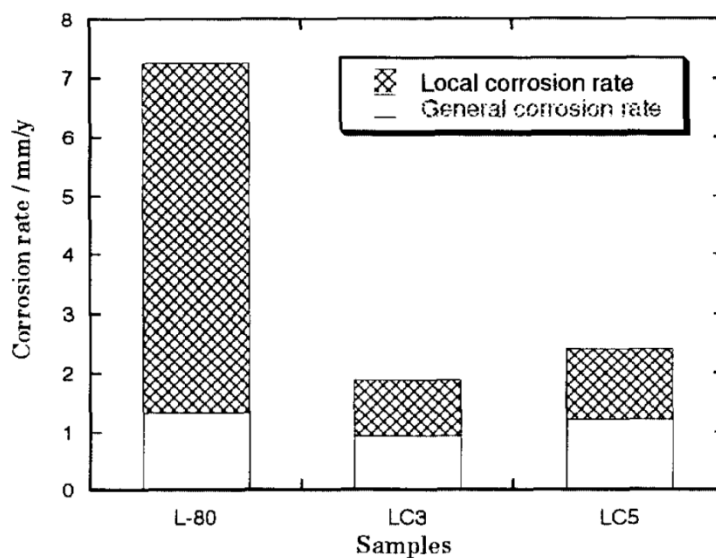


Abb. 2.20: Verhältnis von lokaler zu gleichförmiger Korrosion bei C-Stählen mit unterschiedlichen Chromgehalten (T = 100 °C; 20 % NaCl; 0,5 MPa CO₂; 0,0001 MPa H₂S) [52]

Bezüglich dem Gefüge veröffentlichte Videm et al. [53] Ergebnisse bei denen sich Chromgehalte unter 1 % negativ auf die Abtragsrate auswirken. Dies wird darauf zurückgeführt, dass Chrom sowohl in den Ferrit als auch in den Zementit eingebaut wird und somit die Mesakorrosion [54,55] unterstützt. Der mit Chrom angereicherte Zementit wird dadurch zu einer noch besseren Kathode und beschleunigt die Ferritauflösung (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Korrosionsrate verschiedener C-Stahllegierungen in einem Flow-Loop (T = 100 °C; pH = 4,7; 150000 mg/l Cl⁻) [53]

Stahl	Massenverlust [mm/a]	LPR [mm/a]
A2 (50%F+50%P)	0,7	0,14
CV (30%F+70%P)	0,7	0,14
Cr 0,5-1(65%F+35%P)	1,0	---
Cr 0,5-2 (TM)	1,8 Lokalkorrosion	0,65
Cr 1-1 (15%F+85%P)	1,5	0,8

Zu beachten ist bei diesen abweichenden Ergebnissen, dass alle Untersuchungen mit einer sehr hohen Chloridkonzentration durchgeführt wurden und diese von den Autoren nicht berücksichtigt wird. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass Chloride massiv die Lokalkorrosion (Lochkorrosion) unterstützen [56] indem sie die schützende Chrompassivschicht zerstören. Der Einfluss der Chloride muss somit auch in Bezug auf diese Ergebnisse in Betracht gezogen und weiter untersucht werden.

2.4.2 Mechanische Eigenschaften

In der Erdöl- und Erdgasindustrie ist das wichtigste Maß für die mechanischen Eigenschaft die Härte. Aus Abb. 2.21 ist ersichtlich, dass bei zunehmender Härte die Erosionsbeständigkeit zunimmt. [57,58]

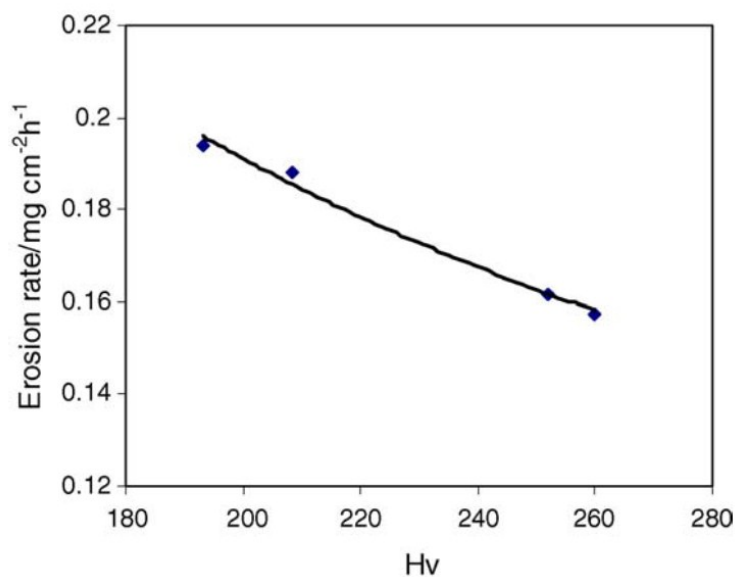


Abb. 2.21: Einfluss der Materialhärte eines C-Stahles auf die Abtragsrate bei rein erosiver Beanspruchung [57]

Des weiteren hat Feyerl in seiner Dissertation [59] gezeigt, dass unabhängig von den mechanischen Eigenschaft der korrosive Anteil der Erosionskorrosion für chemisch gleiche Stähle konstant ist, einzig der erosive Anteil ist unterschiedlich (Abb. 2.22). Es ist ersichtlich, dass bezogen auf die Strömungsgeschwindigkeit Stähle mit erhöhter Dehngrenze und Zugfestigkeit im Verhältnis zu Stählen mit geringeren Festigkeiten einen geringeren Anstieg der Abtragsrate aufweisen. Dieses Verhalten

ist darauf zurückzuführen, dass Erosion im Prinzip eine dynamische Beanspruchung ist, welche das Material über seine Zeitstandfestigkeit beansprucht, und somit durch oberflächliche Materialermüdung den Materialverlust erzeugt. [60]

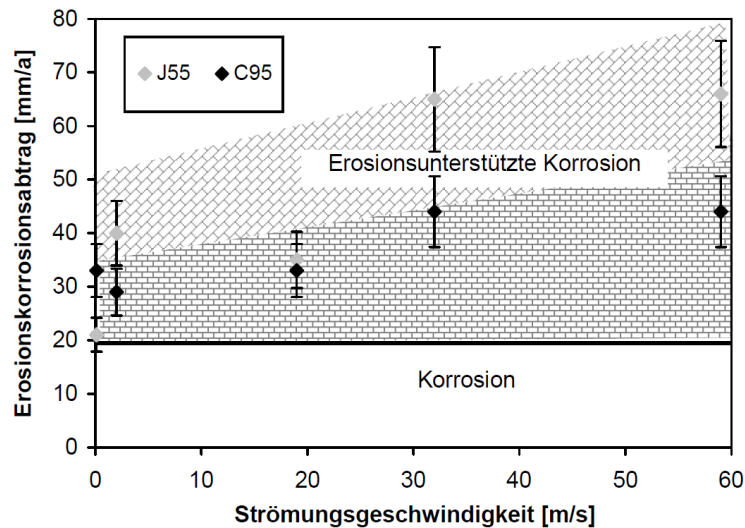


Abb. 2.22: Vergleich der Abtragsrate zweier C-Stähle (J55: $R_m = 380$ MPa; C95: $R_m = 655$ MPa) mit unterschiedlichen mechanischen Festigkeiten ($p_{CO_2} = 1,5$ MPa; $T = 80$ °C; $t = 72$ h) [59]

In der Praxis geht man davon aus, dass ein Material zirka die Hälfte der Zugfestigkeit als Zeitstandfestigkeit besitzt [61]. So hat im Fall der Dissertation Feyerl der Stahl C 95 eine um ca. 140 MPa höhere Zeitstandfestigkeit als der Stahl J 55 und dadurch auch eine bessere Erosionsbeständigkeit. Bei Stählen mit geringeren mechanischen Festigkeiten wird deshalb mehr Material erosiv (mechanisch) abgetragen als bei Stahlgüten mit höheren mechanischen Festigkeiten. Dies führt dazu, dass die Stahloberfläche bei diesen Güten häufiger in einem metallisch blanken Zustand vorliegt und dadurch vermehrt korrosiv angegriffen werden kann. Dieser Vorgang wird wie bereits erwähnt erosionsunterstützte Korrosion genannt. [62]

2.4.3 Gefüge

Obwohl der Einfluss der Mikrostruktur einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit von Kohlenstoffstählen in CO₂-haltiger Umgebung hat, ist die genaue Wirkungsweise noch nicht vollständig geklärt.

Es wurden deshalb zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, welche zusammengefasst zu zwei konträren Ergebnissen führten.

Die erste Gruppe von Forschern kam zum Ergebnis, dass ein ferritisch-perlitisches Gefüge im Vergleich zu einem Vergütungsgefüge, die Abtragsrate erhöht, da die Zementitlamellen im Perlit als edlere Kathode wirken und somit eine galvanische Zelle im Mikromaßstab bilden welche wiederum die Eisenauflösung beschleunigt (Abb. 2.23). [14,40,59,63-67]

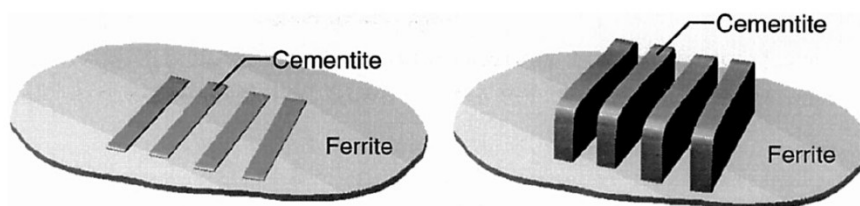


Abb. 2.23: Schematische Darstellung der galvanischen Korrosionswirkung der Zementitlamellen im Perlit [67]

Die andere Gruppe hingegen behauptet, dass die Zementitlamellen als eine Art Anker wirken und somit die Korrosionsschicht besser auf der Stahloberfläche haftet und dadurch der Korrosionsangriff reduziert wird (Abb. 2.24).[14,40,53,68,69]

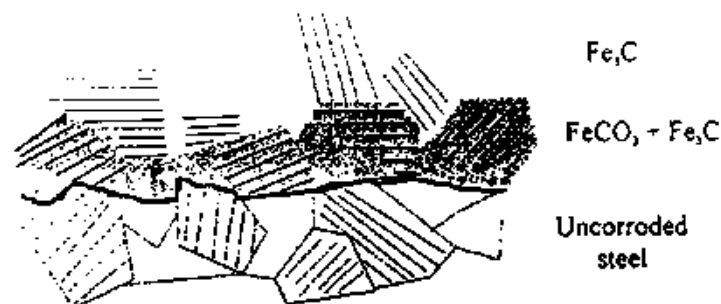


Abb. 2.24: Ankerwirkung der Zementitlamellen, welche dadurch die Haftung zwischen Korrosionsschicht und Stahlsubstrat erhöhen [53]

Einig ist man sich jedoch, dass bei chromlegierten Kohlenstoffstählen mit zunehmenden Cr-Gehalten und abnehmenden C-Gehalten ein normalisiertes Gefüge bessere Korrosionseigenschaften aufweist als ein Vergütungsgefüge (Abb. 2.25). [63,70,71]

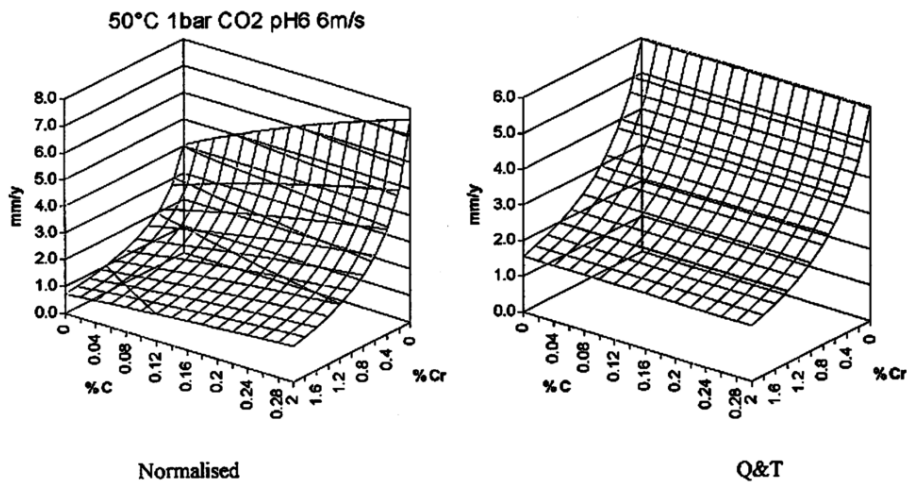


Abb. 2.25: Einfluss des Chrom- und Kohlenstoffgehalts auf die Korrosionsbeständigkeit von Kohlenstoffstählen [70]

2.5 Einfluss der Strömung

2.5.1 Grundlagen und Arten von Strömungen

Die Strömungsbedingungen, mit welchen Medien durch Rohre gepumpt werden, können stark unterschiedlich sein. Bei der Gasförderung wird, wie in der Einleitung beschrieben, immer auch ein gewisser Anteil an Flüssigkeiten mitgefördert. Dadurch ergeben sich prinzipiell sieben Arten von Rohrströmungen, welche das im nachfolgend beschriebene Verhalten aufweisen und in Abb. 2.27 abgebildet sind. [72]

- **Bubble Flow:**
Hierbei sind die Gasblasen hauptsächlich durch ihren Auftrieb im oberen Bereich der Rohre anzutreffen. Bei großen Scherkräften verteilen sich die Gasblasen jedoch gleichmäßig im Rohr. In horizontalen Leitungen ist dieses Strömungsverhalten nur bei hohen Massenströmen zu beobachten.
- **Stratified Flow:**
Diese Strömung ist bei niedrigen Gas- und Flüssigkeitgeschwindigkeiten anzutreffen. Beide Phasen sind vollständig getrennt. Oben fließt das Gas und unten die Flüssigkeit.
- **Stratified-Wavy Flow:**
Bei Erhöhung der Gasgeschwindigkeit wird aus dem „Stratified Flow“ ein „Wavy Flow“. Dies geschieht in dem das Gas schneller als die Flüssigkeit fließt und somit an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit eine Wellenbildung entsteht. Die Wellen breiten sich in Richtung der Flussrichtung aus, erreichen aber nicht die oberste Stelle im Rohr (12-Uhr-Position).
- **Intermittent Flow:**
Bei weiterer Erhöhung der Gasgeschwindigkeit wachsen die Wellen soweit an, dass sie auch die 12-Uhr-Position erreichen. Charakteristisch für diese Art der Strömung ist, dass Wellen welche die 12-Uhr-Position erreichen viele Wellen

mit kleineren Amplituden folgen bevor wieder eine Welle kommt welche die 12-Uhr-Position erreicht.

- Plug Flow:
Dieses Strömungsschaubild hat sogenannte flüssige Stoppel („Plugs“), welche durch ausgedehnte Gasblasen getrennt sind. Die gedehnten Gasblasen sind jedoch kleiner als der Rohrdurchmesser, somit ist in der 6-Uhr-Position immer ein durchgängiger Flüssigkeitsfluss. Vereinzelt wird diese Strömung auch „Elongated Bubble Flow“ genannt.
- Slug Plug:
Wird die Gasgeschwindigkeit nochmals erhöht so wachsen die ausgedehnten Gasblasen bis zu einem Durchmesser welcher dem Rohrinne Durchmesser entspricht an. Dadurch wird eine Welle durch das Rohr bewegt, welche schneller als die übrige Flüssigkeit ist.
- **Annular Flow:**
Bei sehr hohen Gasgeschwindigkeiten formt die Flüssigkeit einen Ring entlang der Rohrwand und benetzt somit die komplette Rohrwandoberfläche. Der Flüssigkeitsring ist nicht über den kompletten Querschnitt gleichverteilt. Er ist in der 12-Uhr-Position dünner als in der 6-Uhr-Position und die Grenzschicht zwischen Flüssig- und Gasphase wird immer wieder durch Flüssigkeitströpfchen und Wellen gestört.
- **Mist Flow:**
Diese Strömungsart wird auch „Disperse Flow“ genannt und entsteht dadurch, dass die Ringströmung des „Annular Flows“ durch die Schubkräfte der schnellerfließenden Gasphase zerstört wird. Die Flüssigkeit bildet dadurch Tröpfchen, welche mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit wie die Gasphase weiterbewegt werden.

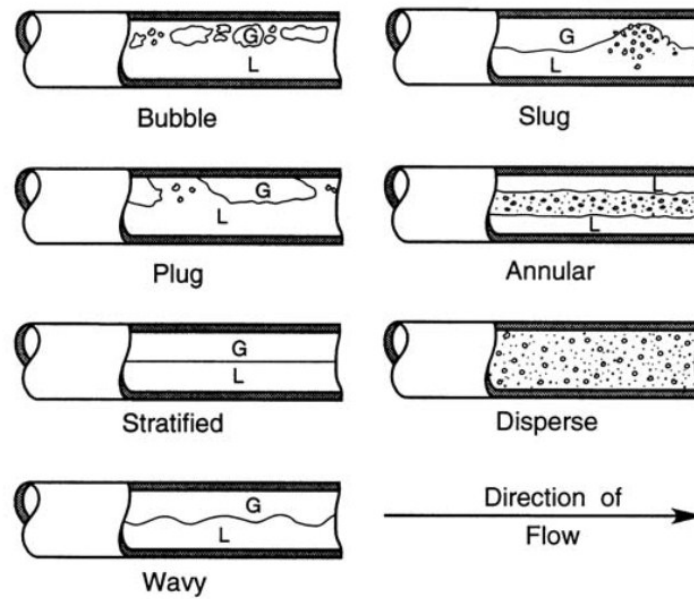


Abb. 2.26: Graphische Darstellung und Beschreibung der einzelnen Strömungsbilder [73]

Aufgrund der Tatsache, dass unterschiedliche Strömungen unterschiedliches Verhalten bezüglich Förderleistung und Materialstandzeiten hervorrufen, begann man bereits Mitte der 1950 Jahre mit Untersuchungen bezüglich der Strömungsvorhersagung. Baker [74] veröffentlichte erstmals 1954 ein Strömungsschaubild, welches die Rohrströmung in Abhängigkeit des Verhältnisses von Flüssigkeit zu Gas bezogen auf den Rohrdurchmesser mit komplizierten Einheiten beschreibt (Abb. 2.27 und Tabelle 2.2).

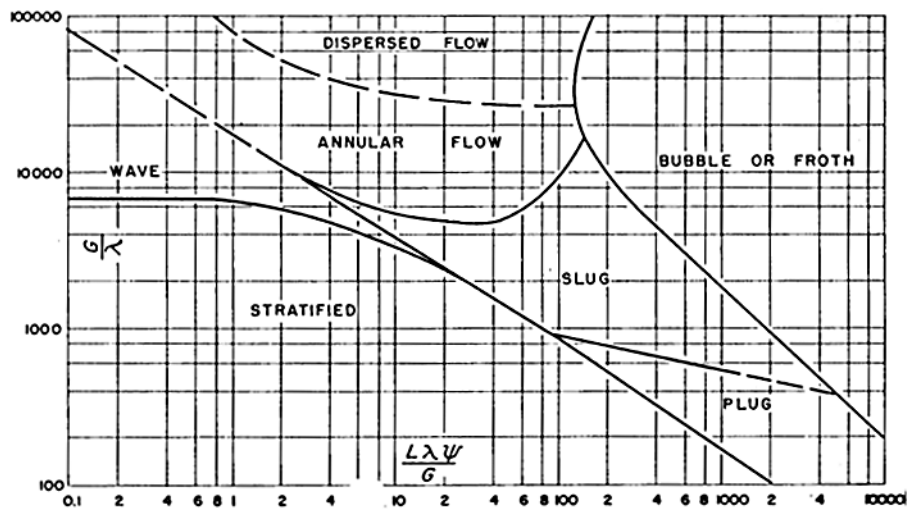


Abb. 2.27: Einteilung der Strömungszustände nach Baker [74]

Tabelle 2.2: Symbolerklärung zur Berechnung der Strömungsschaubilder nach Baker [74]

G	Geschwindigkeit der Gasphase in „pounds“ pro Stunde pro Rohrdurchmesser in „square foot“
L	Geschwindigkeit der Flüssigphase in „pounds“ pro Stunde pro Rohrdurchmesser in „square foot“
ρ_G	Dichte der Gasphase in „pounds“ pro „cubic foot“
ρ_L	Dichte der Flüssigphase in „pounds“ pro „cubic foot“
ν	Oberflächenspannung der Flüssigphase in „dynes“ pro Zentimeter
μ_L	Viskosität der Flüssigphase in „centipise“

$$\lambda = \sqrt{\frac{\rho_G}{0,075} \frac{62,3}{\rho_L}} \quad (2.13)$$

$$\Psi = \frac{73}{\nu} \sqrt[3]{\left[\mu_L + \left(\frac{62,3^2}{\rho_L}\right)\right]} \quad (2.14)$$

Nach Baker gab es eine Reihe von weiteren Autoren [75-83], welche ebenfalls Strömungsschaubilder berechneten und publizierten. Besonders hervorzuheben sind hierbei Taitel und Dukler [84], welche ihre Berechnungen auf die analytische Auswertung der Übergangsmechanismen und empirische Faktoren stützen. So nutzen sie unter anderem den Martinelli-Parameter X (Glg. 2.15), die Gas-Froude-Nummer Fr_G (Glg. 2.16) sowie die Parameter K (Glg. 2.17) und T (Glg. 2.18). Durch diese Herangehensweise ist jene Methode auch für komplizierte Strömungen verwendbar und wird dadurch vermehrt eingesetzt (Abb. 2.28 und Tabelle 2.3). [72]

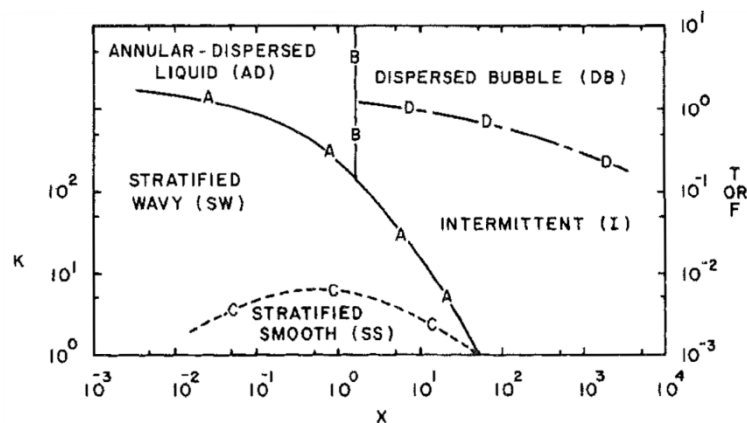


Abb. 2.28: Strömungsschaubild für einen Zweiphasenstrom nach Taitel und Dukler [84]

Tabelle 2.3: Formeln zur Berechnung der Strömungsschaubilder nach Taitel und Dukler [84]

$\left(\frac{dp}{dz}\right)_L$ Reibungsdruckgradient (N/m³) bei reinem Flüssigkeitsfluss

$\left(\frac{dp}{dz}\right)_G$ Reibungsdruckgradient (N/m³) bei reinem Gasfluss

d Rohrinnendurchmesser (m)

g Erdbeschleunigung (9,81 m/s²)

$$X = \sqrt{\frac{\left(\frac{dp}{dz}\right)_L}{\left(\frac{dp}{dz}\right)_G}} \quad (2.15)$$

$$Fr_G = \frac{\dot{m}_G}{\sqrt{\rho_G(\rho_L - \rho_G)d_i}} \quad (2.16)$$

$$K = Fr_G \sqrt{Re_L} \quad (2.17)$$

$$T = \frac{\left|\left(\frac{dp}{dz}\right)_L\right|}{g(\rho_L - \rho_G)} \quad (2.18)$$

Im Allgemeinen weichen die veröffentlichten Strömungsschaubilder und deren Berechnungsvorschriften stark voneinander ab. Abb. 2.29 zeigt diesbezüglich einen Vergleich verschiedener Vorhersagen als Beweis dafür, dass diese Strömungsschaubilder nur zur Abschätzung und nicht zur exakten Vorhersage dienlich sind.

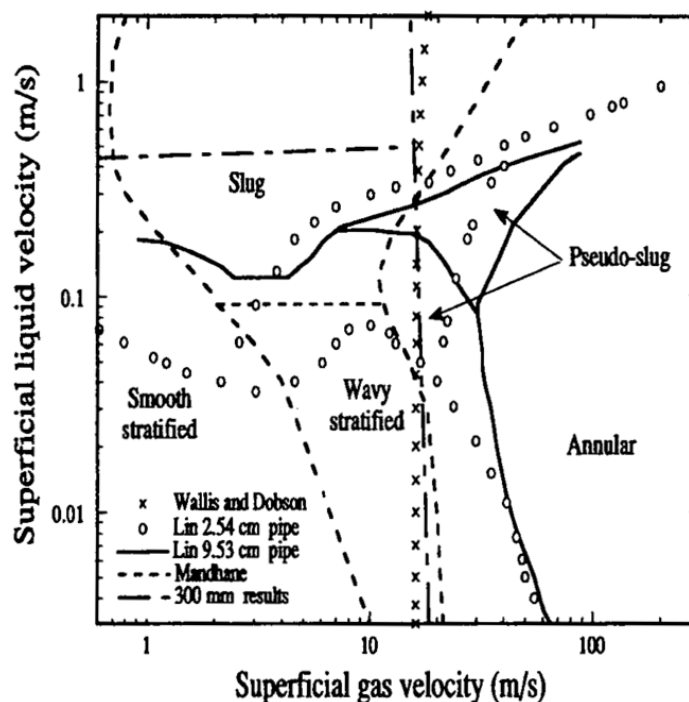


Abb. 2.29: Vergleich der Strömungsvorhersage verschiedener Autoren [85]

2.5.2 Einfluss der Strömung auf die Korrosion

Diese unterschiedlichen Arten der Strömungen haben wiederum einen unterschiedlichen Einfluss auf die Korrosion der Rohre in der Erdöl- und Erdgasproduktion. Efrid [86,87] erklärt wie in Tabelle 2.4 ersichtlich, dass strömungsinduzierte Korrosion erst bei turbulenten Fluidströmungen auftritt. Bei annähernd stehenden und laminaren Strömungen kommt es zur Spaltkorrosion unter Ablagerungen in der 6-Uhr-Position.

Tabelle 2.4: Einfluss des Strömungsschaubildes auf die Korrosionsart nach Efrid [86,87]

Strömungsschaubild	Fluidaufenthaltort	Fluidströmung	Korrosionsart
„Stratified Flow“	6-Uhr-Position	stehend bis laminar	Spaltkorrosion („Underdeposit Corrosion“)
Slug Flow	Großteils in 6-Uhr-Position	sehr turbulent	Strömungsinduzierte Korrosion
Annular Flow	Ringförmig an Rohrwand	turbulent	Strömungsinduzierte Korrosion

Die strömungsinduzierte Korrosion (FIC - „Flow Induced Corrosion „ bzw. FAC - „Flow Assisted Corrosion“) kann des Weiteren in vier Grundschädigungstypen (Abb. 2.30) unterteilt werden, welche im Folgenden beschrieben sind. [88]

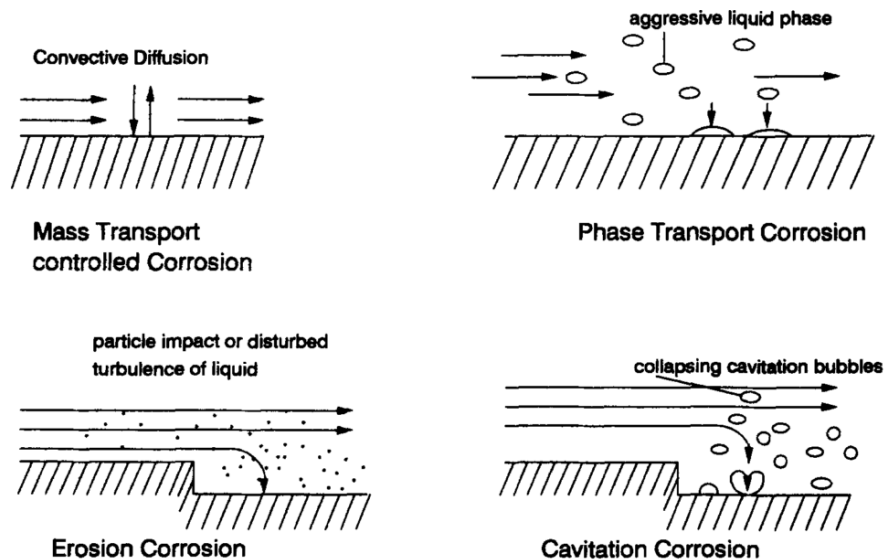


Abb. 2.30: Die vier Arten von strömungsinduzierter Korrosion [88]

Bei der massenstromtransportkontrollierten Korrosion (Mass Transport controlled Corrosion, Abb. 2.30) wird das Metall durch einen elektrochemischen Angriff, welcher diffusions- und konvektionsgesteuert ist, abgetragen. Der Angriff erfolgt größtenteils gleichförmig. [88-90]

Bei der phasentransportkontrollierten Korrosion („Phase Transport Corrosion“, Abb. 2.30) wird die Oberfläche mit einer korrosiven Flüssigkeit angefeuchtet. Diese Art ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und der Verteilung der korrosiven Flüssigkeiten auf der Oberfläche und hat somit kein einheitliches Aussehen. Diese Korrosionsart tritt häufig bei Dampfbehältern auf wo Flüssigkeitstropfen am Metall kondensieren. [88,90]

Erosionskorrosion ist definiert als ein Korrosionsvorgang der durch eine relative Bewegung des Korrosionsmediums zur Metalloberfläche beschleunigt wird. Sie ist eine Kombination aus chemischen bzw. elektrochemischen Prozessen (Abb. 2.31 a) und strömungsinduzierten mechanischen Kräften (Abb. 2.31 b und Abb. 2.32). Bei der Erosionskorrosion wird die schützende Oberfläche bzw. Korrosionsschicht mechanisch abgetragen. Dadurch liegt das Metall in einem elektrochemisch aktiven

Zustand vor, wodurch wiederum der chemische bzw. elektrochemische Korrosionsangriff beschleunigt ablaufen kann. Der mechanische Abtrag der Schutzschicht erfolgt entweder durch Feststoff- bzw. Flüssigkeitsteilchen welche auf die Oberfläche aufschlagen und so die Oberflächenschicht bzw. das Material erosiv abtragen (Abb. 2.31 b) oder durch Scherkräfte („Shear Stress“) und Druckfluktuationen welche aufgrund von turbulenten Strömungen verursacht werden (Abb. 2.33). [86,88,90-93]

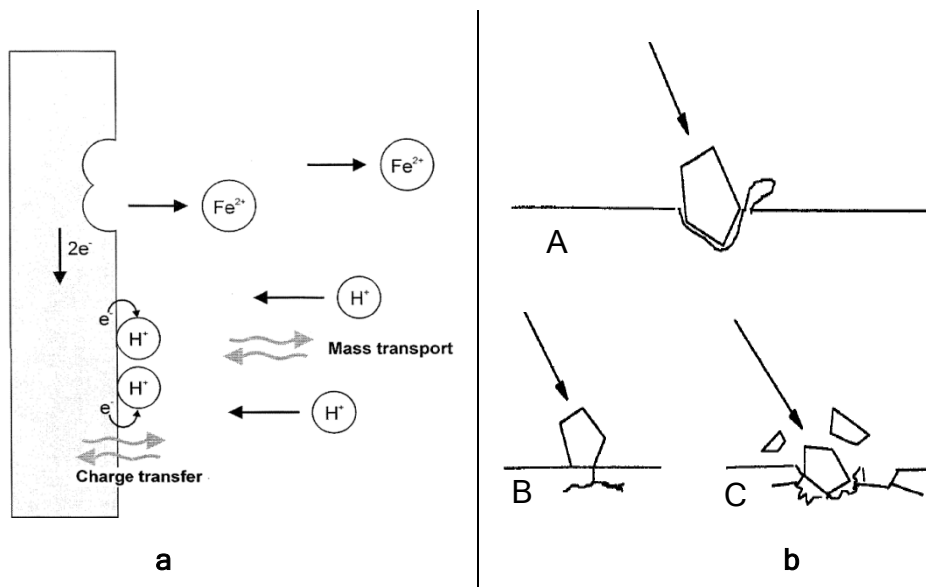


Abb. 2.31: Graphische Darstellung der Erosionskorrosionsmechanismen [90,91]

a) vereinfachtes Modell des elektrochemischen Korrosionsprozesses

b) vereinfachtes Modell des Erosionsprozesses

A: Erosionsprozess bei einem duktilen Material (Kraterbildung)

B: 1. Schritt des Erosionsprozesses bei einem spröden Material:

Rissbildung unter der Oberfläche

C: 2. Schritt des Erosionsprozesses bei einem spröden Material:

Die Risse unter der Oberfläche verbinden sich und führen zur Materialabplatzung

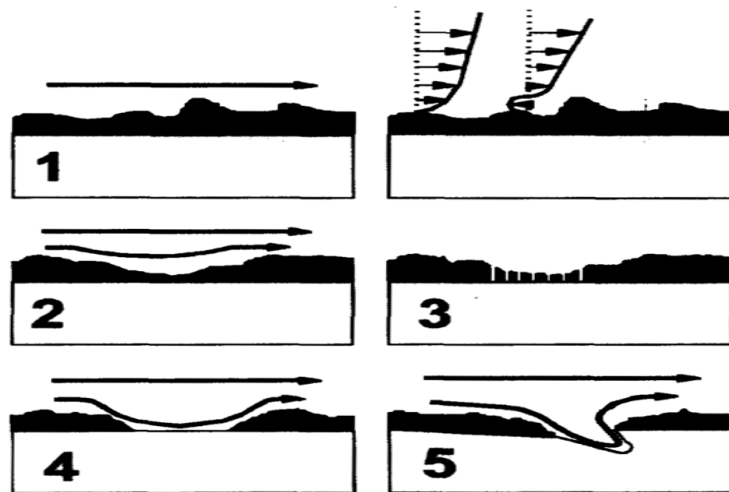


Abb. 2.32: Graphische Darstellung des Mechanismus der strömungsinduzierten Lokalkorrosion (FILC) [93]

Sind Scherkräfte und Druckfluktuationen hauptverantwortlich für den mechanischen Abtrag so kommt es zur strömungsinduzierten lokalen Korrosion (FILC - „Flow Induced Localized Corrosion, Abb. 2.32). Zum Starten dieser Korrosionsart ist jedoch eine Korrosionsdeckschicht notwendig. Die Rauheit der Deckschicht erzeugt oberflächliche Mikroturbulenzen, welche wiederum die Deckschicht verdünnen und zusätzlich Poren in der Korrosionsdeckschicht erzeugen. Diese Poren führen zu einem lokal erhöhten korrosiven Angriff. Die Strömung verhindert, dass sich wieder eine schützende Deckschicht bildet und stabilisiert dadurch die eisenauflösende Anode. [92,93]

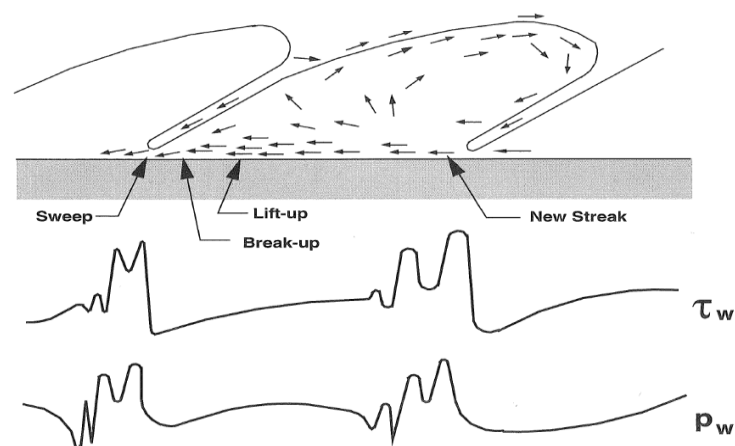


Abb. 2.33: Scherkräfte (τ_w) und Druckfluktuationen (p_w) im Grenzbereich zwischen Rohrwand und Fluid [86,94]

Die letzte Kategorie dieser Einteilung ist die Kavitationskorrosion (Cavitation Corrosion, Abb. 2.30) welche sehr einfach von der Erosionskorrosion aufgrund ihres Mechanismus und ihres Schädigungsbildes unterschieden werden kann. Bei der Kavitation implodieren Gasblasen welche dadurch einen Flüssigkeitsstrahl erzeugen („Torpedo“ bzw. „Microjet“ in Abb. 2.34) und somit die Materialoberfläche zerstören. Des Weiteren zeigt das Schädigungsbild im Vergleich zur Erosionskorrosion tiefe, scharfkantige kraterförmige Ausbrüche. [88,95]

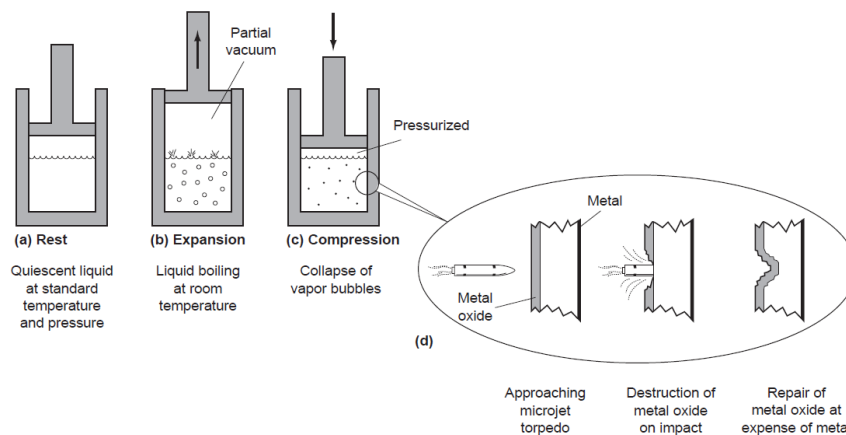


Abb. 2.34: Schema eines Kavitationsprozesses am Beispiel eines Druckkolbens [95]:

- a: Entspannt; Flüssigkeit hat Raumtemperatur und Umgebungsdruck
- b: Kolben wird gezogen: Unterdruck entsteht und Flüssigkeit siedet
- c: Kolben wird gedrückt: Druck wird aufgebaut und Gasblasen implodieren
- d: Zerschlagung der Passiv- bzw. der Korrosionsschicht durch Microjets

Den größten Einfluss auf die strömungsinduzierte Korrosion hat die Strömungsgeschwindigkeit. Wie in Abb. 2.35 ersichtlich erhöht sich die Abtragsrate mit ansteigenden Strömungsgeschwindigkeiten. Dieser Anstieg ist darauf zurückzuführen, dass einerseits der Massentransport von reaktiven Teilchen zur Metalloberfläche erhöht wird und andererseits die schützenden Korrosionsprodukte schneller von der Oberfläche entfernt werden. Ab einer kritischen Grenzgeschwindigkeit („Breakaway Velocity“) V_c tritt ein sprunghafter Anstieg in der Korrosionsrate auf. Diese Grenzgeschwindigkeit ist immer im turbulenten Bereich des Strömungsschaubildes zu finden. [46,96]

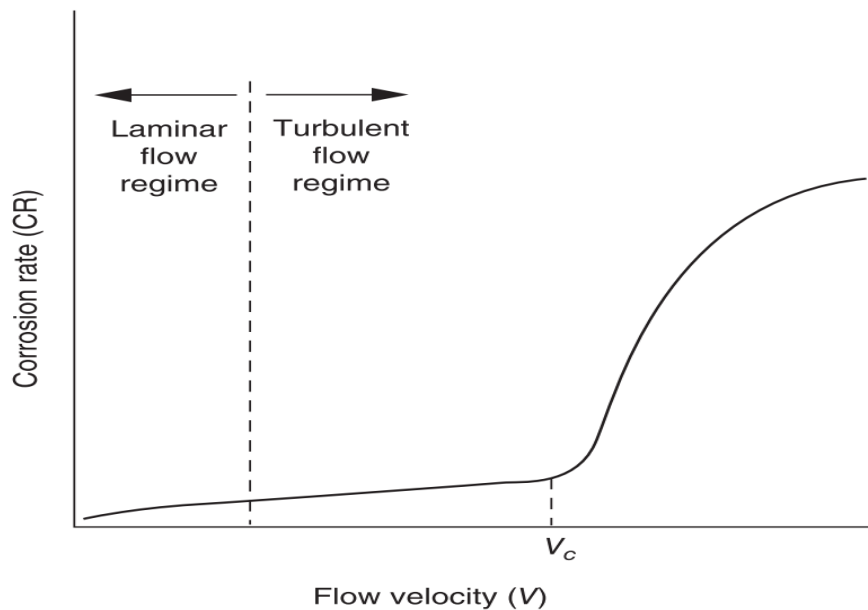


Abb. 2.35: Schematische Darstellung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit auf die Korrosionsrate [96]

Unter V_c steigt die Korrosionsrate nur langsam, in Abhängigkeit des Stofftransportes, der elektrisch geladenen Teilchen, an. Die limitierende Stromdichte (i_L) kann hierbei mit Hilfe ähnlichkeitstheoretischer Kennzahlen berechnet werden (Glg. 2.19 - 2.21). Steigt die Geschwindigkeit V über V_c so bedeutet dies, dass die Scherkräfte einen Bereich erreicht haben in dem sie die schützende Deck- bzw. Korrosionsschichten mechanisch entfernen. Dadurch liegt das Metall in einem blanken Zustand vor, welches wiederum den Korrosionsprozess erhöht. Bardal [46] beschreibt diesbezüglich, dass die Korrosionsrate in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit nur solange ansteigt bis die diffusionsgesteuerten Korrosionsprozesse in einen Auflösungsprozess übergehen (Abb. 2.36). [96]

$$i_L = YSc^a * Re^b \quad (2.19)$$

$$Sc = D/\nu \quad (2.20)$$

$$Re = dV/\nu \quad (2.21)$$

Tabelle 2.5: Zeichenerklärung für die Gleichungen 2.19 - 2.21 [96]

Sc	Schmidtzahl (beschreibt das Verhältnis von konvektivem diffusivem Stofftransport)
Re	Reynolds-Zahl (Maß für das Turbulenzverhalten)
D	Diffusionskoeffizient
ν	Kinematische Viskosität
d	Charakteristische Dimension
V	Fluidgeschwindigkeit
Y, a, b	Konstanten $V \leq V_c : 0,33 < b < 0,5 ;$ $V \geq V_c : b > 1$

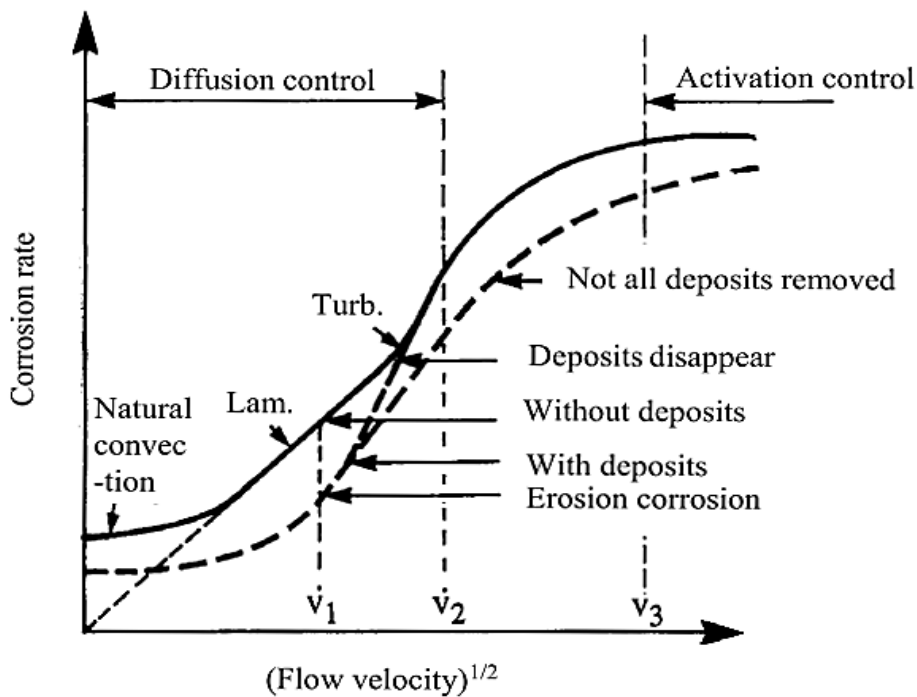


Abb. 2.36: Mechanismus des Korrosionsprozesses in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit [46]

3 Inhibitoren für die Erdöl- und Erdgasförderung

3.1 Einteilung der Inhibitoren

Die Einteilung der Inhibitoren ist weder genormt noch standardisiert. Dem zu Folge gibt es eine große Anzahl verschiedener Einteilungsmöglichkeiten welche sich aber im Grunde auf zwei Grundeinteilungen reduzieren lassen. Die eine nicht so verbreitete Möglichkeit der Einteilung ist jene bezüglich des elektrochemischen Verhaltens. Da diese Einteilung in der Erdöl- und Erdgasproduktion eine untergeordnete Rolle spielt, wird sie nur zur Vollständigkeit dieser Arbeit anhand von einzelnen Fallbeispielen erklärt. [97-99]

- **Anorganische Inhibitoren**

Diese sind für gewöhnlich kristalline Salze wie Natriumchromate-, Phosphate und Molybdate. Von diesen Verbindungen sind nur die negativen Anionen dafür verantwortlich, dass die Korrosion reduziert wird. Wird jedoch Zink anstelle von Natrium verwendet so haben auch dessen positiv geladenen Kationen einen schützenden Effekt. Diese Stoffe werden deshalb wechselgeladenen („mixed charged“) Inhibitoren genannt.

- **Organische anionische Inhibitoren**

Zu jener Gruppe gehören hauptsächlich Natriumsulfate,- Phosphate und Mercaptobenzotriazole (MBT) welche hauptsächlich in Kühlwässern und Frostschutzmitteln Verwendung finden.

- **Organische kationische Inhibitoren**

Diese Inhibitoren sind in ihrer konzentrierten Form entweder Flüssigkeiten oder Wachse. In der Regel enthalten sie aliphatische (kettenförmig) oder aromatische (ringförmig) Anteile welche wiederum mindestens eine positiv geladene Amingruppe besitzen.

Die in der Erdöl- und Erdgasindustrie weitverbreitete Einteilung ist jene von Hackerman et. al, welche 1984 erstmalig von der NACE 1984 veröffentlicht wurde [100]. Hackerman et. al teilt die Inhibitoren bezüglich ihrer Wirkungsweise in sechs unterschiedliche Klassen ein. Diese sind in den folgenden Unterkapiteln erörtert. [97,98,100,101]

3.1.1 Anodische Inhibitoren

Diese Inhibitoren bedecken vorzugweise die anodischen Bereiche der Metalloberfläche und verschieben dadurch das Ruhpotenzial, wie in Abb. 3.1 ersichtlich, zu positiveren Werten. [97,98,100]

Anodische Korrosionsinhibitoren, welche eine große Verschiebung des Ruhepotentials in positive Richtung verursachen, werden in der Literatur auch als passivierende oder gefährliche Inhibitoren bezeichnet. Diese Bezeichnung bezieht sich darauf, dass eine zu geringe Konzentration dieser Inhibitoren die Lochkorrosionswahrscheinlichkeit erhöht und dies wiederum die Korrosionsrate ansteigen lässt. [97,98,100,101]

Anodische Inhibitoren können aufgrund ihrer Zusammensetzung in zwei Kategorien unterteilt werden. Erstens in oxidierende Anionen zu welchen unter anderem Chromate, Nitrate und Nitride zählen und zweitens in nichtoxidierende Ionen wie Phosphate, Wolframate und Molybdate. Oxidierende Anionen benötigen keinen Sauerstoff um das Metall zu passivieren und somit inhibierend zu wirken. Nichtoxidierende Ionen hingegen benötigen zur Ausbildung der inhibierenden Passivschicht die Anwesenheit von Sauerstoff. [97,98,100,101]

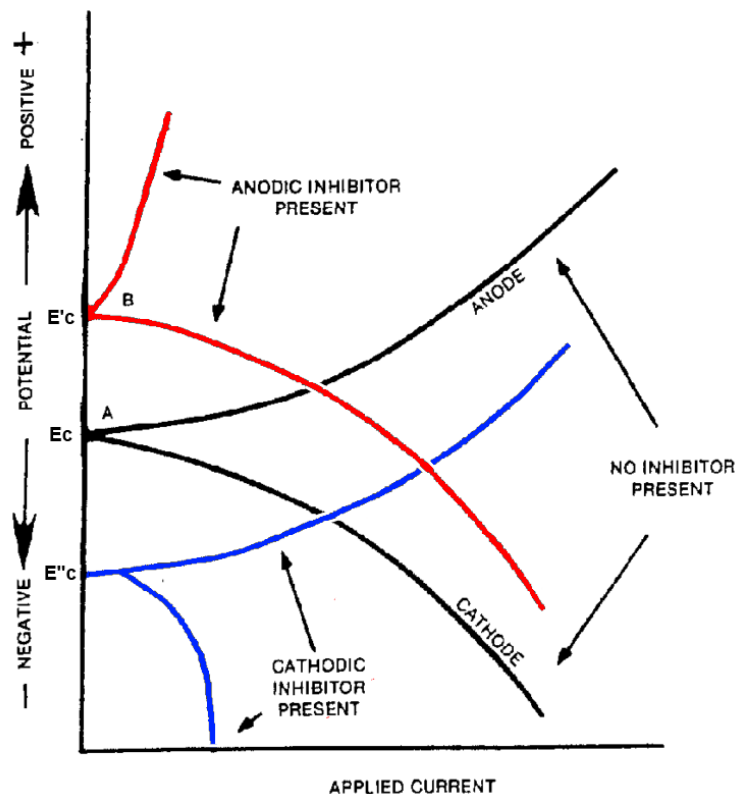


Abb. 3.1: Einfluss der Inhibition auf die Stromdichte-Potentialkurve [100]

3.1.2 Kathodische Inhibitoren

Kathodische Inhibitoren verlangsamen entweder die kathodische Teilreaktion oder sie verursachen eine gezielte Belegung der kathodischen Bereiche auf der Metalloberfläche. Diese Bedeckung erhöht nicht nur die elektrische Impedanz sondern dient auch als Diffusionsbarriere für reduzierbare Teilchen. Der Einfluss der kathodischen Inhibitoren auf die I-U Kurve ist in Abb. 3.1 dargestellt. Bei diesen Inhibitoren wird, im Gegensatz zu den anodischen, das Korrosionspotential E_c nicht in positivere Regionen sondern in den negativeren Bereich E''_c geschoben.

Kathodische Inhibitoren werden im Gegensatz zu anodischen Inhibitoren nicht in zwei, sondern wie nachfolgend beschrieben in drei Unterkategorien eingeteilt. [97,98,100,101]

- **Kathodische Gifte**

Diese Stoffe, wie z.B. Arsen, Bismut und Antimon, reduzieren die Wasserstoffreduktionsreaktionsgeschwindigkeit. Nachdem jedoch die

anodische Metallauflösung im Gleichgewicht mit der kathodischen Wasserstoffbildung stehen muss und diese verlangsamt ist wird auch gleichzeitig die Metallauflösung verlangsamt.

- **Kathodische Auscheidungen**

Stoffe wie Kalzium, Magnesium und Zink erzeugen mit Wasser Hydroxide welche bei bestimmten pH-Werten ausfallen und somit die Oberfläche bedecken. Diese Art der Inhibierung erfordert meistens einen alkalischen pH-Wert, da andernfalls die Fällungsprodukte wieder aufgelöst werden und somit der Korrosionsschutz verloren geht.

- **„Sauerstoff „Scavenger“**

„Scavenger“ heißt wörtlich übersetzt Aasfresser, welches in diesem Zusammenhang bedeutet, dass der Sauerstoff mit Hilfe von geeigneten Stoffen abgebunden wird. Der populärste Vertreter dieser Stoffe ist Natriumsulfid (Na_2S) [102], dass mit Sauerstoff zu Na_2SO_4 oxidiert wird und somit den Sauerstoff „verzehrt“. Durch dieses Abbinden des Sauerstoffs wird dessen Kathodenreaktion unterbunden.

3.1.3 Ohm'sche Inhibitoren

Ohm'sche Inhibitoren werden zeitweise auch als filmbildende Inhibitoren bezeichnet. Diese Gruppe von Inhibitoren erhöhen den elektrischen Widerstand zwischen anodischen und kathodischen Bereichen auf der Metalloberfläche indem sie die Beweglichkeit der elektrisch geladenen Teilchen einschränken. Die inhibierende Wirkung entsteht, da somit die elektrische Leitfähigkeit abnimmt und dadurch die elektrochemischen Korrosionsprozesse verlangsamt bzw. verhindert werden. [97,100]

Werden hauptsächlich anodische Bereiche von diesen Inhibitorfilmen belegt, so wird das Korrosionspotential zu nobleren Bereichen verschoben. Belegen die Inhibitorfilme allerdings vorzugsweise kathodischen Bereichen so wird das Korrosionspotential zu negativeren Werten verschoben. Es kann jedoch auch vorkommen, dass sowohl anodische als auch kathodische Bereiche belegt werden,

wodurch es nur zu einem geringfügigen Verschieben des Korrosionspotentials kommt, der Korrosionsstrom jedoch trotzdem stark abnimmt. [100]

3.1.4 Organische Inhibitoren

Diese Art ist nicht speziell als anodische, kathodische oder ohm'sche Inhibitoren herstellbar. Deshalb gilt die Annahme, dass dieser Typ von Inhibitoren die komplette Oberfläche schützt sobald er in einer ausreichenden Konzentration vorhanden ist (Abb. 3.2).[98,100,101]

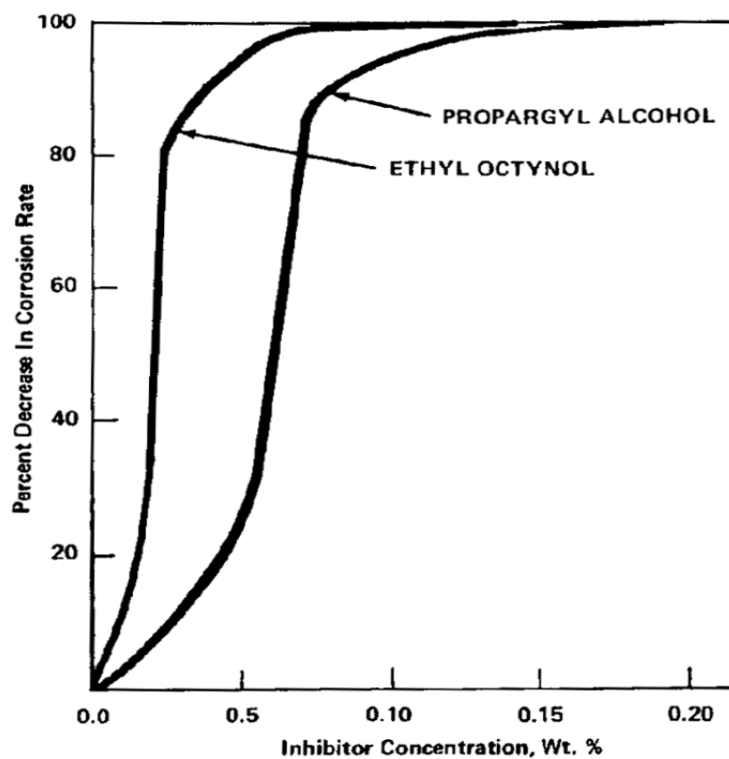


Abb. 3.2: Einfluss der Inhibitorkonzentration von organischen Inhibitoren auf die Korrosionsrate [100]

Dem zu Folge werden sowohl die anodischen als auch die kathodischen Bereiche der Oberfläche geschützt. Dies geschieht allerdings nicht immer im selben Verhältnis und ist abhängig von der Ladung der Metalloberfläche sowie der Ladung und Größe der Inhibitormoleküle. [98,100,101]

Die Inhibitoren werden je nach ihrer elektrischen Ladung an der Metalloberfläche adsorbiert. Kathodische Inhibitormoleküle, welche positiv geladen sind, werden an

anodischen Bereichen und anodische Inhibitormoleküle werden an kathodischen Bereichen bevorzugt angelagert. Anodische Inhibitormoleküle sind z.B. Sulfonate welche Salze der organischen Sulfonsäure ($R-SO_2-OH$) sind und kathodische Inhibitormoleküle sind z.B. Amine, welche Derivate des Ammoniaks (NH_3) sind. [100,101]

Weiters ist diese Art von Inhibitoren filmbildend. Filmbildung ist ein Adsorptionsprozess und diesbezüglich zeigen jene Inhibitoren die für einen Adsorptionsprozess typische Abhängigkeit von Temperatur und Druck. [101]

3.1.5 Niederschlagende Inhibitoren

Diese Inhibitoren bestehen aus Komponenten welche Ausfällungen auf der Metalloberfläche verursachen und somit eine Schutzschicht auf der Oberfläche bilden. Sie bedecken ohne Rücksicht auf anodische oder kathodische Bereiche die komplette Metalloberfläche. Dadurch unterbinden sie sowohl die kathodische als auch die anodische Teilreaktion des Korrosionsprozesses. [98,100,101]

Das bekannteste Beispiel für diese Art der Inhibierung ist, dass hartes Wasser welches eine hohe Konzentration an Kalzium besitzt weniger korrosiv ist als weiches Wasser. Der Grund hierfür ist, dass das Wasser an der Metalloberfläche eine schützende Kalkschicht aufbaut, die den Korrosionsangriff unterbindet. [100,101]

Die am weitesten verbreiteten Inhibitoren dieser Gruppe sind die Phosphate und Silikate. Natriumsilikat wird z.B. in Wasserenthärtungsanlagen eingesetzt um „rostiges“ Wasser zu verhindern. Desweiteren schützt dieses Natriumsilikat sowohl Kupfer, Messing als auch Stahl in heißen belüfteten Wassersystemen. [100,101]

Der Nachteil dieser Inhibitoren ist, dass ihre Wirkung stark pH-Wert und Temperatur abhängig ist und falls Phosphate eingesetzt werden, benötigen diese die Anwesenheit von Sauerstoff. [100,101]

3.1.6 Flüchtige Inhibitoren

Flüchtige Korrosionsinhibitoren („Volatile Corrosion Inhibitors - VCI“) welche auch als Dampfphaseninhibitoren („Vapor Phase Inhibitors - VPI“) bezeichnet werden, werden in geschlossenen Umgebungen eingesetzt. Sie sind meist Salze wie Dicyclohexylamin, Cyclohexylamin und Hexamethyldiamin, welche einen relativ hohen Dampfdruck besitzen und sich dadurch in einer geschlossenen Umgebung leicht verflüchtigen um sich anschließend wieder an der zu schützenden Metalloberfläche anzulagern. Diese Stoffe bilden mit der vorhandenen Feuchtigkeit korrosionsschützende Schutzfilme- oder Schichten. [97,98,101]

Die Hauptaufgabe dieser Inhibitoren ist meistens den Korrosionsschutz während des Transportes aufrecht zu erhalten, deshalb sollten diese Stoffe rasch in die Gasphase übertreten und eine lange Schutzperiode aufweisen. [97,101]

3.1.7 Biozide

Da die mikrobiell beeinflusste Korrosion (MIC) ein erhebliches Problem in der Erdöl- und Erdgasindustrie darstellt [97], muss sie, obwohl sie von Hackerman et al.[100] nicht charakterisiert wurde, zur Vollständigkeit dieser Arbeit angeführt werden.

Im Prinzip sind Biozide Chemikalien welche Mikroorganismen töten oder deren Ausbreitung kontrollieren. Doch die Kontrolle der MIC mit Hilfe chemischer Stoffe ist äußerst kompliziert, da dies mit Berücksichtigung der verwendeten Materialien als auch der Berücksichtigung der komplementär eingesetzten Chemikalien zur Wasseraufbereitung abgestimmt werden muss. Die Oberflächenaktivität, welche von den anderen Inhibitoren vorausgesetzt wird, ist bei diesen Stoffen nicht immer von höchster Wertigkeit. Bei diesen Stoffen ist es viel wichtiger, dass sie nicht andere Formen der Korrosion, wie z.B. Spannungsrisskorrosion begünstigen. Ein Überblick über typische Biozide zeigt Tabelle 3.1. [97]

Tabelle 3.1: Typische Vertreter von Bioziden im Überblick [97]

Biozid	Mikroorganismus		
	Bakterien	Pilze	Algen
Chloride	A	M	G
Deoxidierte Chloride	A	G	G
Bromide	A	M	A
Organische Bromide (DBNPA)	A	NA	M
Methylen-bis-thiocyanat	A	M	M
Isothiazolinone	A	G	A
Quartäre Ammoniumverbindungen	A	G	A
organische quartäre Ammoniumverbindungen	A	G	A
Glutaraldehyd	A	A	A

A ... ausgezeichnet; G ... gut; M ... mässig; NA ... nicht anwendbar

3.2 Inhibitoren gegen CO₂-Korrosion

Seit dem Beginn der Erdöl- und Erdgasförderung wird versucht mit Hilfe der unterschiedlichsten Stoffe die Korrosionsrate der Produktionsleitungen zu reduzieren. Dabei gelang der entscheidende Durchbruch als erstmalig Amine und Imidazoline eingesetzt wurden. [101]

Heutzutage gibt es eine Vielzahl von organischen Inhibitoren welche bereits bei einer Dosierung zwischen 15 und 50 ppm bezogen auf die Flüssigkeitsmenge einen hervorragenden Korrosionsschutz bieten. Als Basis dient dazu meistens eines der beiden oben genannten Moleküle, welches zusätzlich noch mit Schwefel, Phosphor oder Stickstoff veredelt wird. Diese Inhibitormoleküle sind somit Stickstoffverbindungen mit langen Kohlenwasserstoffketten (≥ 18) wie z.B. langkettige aliphatische Diamine oder Imidazoline mit langkettigen Kohlenwasserstoffabzweigungen. [101]

Zur Wirkungsweise dieser langkettigen kohlenwasserstoffhaltigen Inhibitoren gibt es einige differenzierte Hypothesen. Die plausibelste dabei ist die sogenannte Sandwichtheorie. Diese besagt, dass das Inhibitormolekül mit seinem polaren Ende an der Metalloberfläche anhaftet. Der unpolare kohlenwasserstoffhaltige Teil des Moleküls ragt somit von der Metalloberfläche weg und verbindet sich mit den Kohlenwasserstoffen des Öles bzw. des Gases und bildet mit diesem eine hydrophobe Schutzschicht. Diese Schutzschicht behindert sowohl die Eisenionendiffusion als auch die Diffusion der korrosiven Substanzen (Abb. 3.3). [101]

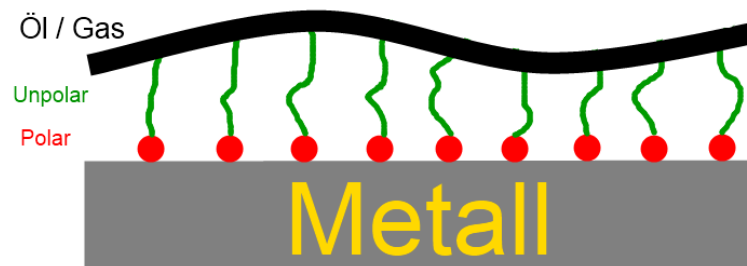


Abb. 3.3: Graphische Darstellung der Sandwichtheorie bezüglich der Wirkungsweise von langkettigen kohlenwasserstoffhaltigen Inhibitoren

Einige der meistverwendeten Inhibitoren gegen die CO₂-Korrosion sind in Tabelle 3.2 wiedergegeben.

Tabelle 3.2: Typische Inhibitoren gegen CO₂-korrosion in der Öl- und Gasförderung [100]

Inhibitor	Konzentration
Na ₂ SiO ₃	0,01 %
Na ₂ SO ₃ (od. SO ₂)	(O ₂ x 9) ppm; O ₂ Scavenger
Imidazolin	10 - 25 ppm
Quartäre Ammoniumverbindungen	10 - 25 ppm
Kolophoniumaminacetat	5 - 25 ppm
Cocoaminacetat	5 - 15 ppm
Formaldehyd	50 - 100 ppm

3.2.1 Wirkungsweise der auf Imidazolin und Amin basierenden Inhibitoren

Die Wirkungsweise dieser beiden Inhibitormoleküle wurde in der Vergangenheit mehrfach untersucht [103-117]. Wie in Abb. 3.4 ersichtlich, sind die Amine deutlich einfacher aufgebaut als die Imidazoline.

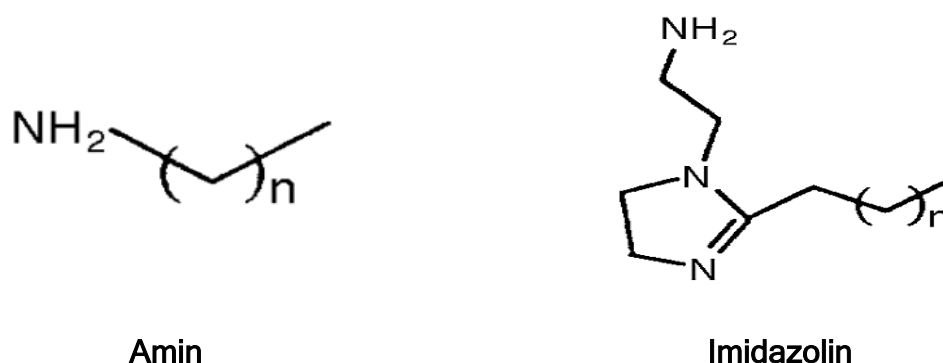


Abb. 3.4: Strukturformel eines gesättigten Amins und eines gesättigten Imidazolins [118,119]

Das Amin haftet sich wie oben beschrieben mit seinem hydrophilen, polaren „Kopf“ an die Metalloberfläche und der hydrophobe, unpolare „Schwanz“ verhindert, dass das korrosive Medium zur Metalloberfläche gelangt (Abb. 3.5). [108,110,111]

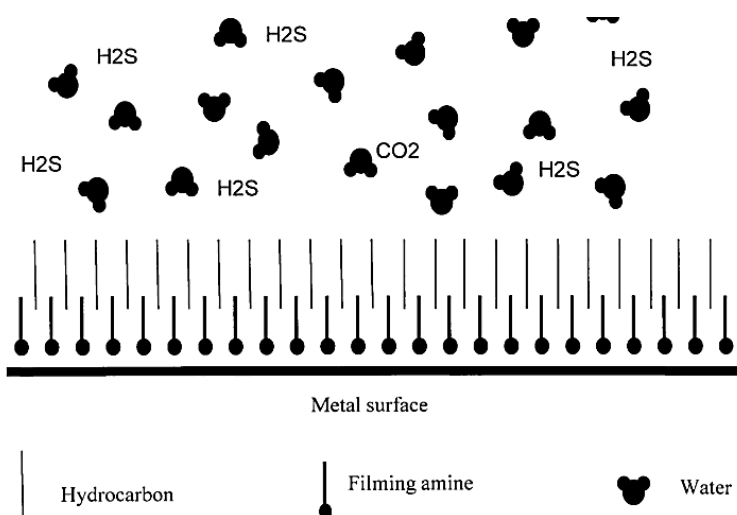


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Inhibitorschutzwirkung des Amins [108]

Die Wirkungsweise des Imidazolins ist aufgrund seiner zyklischen Struktur nicht so einfach zu beschreiben wie jene des Amins. Eine gängige Meinung bezüglich der Wirkungsweise war, dass beim Imidazoline die Amingruppe an der Seitenkette (Abb. 3.6) für die Moleküladsorption und „Verankerung“ an der Metalloberfläche hauptverantwortlich ist. Diese Begründung geht auf die bekannte Wirkungsweise der Amine zurück. [113]

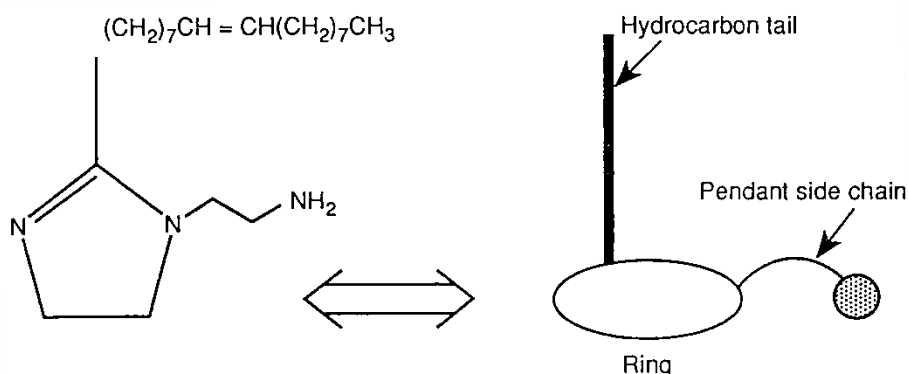


Abb. 3.6: Strukturformel und schematische Darstellung eines Imidazolinrings mit einer Aminseitenkette [113]

Weiters besteht dadurch die Möglichkeit, dass sich die Ringstruktur des Imidazolines öffnet und somit ein weiteres Amin zur „Verankerung“ bereitgestellt wird. Diese Theorie begründet sich darauf, dass Imidazoline im Vergleich mit Aminen teilweise eine verbesserte Schutzwirkung aufweisen und dies somit erklärt werden könnte. Die langkettigen Kohlenwasserstoffketten werden dabei ebenfalls dafür verantwortlich gemacht, dass die Moleküle zur Metalloberfläche getrieben werden und sobald das Molekül adsorbiert ist sie selbst wieder als Barriere zum korrosiven Medium wirken. [113]

Edwards et al. [113] veröffentlichten 1994 jedoch die Theorie, dass der Imidazolinring nicht stehend sondern parallel zur Metalloberfläche liegt und somit beide Stickstoffmoleküle an der Oberfläche anhaften können und dadurch die bessere Schutzwirkung zustande kommt. Diese Theorie kann als die wahrscheinlichste angenommen werden, da Edwards et al. bewiesen haben, dass die Entfernung bzw. Substitution der Seitenketten einen vernachlässigbaren Effekt auf den Adsorptionprozess und die Inhibitorschutzwirkung hat. [98,113]

Die exakte Ausrichtung der Imidazolinringe von Korrosionsinhibitoren zur Metalloberfläche muss deshalb weiter untersucht werden. Mögliche Methoden hierfür sind spektroskopische Verfahren wie z.B. IRAS („Infrared Adsorption Spectroscopy“) und UV-Spektroskopie, welche bereits in anderen wissenschaftlichen Bereichen [120,121] eingesetzt werden.

3.2.2 Einfluss der Korrosionsschicht auf die Inhibitorschutzwirkung

Obwohl bei der CO_2 -Korrosion sich immer an der Metalloberfläche eine Korrosionsschicht bildet, welche die Schutzwirkung der Inhibitoren beeinträchtigen kann, ist dieser Einfluss bislang wenig erforscht. [98]

Nesic et al. veröffentlichten 1995 [122] Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Korrosionsschicht auf das Wirkverhalten von imidazolinhaltigen Inhibitoren. Das Ergebnis dabei war, dass die Inhibitorzudosierung einen Anstieg in der Korrosionsrate verursachte (Abb. 3.7). Dies wird damit erklärt, dass durch die veränderte Oberfläche der Inhibitor möglicherweise weniger Halt an der Oberfläche findet als die Korrosionsschicht selbst.

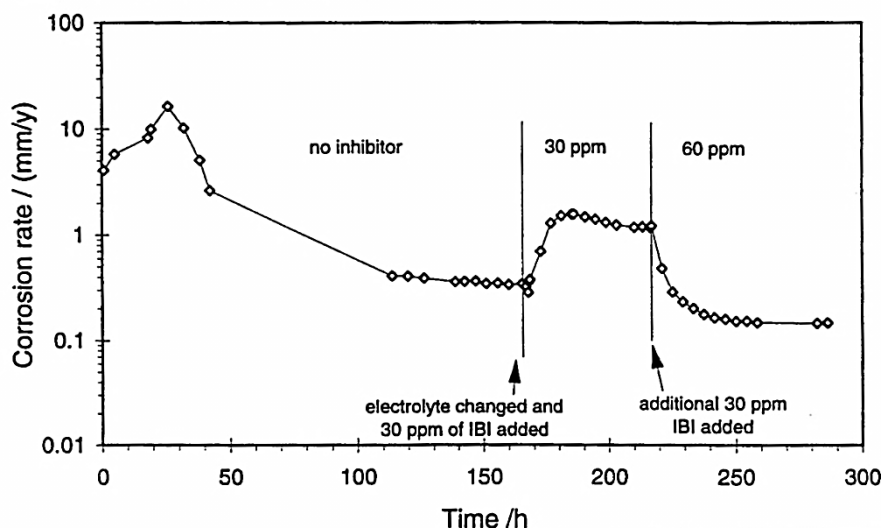


Abb. 3.7: Einfluss des Vorkorrodiens auf die Schutzleistung von auf Imidazolin basierenden Inhibitoren [122]

Malik et al. [123] untersuchten hingegen aminhaltige Inhibitoren und stellte fest, dass eine niedrigere Dosierung bessere Schutzraten ergibt als eine höhere (Abb. 3.8). Dies führt er auf die Karbonatschicht zurück, welche sich in Anwesenheit der Inhibitoren verändert. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass Malik et al. die Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt haben, was eigentlich die Eisenkarbidausscheidung begünstigt, sie jedoch in der Veröffentlichung von Eisenkarbonat sprechen. [98]

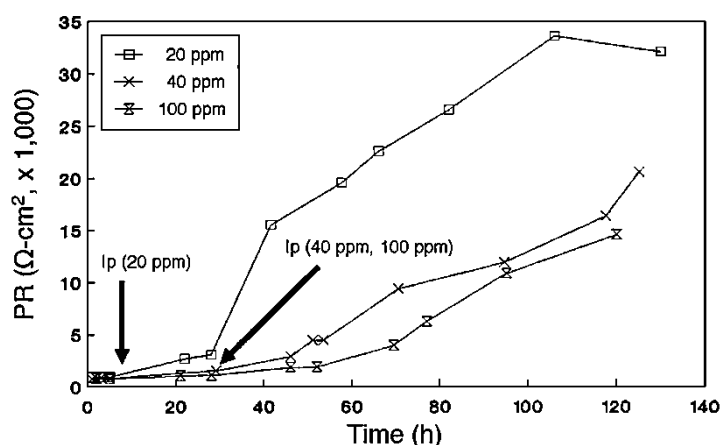


Abb. 3.8: Korrosionswiderstand von vorkorrodierten Proben (Eisenkarbonat) als Funktion der Dosierung von aminhaltigen Inhibitoren [123]

Guldbrandsen et al. [124] hingegen publizierten, dass sowohl imidazolinhaltige als auch aminhaltige Inhibitoren die Korrosionsrate selbst bei vorkorrodierten Stahloberflächen reduzieren (Abb. 3.9). Sie zeigten allerdings auch, dass die aminbasierten Inhibitoren bereits in kleiner Menge (25 ppm) bei allen Stahlsorten eine gute Wirkung zeigen, imidazolinbasierten Inhibitoren jedoch erst bei zirka der doppelten Dosierung (55 ppm). Bei der Stahlsorte St 52 haben imidazolinbasierte Inhibitoren überhaupt keine (25 ppm) bzw. eine vernachlässigbare Wirkung (55 ppm).

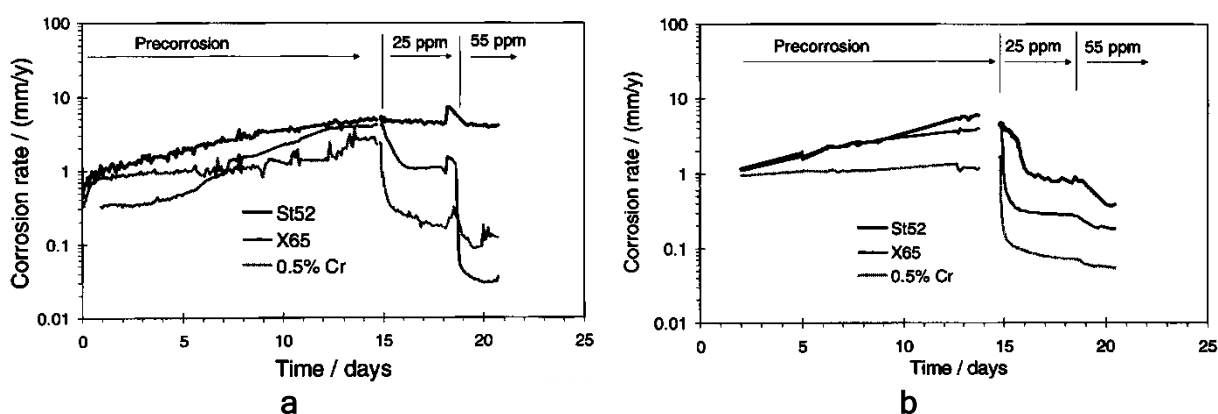


Abb. 3.9: Korrosionsrate von vorkorrodierten Stahlproben als Funktion der Zeit [124]

- a) imidazolinhaltiger Inhibitor
- b) aminhaltiger Inhibitor

Diese unterschiedlichen Forschungsergebnisse zeigen, dass der Einfluss der Korrosionsschicht mit Hilfe der richtigen Inhibitorwahl möglicherweise reduziert ist, es diesbezüglich aber noch weitere Forschungsarbeiten benötigt. [124]

4 Inhibitorcharakterisierung unter Strömungen

4.1 Testmethoden

Die Wirkleistung von Inhibitoren wird in der Praxis auf unterschiedlichste Art und Weise getestet [125-134]. Die ASTM International [135] und die NACE International haben deshalb jeweils gewisse Testmethoden genormt. Tabelle 4.1 zeigt einen Überblick über diese genormten Testverfahren. Dazu muss jedoch erwähnt werden, dass von Seiten der NACE die Inhibitortestmethoden nicht in „Standards“ welche im eigentlichen Sinn einer Norm entsprechen sondern, in „Publications“ niedergeschrieben wurden. Die Entscheidung diese „Publications“ trotzdem als Norm in dieser Arbeit zu werten kommt daher, dass die NACE „Publication“ 5A195 [136] folgende Anmerkung enthält: *„The report updates and replaces NACE Standard TM0270“* [137].

Der ASTM Standard G170-06 [138] und der NACE „Publications“ 5A195 [136] sind Normen, in welchen mehrere Testmethoden zusammengefasst sind, wohingegen die anderen Normen [139-142] jeweils ein Testverfahren im Detail beschreiben.

Tabelle 4.1: Überblick über die genormten Prüfverfahren für die Inhibitorcharakterisierung [136,138-142]

Organisation	Bezeichnung	Testmethode
ASTM International vormals: American Society for Testing and Materials	Standard G170-06 [138]	Rotating Cylinder Electrode (RCE) Rotating Cage (RC) Jet Impingement (JI)
	Standard G184-06 [139]	Rotating Cage (RC)
	Standard G185-06 [140]	Rotating Cylinder Electrode (RCE)
NACE International vormals: National Association of Corrosion Engineers	Publication 5A195 [136]	Rotating Disk Electrode (RDE) Rotating Cylinder Electrode (RCE) Jet Impingement (JI) Flow Loop (FL)
	Publication 1D196 [141]	Wheel Test (WT)
	Publication 1D182 [142]	Wheel Test (WT)

4.1.1 Rotierende Zylinderelektrode („Rotating Cylinder Electrode“)

Dieses Verfahren gehört zu den elektrochemischen Messmethoden und funktioniert dadurch, dass ein Metallzylinder, die Probe, in einem korrosiven Medium rotiert wird. Während diesem Vorgang wird der Korrosionsstrom in Abhängigkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit gemessen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass es im Vergleich zur Scheibenelektrode hauptsächlich turbulente Strömungen erzeugt und die Strömungsbedingungen sehr gut mathematisch berechenbar sind. Die mathematischen Berechnungen bezüglich Korrosionsstrom und auftretenden

Scherkräfte sind paradoxer Weise in der ASTM G170-06 [138] enthalten nicht jedoch in jener Norm, welche ausschließlich diesen Test beschreibt, der ASTM G185-06 [140]. [136]

Beim Vergleich der Normen bezüglich des Versuchsaufbaus wurden weitere Unstimmigkeiten festgestellt. So beschreibt die ASTM G170-06 wie in Abb. 4.1 ersichtlich zwei verschiedene Elektrodenanordnungen zur Versuchsdurchführung. ASTM G185-06 wiederum beschreibt den Versuchsaufbau wie in Abb. 4.2 a ersichtlich mit den in Abb. 4.2 b beschriebenen rotierenden Elektroden. Dem gegenüber enthält die NACE „Publication“ 5A195 [136] beide Modifikationen der oben angeführten Normen.

In allen drei Normen [136,138,140] sind des Weiteren die Versuchsparameter nicht hinreichend beschrieben. So findet man in diesen Normen weder Aussagen über die Versuchszeit, die Temperatur, die Drücke oder die Probenabmessungen. Einzig in der ASTM G185-06 ist das Verhältnis von Probenlänge zu Durchmesser mit 0,3 - 3 angegeben.

Der größte Nachteil für die vorliegende Arbeit ist jedoch, dass Versuche nur in Flüssigkeiten und nicht mit Gasflüssigkeitsgemischen, welche in Gasfeldern vorherrschen, durchgeführt werden können.

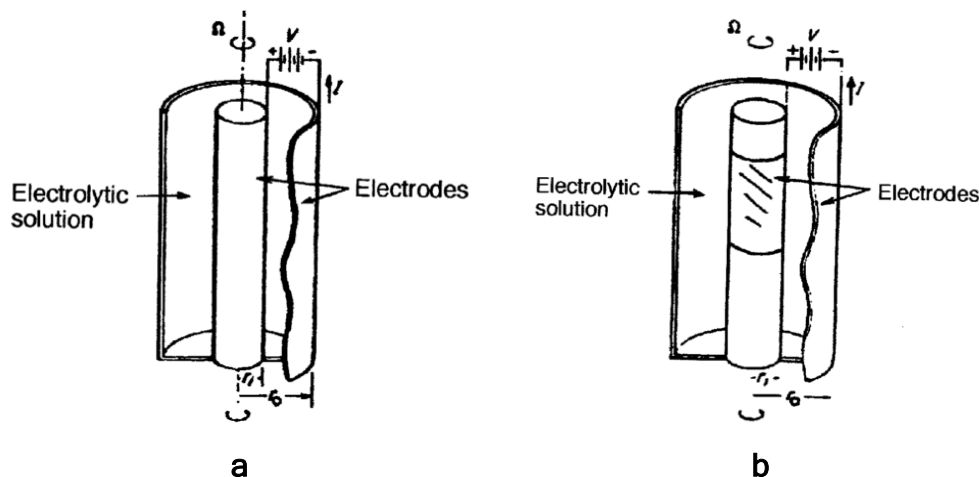


Abb. 4.1: Schematische Versuchsanordnung laut ASTM G170-06 für eine RCE mit gleichförmiger (a) und ungleichförmiger (b) Strom und Spannungsverteilung über den kompletten Probenquerschnitt [136,138]

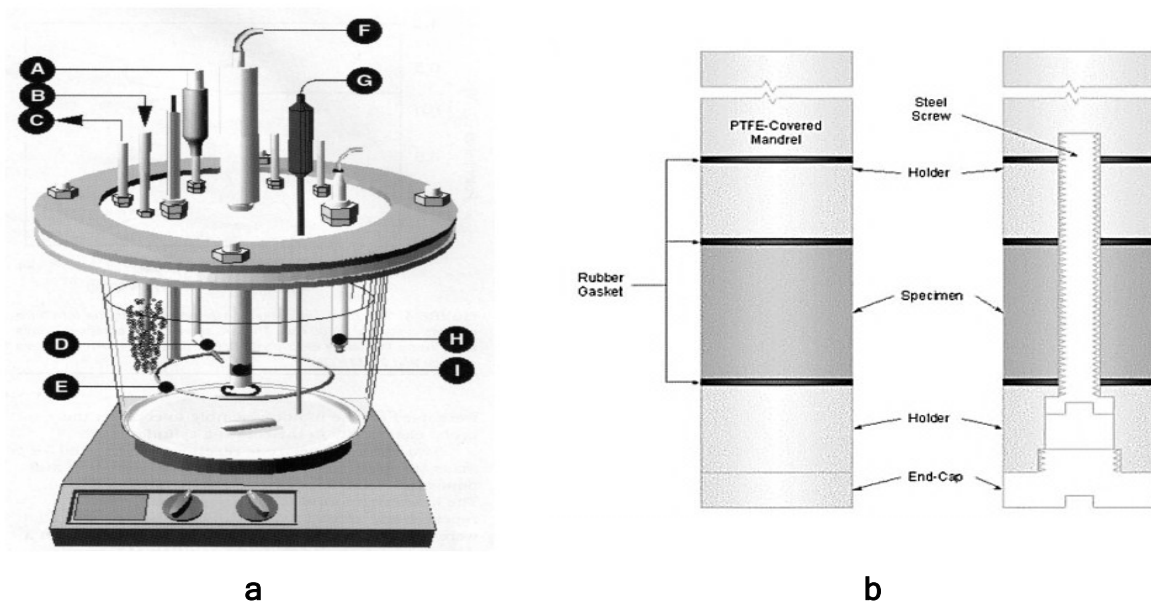


Abb. 4.2: Versuchsanordnung laut ASTM G185-06 [136,140]

A - Referenzelektrode; B - Gaseinlass, C - Gasauslass; D - Lugginkapillare;
 E - Gegenelektrode; F - Rotator; G - Temperaturfühler; H - pH-Meter;
 I - Rotationselektrode

4.1.2 Rotierende Scheibenelektrode („Rotating Disk Electrode“)

In der NACE „Publication“ 5A195 [136] wird als zweite elektrochemische Methode die rotierende Scheibenelektrode erwähnt, welche vom Versuchsprinzip (Abb. 4.3 a) identisch mit der rotierenden Zylinderelektrode (Kap. 4.1.3) ist.

Der einzige Unterschied ist, dass die dem korrosiven Medium ausgesetzte Probenoberfläche nicht wie bei der rotierenden Zylinderelektrode die Manteloberfläche sondern die Grundfläche der Probe ist. Demzufolge hat dieser Versuchsaufbau den Nachteil, dass keine einheitlichen Strömungen getestet werden können, denn das Strömungsverhalten ändert sich vom Zentrum der Probe zum Rand mit zunehmendem Radius (Abb. 4.3 b).

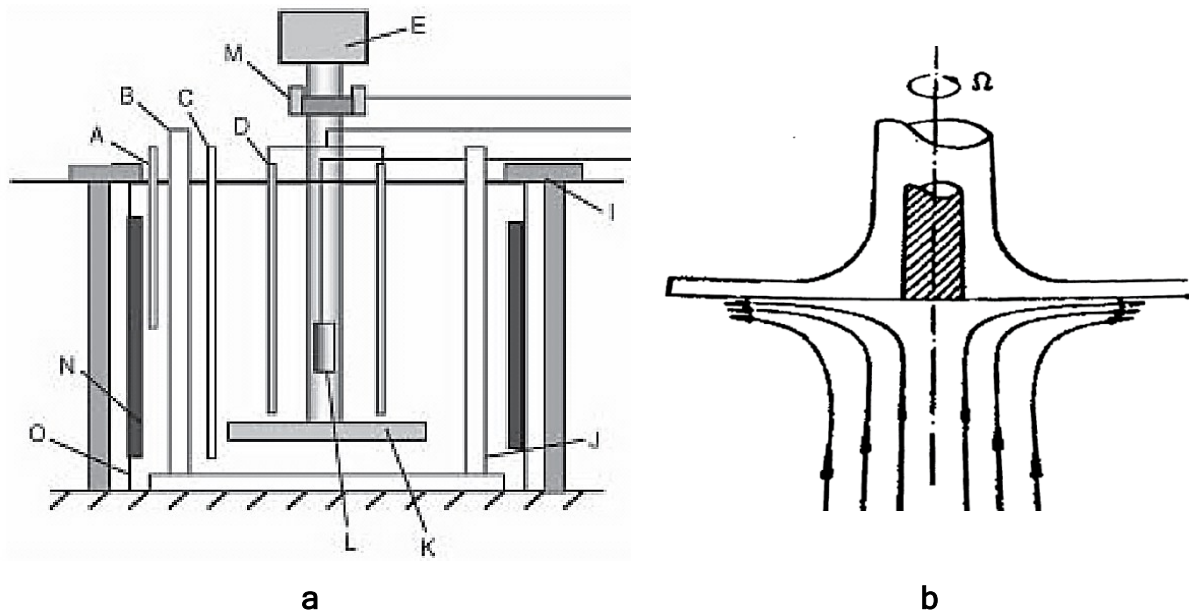


Abb. 4.3: Versuchsaufbau der rotierenden Scheibenelektrode

a) Schematischer Versuchsaufbau [143]

b) Schematischer Strömungsverlauf unter der rotierenden Scheibe [136]

4.1.3 Laufradsystem („Wheel Test“)

Dieses Testverfahren wird in den beiden NACE „Publications“ 1D196 [141] und 1D182 [142] beschrieben. Im Prinzip handelt es sich dabei um Behältnisse, welche nach einem Evakuierungsvorgang mit dem Prüfgas, der Prüflösung und den Probencoupons befüllt werden. Diese Behältnisse werden danach auf einer rotierenden Aufnahme (Abb. 4.4) montiert und anschließend zwischen 24 und 72 h gedreht. Bei diesem Test sind alle Versuchsparameter in der NACE „Publications“ 1D182 sehr gut und ausführlich beschrieben.

Mit Hilfe dieses Systems kann ein hoher Probendurchsatz erzielt werden. Dem gegenüber steht allerdings, dass weder die Strömung noch die Geschwindigkeit exakt eingestellt werden können.

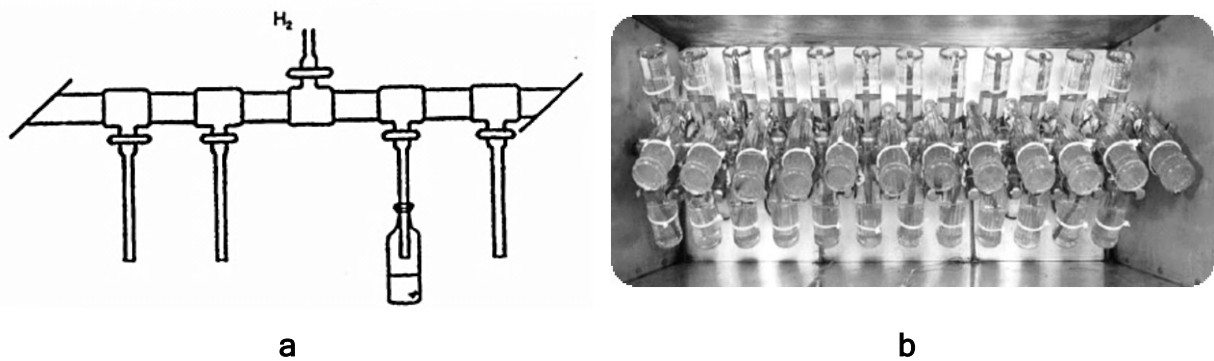


Abb. 4.4: Prinzipskizze des „Wheel“ Tests (a) aus der Norm und die Anwendung in der Praxis (b) [142,144]

4.1.4 Rotierender Käfig („Rotating Cage“)

Dieses Verfahren funktioniert ähnlich wie das der rotierenden Zylinderelektrode, nur dass hierbei der korrosive Abtrag nicht elektrochemisch sondern über den Gewichtsverlust bestimmt wird. Das Verfahren ist in den beiden ASTM Normen G170-06 [138] und G184-06 [139] deutlich besser beschrieben als das Verfahren der rotierende Zylinderelektrode. Diese beiden Normen enthalten neben einer Skizze des Versuchsaufbaus (Abb. 4.5 a) und der Probenanordnung (Abb. 4.5 b) auch Angaben bezüglich Probenanzahl, Probengeometrie und Testlösung. ASTM G170-06 beschreibt des Weiteren noch die einstellbaren Strömungsschaubilder (Abb. 4.6).

Der Nachteil dieses Systems ist ebenfalls, dass die Versuche eine hohe Menge an Flüssigkeit benötigen und das Verfahren somit für Gasfeldbedingungen nicht eingesetzt werden kann.

Von Seiten der NACE International ist dieses Verfahren nicht genormt.

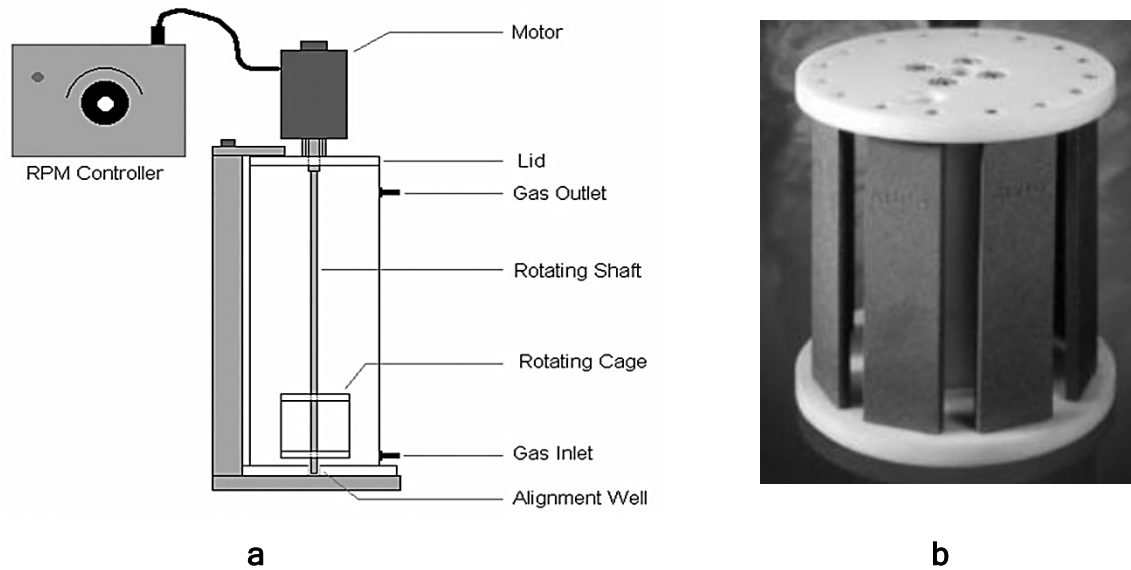


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (a) des „Rotating Cage“ Systems und die Probenanordnung (b) im Käfig [138,139]

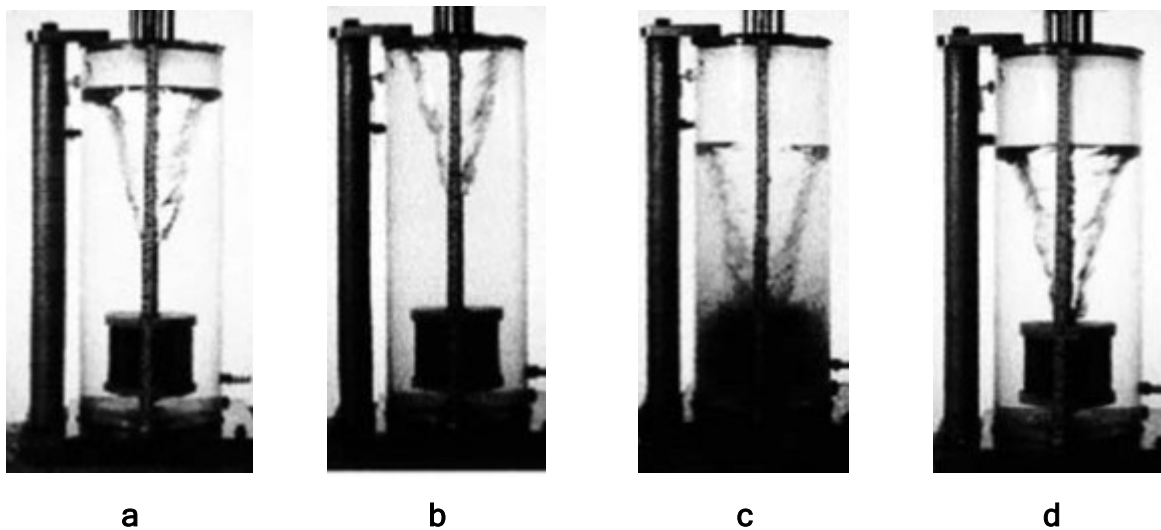


Abb. 4.6: Auftretende Strömungsschaubilder beim „Rotating Cage“ Messverfahren [138]

- a) Homogene Strömung
- b) Abdeckungsbeeinflusste Strömung; Strudel erreicht die obere Abdeckung
- c) Turbulente Strömung
- d) Seitenbeeinflusste Strömung; Strudel erreicht die Behälterwand

4.1.5 Düsenanordnung („Jet Impingement“)

Bei diesem Verfahren, welches sowohl von ASTM International (G170-06) [138] als auch von NACE International (5A195) [136] genormt ist, wird das korrosive Medium durch eine Düse auf die Probenoberfläche geschossen wodurch strömungstechnisch verschiedene Bereiche auf der zu prüfenden Metalloberfläche entstehen (Abb. 4.7).

In der NACE „Publication“ 5A195 wird der Versuch als „Unterwasser“-Versuch beschrieben, welcher somit zwar den Vorteil besitzt, dass elektrochemische Messmethoden angewendet werden können, aber dadurch wiederum nicht für Gasfeldbedingungen geeignet ist.

In der ASTM G170-06 [138] ist dieser Versuch nicht als „Unterwasser“-Versuch definiert und kann somit zum Prüfen unter Gasfeldbedingungen verwendet werden.

Dieses Verfahren wird seit Jahren an der Montanuniversität eingesetzt und weiterentwickelt. Die exakten Einflüsse sowie Vor- und Nachteile dieses Systems wurden von Feyerl [59] und Haberl [60] in deren Arbeiten ausführlich erörtert.

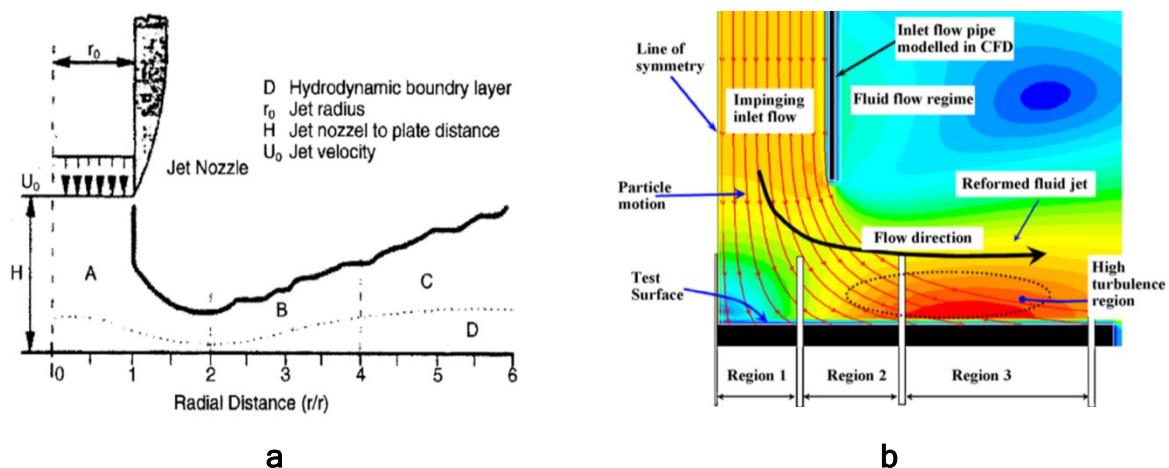


Abb. 4.7: Schematische (a) und simulierte Darstellung der unterschiedlichen Strömungsregionen bei der Düsenanordnung (A - laminar; B - stark turbulent, C - schwach turbulent) [138,145]

4.1.6 Kreislaufsystem („Flow Loop“)

Bei Kreislaufsystemen welche im englischen Sprachraum als „Flow Loops“ bezeichnet werden, wird das korrosive Medium bzw. ein Gemisch aus verschiedenen Medien durch eine Teststrecke, welche aus Rohren besteht, gepumpt. [136]

Es ist mit diesen Systemen bei geeigneter Bauweise möglich vom einphasigen, laminaren, quasistationären Flüssigkeitsstrom bis zum mehrphasigen, turbulenten Hochgeschwindigkeitsstrom alles zu testen. Diesbezüglich ist es für die Normungsinstitute auch sehr schwierig eine einheitliche Norm zu verabschieden. Die einzige Beschreibung eines solchen Versuches ist deshalb in der NACE „Publication“ 5A195 (Abb. 4.8) [136] zu finden. Aber auch diese Norm beschreibt nur einen Einphasenversuch als Beispiel und diesen nicht mit exakten Vorgaben. [136]

Trotz der hohen Kosten, die diese Systeme sowohl in der Anschaffung als auch im Betrieb verursachen, besitzen sie einen erheblichen praktischen Vorteil. Ist solch ein System erst implementiert, so können damit reale Feldbedingungen und alle möglichen Szenarien realitätsnah nachgestellt werden.

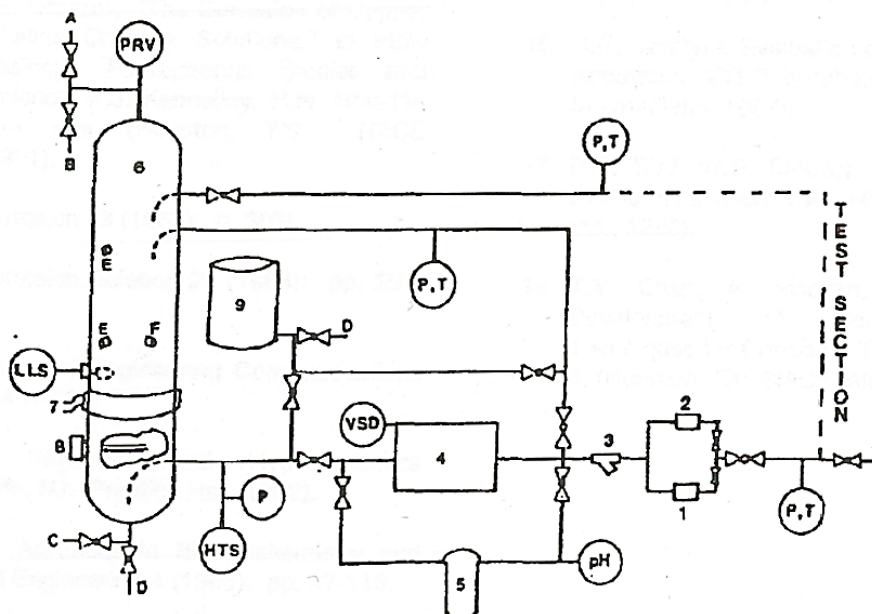


Abb. 4.8: Schematische Darstellung des „Flow Loop“ Systems aus der NACE „Publication“ 5A195 [136]

Dieser Vorteil wird auch von jenen beiden amerikanischen Forschungseinrichtungen genutzt, welche sich in den letzten Jahren am meisten mit strömungsinduzierter Korrosion in der Erdöl- und Erdgasindustrie beschäftigt haben. Das sind die „University of Tulsa“ und die „Ohio University“ deren „Flow Loop“- Schemen in den Abb. 4.9 und Abb. 4.10 wiedergegeben sind.

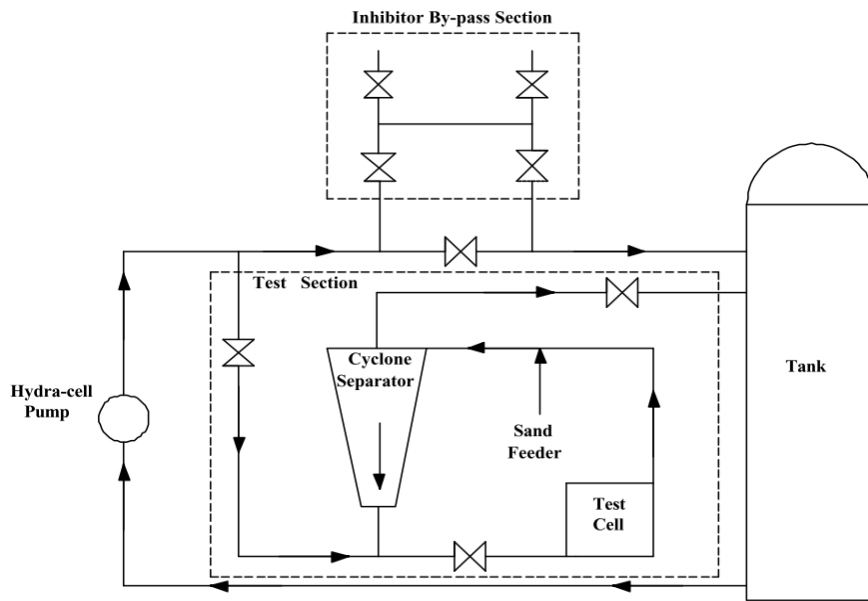


Abb. 4.9: Schematische Darstellung des „Flow Loop“ Systems der „University of Tulsa“ [146]

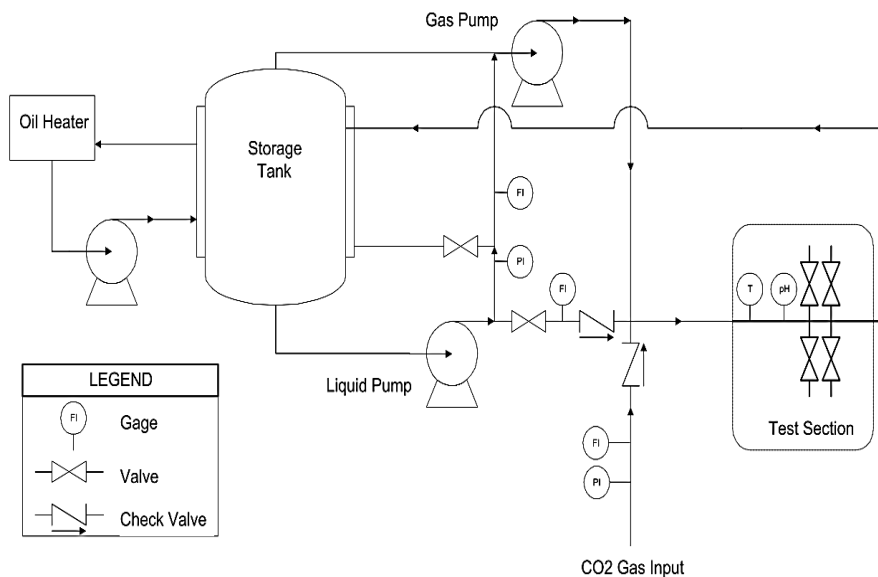


Abb. 4.10. Schematische Darstellung des „Flow Loop“ Systems der „Ohio University“ [29]

4.2 Evaluierung der Inhibitorschutzwirkung

Die beiden ASTM Normen G184-06 [139], G185-06 [140] und die NACE „Publication“ 1D182 [142] sind die einzigen Normen, welche eine Aussage darüber treffen wie die Schutzwirkung der Inhibitoren zu bestimmen ist. Die beiden ASTM-Normen verwenden hierfür die in der Gleichung 4.1 wiedergegebene Rechenvorschrift.

$$\% \text{ Inhibitoreffizienz} = \frac{[C.R]_{\text{ohne Inhibitor}} - [C.R]_{\text{Inhibitor}}}{[C.R]_{\text{ohne Inhibitor}}} \times 100 \quad (4.1)$$

C.R ... Korrosionsrate

Die NACE „Publication“ 1D182 [142] verwendet im Prinzip das gleiche Rechenmuster. Sie ersetzt einzig die Inhibitoreffizienz durch den Ausdruck Schutzwirkung und die Korrosionsrate durch den Massenverlust in [mg] (Glg. 4.2).

$$\% \text{ Schutzwirkung} = \frac{mg_{\text{ohne Inhibitor}} - mg_{\text{mit Inhibitor}}}{mg_{\text{ohne Inhibitor}}} \times 100 \quad (4.2)$$

mg ... Korrosionsrate in [mg]

Zur Ermittlung der Schutzwirkung muss somit jeder Test zu mindestens einmal ohne und einmal mit Inhibierung durchgeführt werden um eine Differenz in der Abtragsrate errechnen zu können.

Über die Genauigkeit der Korrosionsratenbestimmung und der Menge an Versuchen die nötig ist, um eine normkonforme Aussage bezüglich der Inhibitoreffizienz treffen zu können, ist in keiner ASTM Norm eine Angabe vorhanden. [138-140]. Einzig die NACE „Publication“ 1D182 [142] verlangt für den in ihr beschriebenen „Wheel Test“, dass die Abtragsraten auf 0,1 mg genau gemessen werden müssen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Werkstoffe und Inhibitoren

Die meisten in der Öl- und Gasförderung eingesetzten Kohlenstoffstähle sind laut API 5CT [147] spezifiziert. Die Bezeichnung der Stähle erfolgt hierbei durch einen Buchstaben mit einer nachstehenden Zahl. Die Buchstaben sind dabei historisch bedingt und ohne Bedeutung, die Zahl jedoch gibt die minimale Streckgrenze in [ksi] („kilopound per square inch“) wieder. Die Umrechnung von [ksi] in [MPa] ist in Glg. 5.1 wiedergegeben.

$$1\text{ksi} = 1000 * \frac{\text{lb} * \text{g}}{\text{in}^2} = \frac{0,453592 \text{ kg} * 9,80665 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{(0,0254 \text{ m})^2} * 1000 = 6,895 \text{ MPa} \quad (5.1)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Stähle weisen die in Tabelle 5.1 wiedergegebenen Festigkeitswerte auf und entsprechen somit den spezifizierten Güten J55 und L80.

Tabelle 5.1: Mechanische Festigkeiten der verwendeten Kohlenstoffstähle

Werkstoff	Streckgrenze R_e [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]
J55	406	648
L80	750	880
L80 _{normalisiert} - (L80 _N)	400	788

Aus Tabelle 5.2, in welcher die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Stahlgüten beschrieben sind, ist ersichtlich, dass beide Stahlgüten zu den niedriglegierten Kohlenstoffstählen gehören. Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung ist hauptsächlich bei den Elementen C, Mn, Cr und Mo zu finden.

Tabelle 5.2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten C-Stähle in Massen %

Werkstoff	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo
J55	0,31	0,20	1,36	0,014	0,013	0,05	0,41	0,01
L80	0,26	0,25	0,68	0,010	0,008	0,02	0,98	0,19

Um die Wirkung dieser Legierungselemente auf das strömungsinduzierte Korrosionsverhalten untersuchen zu können wurde die Güte L80 einer Normalisierungsglühung (L80_N) unterzogen. Diese Wärmebehandlung war notwendig damit der Legierungselementeeinfluss separat und ohne irgendwelche Änderung anderer Parameter untersucht werden konnte.

Durch diese Glühung konnte erstens die Streckgrenze, welche spezifiziert ist, auf das Niveau des J55 gesenkt werden (Tabelle 5.1), wodurch ein Einfluss auf das Korrosionsverhalten durch unterschiedliche mechanische Festigkeiten (Kap. 2.4.2) ausgeschlossen ist und zweitens mit diesem Glühvorgang das gleiche Gefüge wie beim J55 eingestellt (Abb. 5.1). Dies wiederum eliminierte den Einfluss der unterschiedlichen Mikrostruktur (Kap. 2.4.3) auf das Korrosionsverhalten.

Die Gefüge der verwendeten Stahlgüten sind in Abb. 5.1 in zwei Vergrößerungen wiedergegeben. Die Güte J55 und L80_N weisen ein normalisiertes ferritisch-perlitisches Gefüge auf. Dem gegenüber zeigt der metallographische Schliff des L80, ein Vergütungsgefüge aus angelassenem Martensit. Im Schliffbild des J55 ist zusätzlich noch eine Zeiligkeit erkennbar, welche durch den Herstellungsprozess bedingt ist.

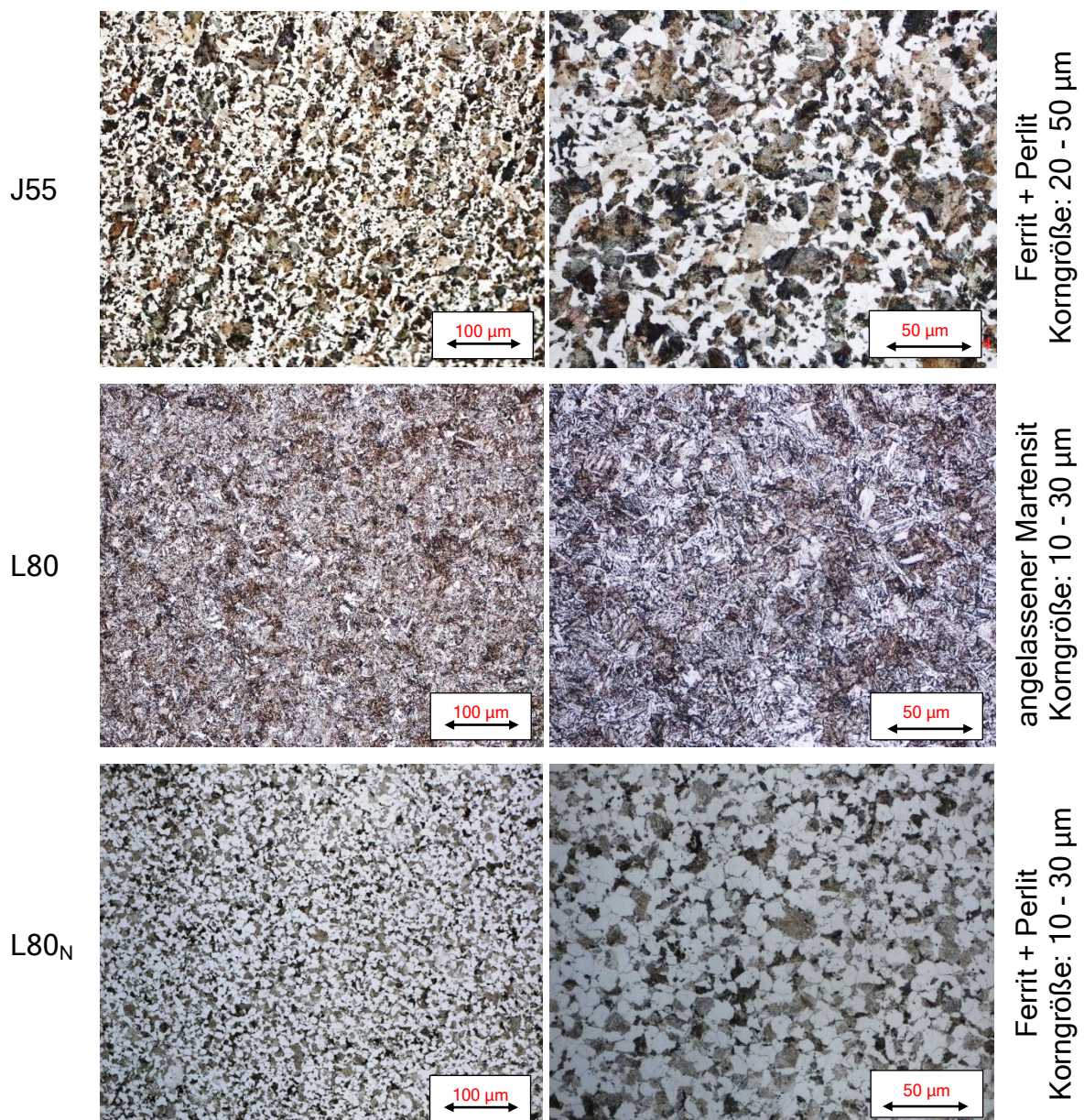


Abb. 5.1: Gefüge der verwendeten Stahlsorten in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen

Für die Probenherstellung (Kap. 5.2.2) wird ein Rohr mit einer Wandstärke von 30 mm oder ein äquivalentes Stabmaterial mit demselben Durchmesser benötigt. Jedoch ist weder ein Rohr mit dieser Wandstärke noch Stabmaterial mit diesem Durchmesser am Markt erhältlich, welches die API 5CT [147] Spezifikation für den J55 erfüllt. Deshalb wurde aus einem Rohrvormaterialbloom der voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG (Internmarke RN 32) ein J55-Stabmaterial freiformgeschmiedet. Dieser Schmiedeprozess ist für die oben erwähnte Zeiligkeit verantwortlich.

Auch bei der Stahlgüte L80 ist kein Rohr mit einer Wandstärke von 30 mm am Markt erhältlich, hier entspricht jedoch der handelsübliche Vergütungsstahl 25CrMo4V (1.7218) einem laut API 5CT [147] spezifiziertem L80 und konnte somit als Stabstahl bezogen werden.

In dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Inhibitoren untersucht. Alle vier Inhibitoren gehören zur Gruppe der organischen Inhibitoren und enthalten Amine beziehungsweise Imidazoline. Die chemischen Zusammensetzungen laut ihrer Sicherheitsdatenblätter [148-151] sind in den Tabelle 5.3 wiedergegeben.

Tabelle 5.3: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Korrosionsinhibitoren bezüglich ihrer Sicherheitsdatenblätter

Inhibitor	Inhalt	Anteil [%]
A [148]	Lösungsbenzol	30 - 60
	Isotridecylalkohol, ethoxyliertes, phosphatiertes Cocoaminsalz	30 - 60
	Naphathlin	< 1
B [149]	Lösungsbenzol	30 - 60
	Organischer Phosphatester neutralisiert mit Imidazolin	30 - 60
	Naphathlin	<1
C [150]	Imidazolin	10 - 30
	Essigsäure	5 - 10
	Thioglykolsäure	1 - 5
	Heyamethylendiamin	< 1
	Ethylenglycol	< 20
D [151]	2-(2 Ethoxyethoxy)ethanol	10 - 30
	2- Butoxyethanol	10 - 30
	Alkylamine	1 - 10
	Alkylierte Alkylamine	1 - 10
	Ethylenglycol	30 - 60
	Quarternäre Ammoniumverbindungen	1 - 10

Diese Inhibitoren unterscheiden sich nicht nur in Bezug auf ihre Zusammensetzung sondern auch bezüglich ihrer Löslichkeit (Tabelle 5.4). So sind Inhibitor A und B nicht in Wasser, sondern nur in Kohlenwasserstoffen lösbar. Inhibitor A kann jedoch in

Wasser emulgiert werden. Inhibitor C und D hingegen sind wasserlöslich, bezüglich ihrer Löslichkeit oder Emulgierbarkeit in Kohlenwasserstoffen wird jedoch in den Datenblättern keine Aussage getroffen.

Tabelle 5.4: pH-Werte und Löslichkeitsverhalten der untersuchten Inhibitoren laut deren Sicherheitsdatenblättern

Inhibitor	pH-Wert	Löslichkeit
A	6,5 -7,5 (2,5 % Lösung)	emulgierbar in Wasser; löslich in organischen Lösungsmitteln
B	6,0 - 7,5 (Toluol/IPA/Wasser; 10/10/1)	nicht wasserlöslich; löslich in organischen Lösungsmitteln
C	5,2 (10 % Lösung)	wasserlöslich
D	6,0 - 7,5 (5 % Lösung)	wasserlöslich

Tabelle 5.4 zeigt, dass die Dosierung in Konzentrationen bis zu 5 % keinen Einfluss auf den pH-Wert der Lösung hat. Der pH-Wert bleibt in der neutralen Region des Wassers. Einzig Inhibitor C dürfte den pH-Wert leicht absenken. Zu berücksichtigen hierbei ist jedoch, dass die angegebene Konzentration des Inhibitor C mindestens doppelt so hoch ist wie die aller anderen Inhibitoren

5.2 Versuchsaufbau und -durchführung

5.2.1 Düsenanordnung („Jet Impingement“)

In Abb. 5.2 ist der Versuchsaufbau des Erosionskorrosionsprüfstandes ErCo1, welcher nach dem Düsenprinzip funktioniert, schematisch dargestellt. Streng genommen ist dieser Versuchsaufbau eine Kombination aus einem Gaskreislauf- mit einem Flüssigkeitsdosiersystem.

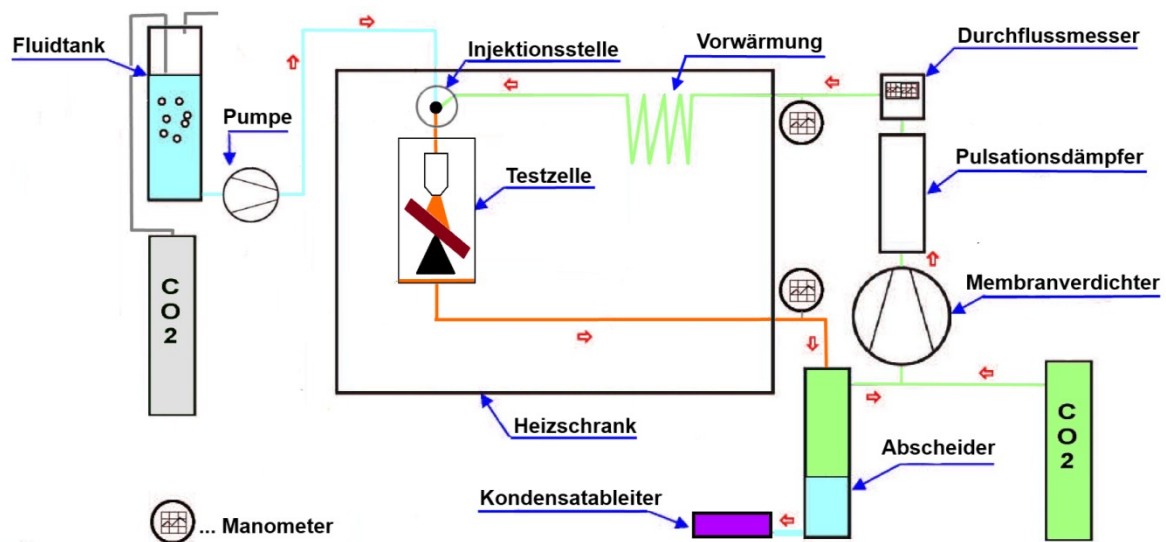


Abb. 5.2: Schematische Darstellung des Erosionsprüfstandes ErCo1 mit Düsenanordnung

Das CO_2 -Gas (grün in Abb. 5.2) wird mit Hilfe eines Metallmembranverdichters (SERA MV 1182, Serien-Nr.: 1223) im Kreis gepumpt. Kurz vor der Testzelle wird an der Injektionsstelle das korrosive, sauerstofffreie Fluid (türkis in Abb. 5.2), durch eine Feindosierpumpe (Prominent DLTA2508SST0000UA0000DE0) in den Gasstrom geleitet. Die Mixtur (orange in Abb. 5.2) aus Gas und Flüssigkeit strömt nachfolgend von oben in die Testzelle wo es durch eine Düse (Abb. 5.3) auf die gewünschte Geschwindigkeit beschleunigt wird. Nachdem die Mixtur durch die Düse beschleunigt wurde, trifft sie auf die Probenoberfläche und verursacht dadurch den strömungsinduzierten Korrosionsangriff. Nach dem Aufprall auf die Probenoberfläche fließt die Mixtur an der Unterseite aus der Testzelle und die Flüssigkeit wird in einem

Zyklonabscheider aus dem Gasstrom separiert. Das Gas fließt zurück in den Kreislauf und die Flüssigkeit wird über einen Kondensatableiter aus dem System ausgeschieden. Der Abscheidvorgang entfernt jedoch auch einen minimalen Anteil des Gases aus dem System, welches darum mit Hilfe einer voreingestellten Gasflasche nachgefördert wird (rechts unten in Abb. 5.2). Durch diese Nachförderung ist eine Versuchsdurchführung mit einer minimalen Druckschwankung ($< 0,5$ bar) möglich. Des Weiteren wird durch die kontinuierliche Förderung der Dosierpumpe sowie der Testzellenanordnung in einem Heizschrank mit inkludierter Gasvorwärmung ein Versuchsablauf unter quasistationären Bedingungen ermöglicht.

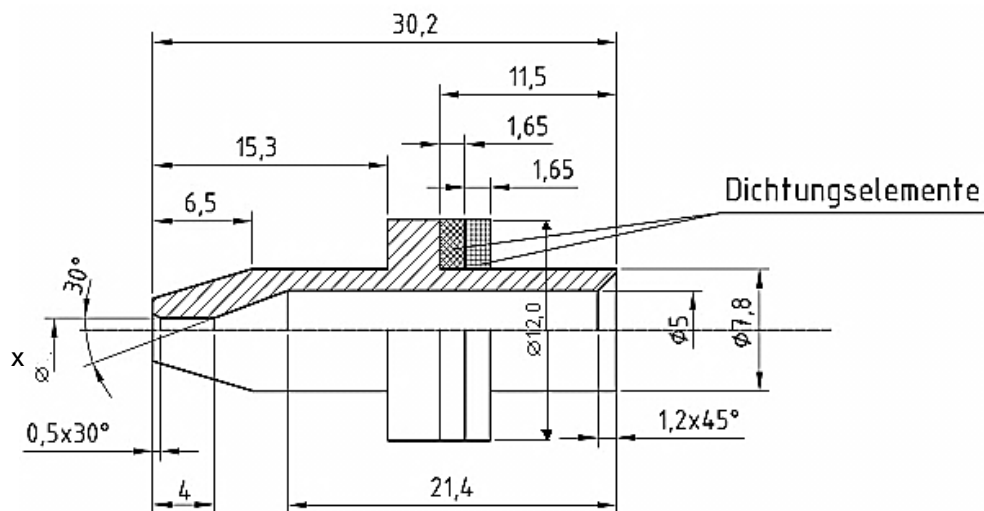


Abb. 5.3: Geometrie und Abmessungen der Strahldüse der Versuchsanlage ErCo1

Die Versuchsdurchführung wird im Folgenden erklärt, wobei die dazu nötigen Prozessparameter in Tabelle 5.5 wiedergegeben sind.

- **Füllung des Fluidtank**

Der in Abb. 5.4 a dargestellte Flüssigkeitstank wird mit dem korrosiven Fluid gefüllt und verschlossen.

- **Spülung des Fluids**

Dieser Vorgang ist notwendig um den gelösten Sauerstoff aus dem Fluid auszutreiben. Das Fluid wird solange gespült bis der Sauerstoffanteil unter 2 ppm liegt.

- **Dosierung des Inhibitors**

Werden Versuche mit Inhibitoren durchgeführt, so wird dieser in der gewünschten Konzentration dem sauerstofffreien Fluid zudosiert.

- **Düseneinbau**

Durch Einbau der geeigneten Düse wird die gewünschte Aufprallgeschwindigkeit eingestellt (Tabelle 5.6).

- **Probeneinbau**

Die Probenplättchen werden in den drehbar gelagerten Probenhalter in einer definierten Höhe eingebaut. Der Abstand zwischen Probenoberseite und Probenhalterunterseite ist mit 20 ± 2 mm vorgegeben (Abb. 5.4 c).

- **Einbau des Probenhalters**

Einfetten aller Dichtungen und Einbau des Probenhalters in die Prüfzelle im gewünschten Auftreffwinkel.

- **Aufheizen**

Heizschranktemperatur auf gewünschte Temperatur einstellen und aufheizen.

- **Sauerstoff austreiben**

System mit CO₂ fluten und anschließend auf 5 bar aufdrücken und mittels Lecksuchspray Prüfzelle (Abb. 5.4 b) auf Dichtheit überprüfen. Danach Druck wieder ablassen um die „Restluft“ aus dem System zu entfernen.

- **Versuchsdruck einstellen**

System auf 13 bar aufdrücken, anschließend Membranverdichter einschalten und Druck nachregeln, dass der Systemdruck auf der Druckseite des Membranverdichters 15 bar erreicht.

- **Dosierpumpe einschalten**

Flüssigkeit über Dreiwegeventil in separates Gefäß pumpen bis die Zuleitung gefüllt ist. Zweiwegeventil umschalten, sodass die Flüssigkeit zur Injektionsstelle gefördert wird.

- **Startpunkt und Systemüberprüfung**

Teststartzeit protokollieren und den „Test“-Knopf des Kondensatabscheiders betätigen um die Funktionalität zu überprüfen. Anschließend nochmals das System mittels Leckspray auf Dichtheit überprüfen.



a



b



c

Abb. 5.4: Darstellung ausgewählter Komponenten des Versuchsaufbaus ErCo1
a ... Dosierpumpe; b ... Prüfzelle; c ... Probenhalter

Tabelle 5.5: Versuchsbedingungen im Erosionskorrosionsprüfstand ErCo1

Parameter	Bedingung
Gas-Flüssigkeitsverhältnis [-]	~20 000
Gasströmung [Nm ³ /h]	0,25
Fluidströmung [l/h]	0,2
Auftreffgeschwindigkeit [m/s]	0,2; 10; 20; 30
Auftreffwinkel [°]	30; 60; 90
Druck [bar]	15
Temperatur [°C]	80
Zeit [h]	70

Tabelle 5.6: Verhältnis von Düsenöffnung zur Auftreffgeschwindigkeit bei der Versuchsanlage ErCo1 [60]

Düsenöffnung [mm]	Auftreffgeschwindigkeit [m/s]
1,5	30
2	20
3	10

Nach Ablauf der Versuchsdauer werden alle Aggregate abgeschaltet und der Druck über den Separator und den Pulsationsdämpfer abgelassen. Dadurch wird gewährleistet, dass die Flüssigkeit vollständig aus dem System entfernt wird. Nach der Druckablassung wird sofort die Prüfwelle geöffnet und das Probenplättchen mittels Ethanol gereinigt, getrocknet und in einen Exsikkator gegeben. Die Prüfwelle und der Probenhalter werden mit destilliertem Wasser gereinigt.

Nach Versuchen mit Inhibitoren wird die Anlage mit Hilfe von Isopropanol gereinigt. Hierzu wird in den Fluidtank eine 50 % Isopropanollösung gefüllt und anschließend durch das System gepumpt. Nach diesem Vorgang wird ein Versuch ohne Inhibitoren durchgeführt. Entsprechen diese Abtragsraten jenen von Versuchen, welche vor dem ersten Inhibitortest durchgeführt wurden, so gilt das System als vollständig gereinigt. Sind diese Abtragsraten zu gering, ist ein weiterer Reinigungsschritt notwendig.

5.2.2 Rohranordnung

Der Aufbau der Versuchsanlage (ErCo2) zur Prüfung von Rohrproben ist in Abb. 5.5 schematisch dargestellt. Diese Anlage ist ähnlich wie die Versuchsanlage ErCo1 aufgebaut und somit ebenfalls eine Kombination aus einem Gaskreislauf mit einem Flüssigkeitsdosiersystem.

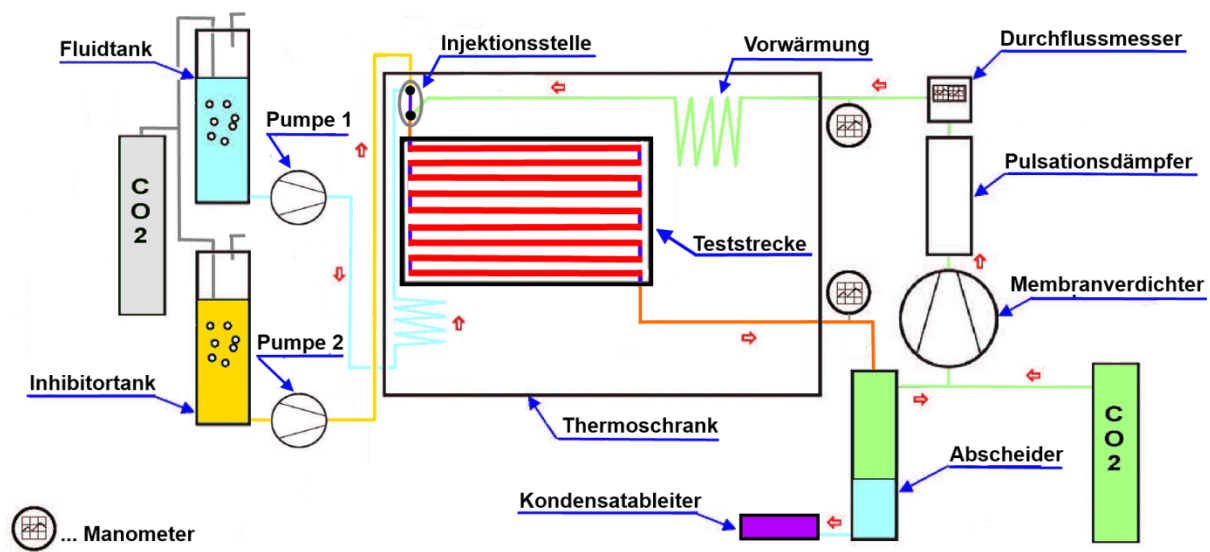


Abb. 5.5: Schematische Darstellung des Erosionsprüfstandes (ErCo2) mit Rohranordnung

Das CO₂-Gas (grün in Abb. 5.5) wird wie bei der Versuchsanlage ErCo1 mit Hilfe des Metallmembranverdichters (SERA MV 2332, Serien-Nr.: 1543), welcher hier jedoch das 40-fache Fördervolumen im Vergleich zur ErCo1 besitzt, im Kreis gepumpt. An der Injektionsstelle wird zuerst mit Hilfe der Dosierpumpe 2 (Prominent DLTA1612SST0000UA0000DEA) der Inhibitor (gelb in Abb. 5.5) in den korrosiven, sauerstofffreien Fluidstrom (türkis in Abb. 5.5), welcher durch die Dosierpumpe 1 (Prominent DLTA2508SST0000UA0000DEA) gefördert wird, gepumpt. Die Mischung aus diesen beiden Flüssigkeiten wird im nächsten Schritt in den Gasstrom dosiert. Das Gemisch (orange in Abb. 5.5) aus Gas, Flüssigkeit und Inhibitor strömt anschließend durch die Rohrstränge. Nach dem Durchfließen der Teststrecke strömt die Mischung in Zyklonabscheider und wird von diesen aus dem Gasstrom separiert. Das Gas fließt zurück in den Kreislauf und die Flüssigkeit wird über Kondensatableiter aus dem System ausgeschieden. Der Abscheidvorgang entfernt, wie auch bei der ErCo1, einen gewissen Anteil des Prüfgases aus dem System, welches darum nachgefördert werden muss. Dies erfolgt durch eine zusätzliche Gasflasche (rechts unten in Abb. 5.5). Durch diese Nachförderung ist die Versuchsdurchführung mit einer minimalen Druckschwankung (< 0,5 bar) möglich.

Wie bereits oben erwähnt, werden in der Versuchsanlage ErCo2 Rohrstränge verwendet. Diese Stränge bestehen aus vier Rohrsegmenten wovon zwei Stück als Proben verwendet werden. Ein Rohrstrang besteht aus drei unterschiedlichen

Rohrstücken (Abb. A - 2 bis Abb. A - 4) und wird wie in Abb. 5.6 dargestellt zusammengefügt. Die Rohrsegmente werden dabei so miteinander verbunden, dass das flussaufwärtsliegende Teilstück in das flussabwärtsliegende gesteckt wird (Abb. 5.7 a). Über diese Steckverbindung wird eine Überwurfverschraubung zur Abdichtung angebracht (Abb. 5.7 b).

Mit dieser Art der Steckverbindung in Kombination mit der Abdichtungsmethode und der in Kap. 5.4.1 beschriebenen Probenherstellung ist es möglich Turbulenzen in den Rohrübergangsbereichen zu vermeiden.

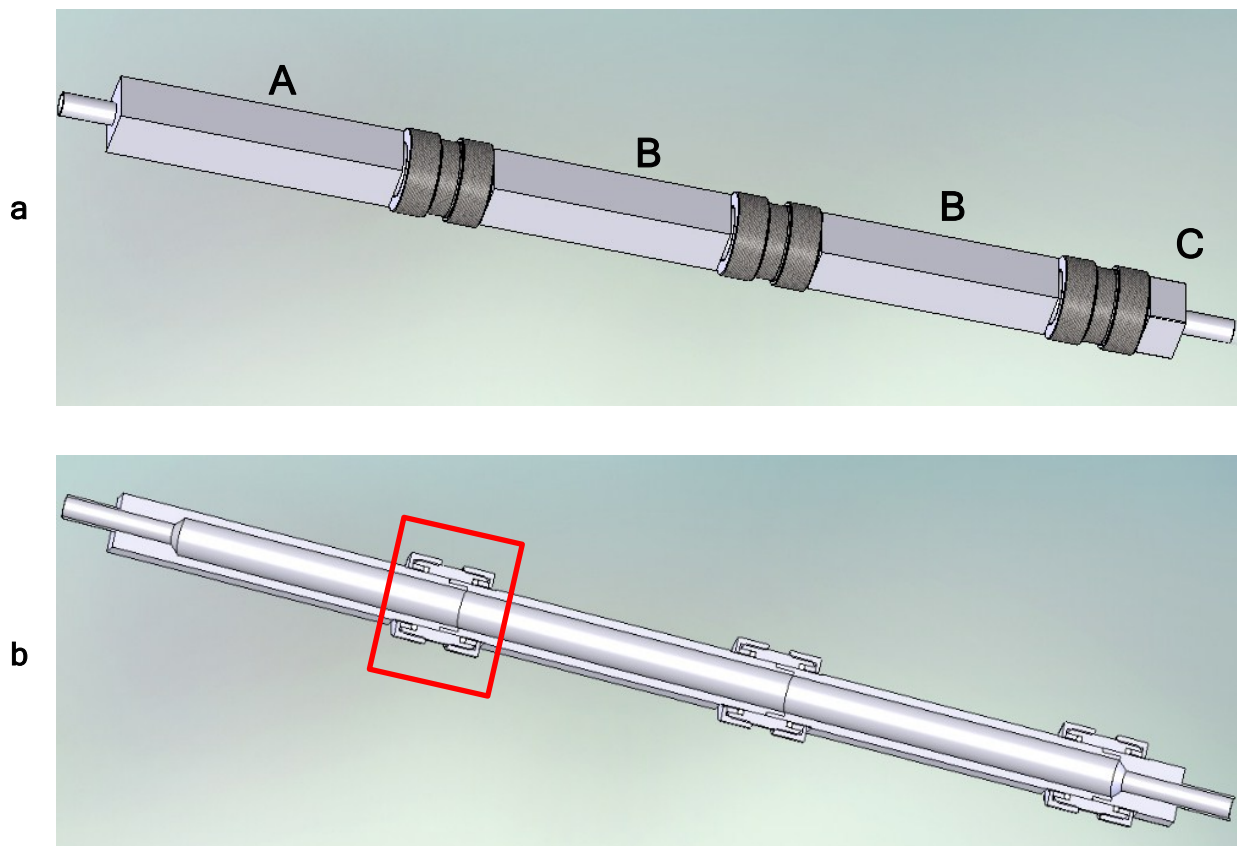


Abb. 5.6: Rohrprobenstrang der Versuchsanlage ErCo2 im Seitenriss (a) und in geschnittener Darstellung (b)

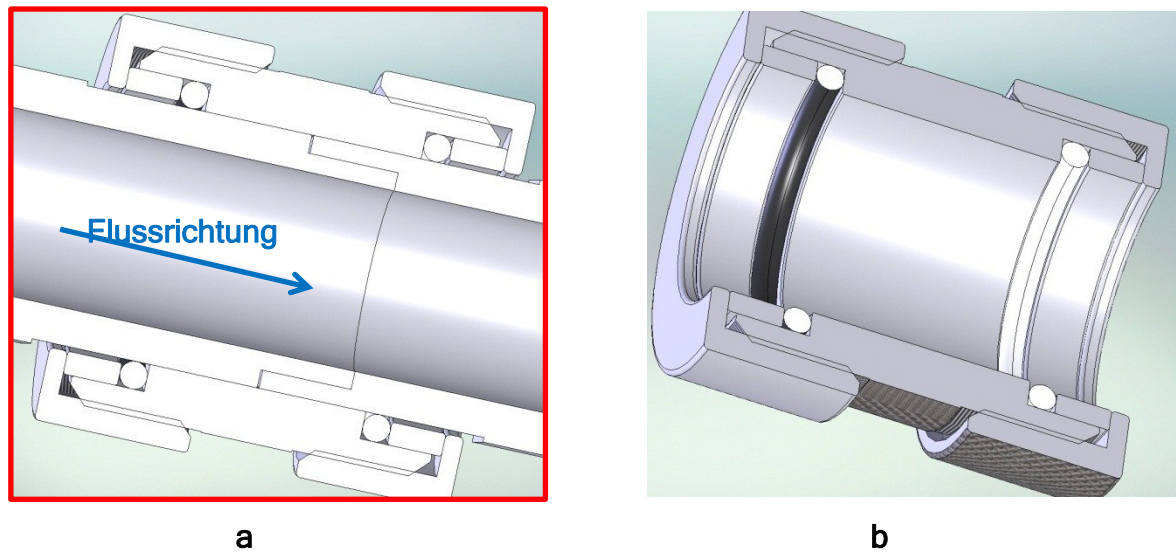


Abb. 5.7: Steckrichtung (a) und Überwurfverschraubung (b) der Rohrsegmentverbindung

Die Rohrproben, welche in diesem Versuch verbaut werden, sind mit drei unterschiedlichen Rohrinneindurchmessern ausgeführt. Diese Differenz der Innendurchmesser ermöglicht es, dass ohne Änderung der Verdichter- bzw. Pumpenförderleitungen unterschiedliche Strömungen geprüft werden können.

Als Innendurchmesser werden 10, 15 und 20 mm verwendet, welche die in Tabelle 5.7 angegebenen Gas- und Flüssigkeitgeschwindigkeiten und damit verbundenen Strömungsarten erzeugen. Die Strömungsschaubilder wurden mit Hilfe von polierten Plexiglasrohren, welche anstelle von Stahlproben in den Versuchsaufbau eingesetzt wurden, visualisiert und sind in Abb. 5.8 wiedergegeben.

Tabelle 5.7: Strömungsgeschwindigkeiten und Art der Strömung innerhalb der Rohrproben in Abhängigkeit des Innendurchmessers

Rohrinneindurchmesser	10 mm	15 mm	20 mm
Gasgeschwindigkeit („Superficial“) [m/s]	3	5	35
Fluidgeschwindigkeit („Superficial“) [m/s]	9	15	12
Strömungsschaubild	„wavy“	„wavy“	„annular“

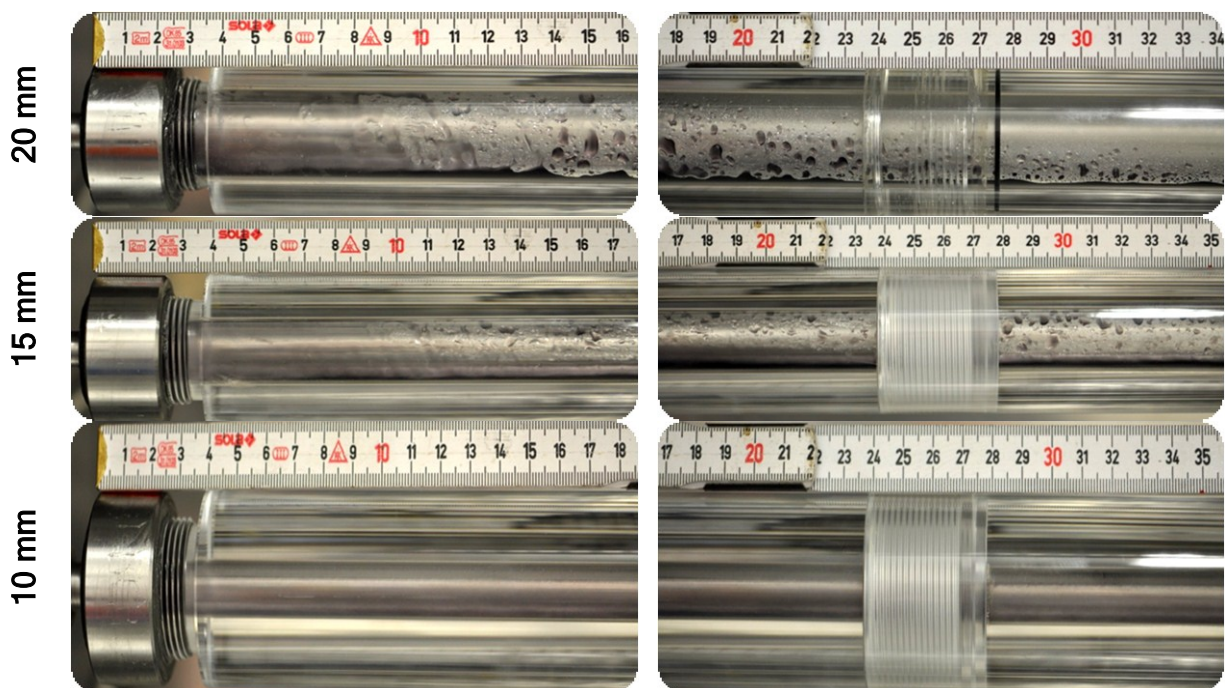


Abb. 5.8: Veranschaulichung der unterschiedlichen Strömungsschaubilder über die komplette Rohrlänge eines Stranges in Abhängigkeit des Innendurchmessers

Aus Abb. 5.8 ist weiters ersichtlich, dass alle drei Rohrdurchmesser am Rohrbeginn sogenannte Einlaufeffekte aufweisen. Diesbezüglich existiert in der Strömungslehre die Daumenregel, dass diese Effekte nach einer Länge von ca. zehnmal dem Durchmesser verschwunden sind. Aus diesem Grund wurden die ersten Rohrabschnitte (A in Abb. 5.6) niemals zur Abtragsratenbestimmung herangezogen. Ausgewertet wurden ausschließlich der zweite und dritte Rohrabschnitt eines Stranges (2 x B in Abb. 5.6). Das zweite Segment diente zur Abtragsratenbestimmung mittels 3D-Oberflächenprofilometer und Segment Drei zur gravimetrischen Abtragsbestimmung.

Alle Versuche der ErCo₂ wurden mit den in Tabelle 5.8 wiedergegebenen Parametern durchgeführt.

Die genaue Vorgangsweise dabei ist im Folgenden beschrieben:

Tabelle 5.8: Versuchsbedingungen im Erosionskorrosionsprüfstand ErCo2

Parameter	Bedingung
Gas-Flüssigkeitsverhältnis [-]	~ 20 000
Gasströmung [Nm ³ /h]	10
Fluidströmung [l/h]	10
Rohrinnendurchmesser [mm]	10; 15; 20
Druck [bar]	15
Temperatur [°C]	80
Zeit [h]	72

- **Flüssigkeitsvorbereitung**

Bei diesem ersten Schritt werden die beiden Flüssigkeitstanks (1 und 2 in Abb. 5.9) mit deionisiertem Wasser (H₂O) befüllt. Wenn Versuche mit NaCl durchgeführt werden, muss dieses in der richtigen Menge nach der Füllung zugegeben werden.

- **Inhibitorvorbereitung**

Dosierpumpe 2 ist mit der minimalen Fördermenge von 0,1 l/h begrenzt. Deshalb muss der Inhibitor im benötigtem Verhältnis in der gläsernen Laborflasche (IF in Abb. 5.9) mit H₂O verdünnt werden.

- **Spülung der Flüssigkeiten**

Nach der Vorbereitung der Flüssigkeiten müssen diese für 24 h mit CO₂ gespült werden. Dieser Vorgang darf nur verkürzt werden, wenn der Restsauerstoffgehalt überprüft wird und dieser unter 2 ppm liegt.

- **Probeneinbau**

Die Dichtflächen der Rohrstränge werden mit Laborfett eingestrichen und anschließend, wie bereits oben beschrieben, zusammengesteckt und an der richtigen Stelle im Probenhalter platziert.

Anschließend werden die Rohrstränge mit den Verbindungsrohren (VE in Abb. 5.10) verbunden. Hier ist darauf zu achten, dass die Gewinde der Verbindungsrohre ebenfalls mit Grafitfett eingefettet werden.

Die Überwurfverschraubungen werden im abschließenden Arbeitsschritt, wenn nötig mit Hilfe von Rohrzangen, fest verschlossen.

- **Dichtheitsprüfung**

Die komplette Anlage wird langsam mit dem Arbeitsdruck von 15 bar beaufschlagt. Nach Erreichen der 15 bar bei M1 (Abb. 5.11) wird die Prüfstrecke beim Bypass von der restlichen Anlage entkoppelt. Nachfolgend wird der Druck in der Prüfstrecke über das Manometer M3 (Abb. 5.10) für 15 Minuten überwacht, wobei es zu keinem Druckabfall kommen darf.

- **Anlagenvorbereitung - Gasströmung**

Die Anlage kann aufgrund des geöffneten Bypasses während der Dichtheitsprüfung hochgefahren werden. Hierzu müssen im Schaltschrank (Abb. 5.12 a) die Sicherungen in der folgenden Weise eingelegt werden:

- FI-Schalter
- Kühlung
- Gasmotor

Anschließend wird am Bedienpanel (Abb. 5.12 b) des Gasverdichters der Startknopf gedrückt und das Display umgeschaltet bis die Anzeige die Leistung in % angibt.

Nachfolgend wird die Leistung mit Hilfe des Potentiometers (Abb. 5.12 b) auf 95 % hochgefahren.

- **Anlagenvorbereitung - Fluidströmung**

Die Absperrventile der Flüssigkeitstanks (H₂O und Inhibitor) werden geöffnet und die Dosierpumpen (D1 und D2 in Abb. 5.9) werden eingeschaltet. Anschließend werden mit Hilfe der Entlüftungshähne (EH in Abb. 5.10) die Flüssigkeitsförderleitungen entlüftet. Ist dies erfolgt werden die Förderleitungen verschlossen, sodass die Dosierpumpen einen Überdruck aufbauen und die

Warnung „hoher Druck“ anzeigen. Ist dies erfolgt, werden die Pumpen gestoppt.

- **Überprüfen der Kondensatabscheider**

Bei jedem Kondensatabscheider wird kurz der „Test“-Knopf gedrückt um deren Funktionstüchtigkeit zu überprüfen.

- **Versuchsstarten**

Erster Schritt ist das Einschalten des Thermoschranks. Zweitens wird das Ventil vor M3 geschlossen und das Manometer abgeschraubt. Anschließend werden die Ventile der Flüssigkeitsförderleitungen geöffnet, die Pumpen eingeschaltet und somit die Flüssigkeit in die Prüfstrecke gepumpt. Unverzüglich nach diesem Schritt wird die Prüfstrecke beim Bypass wieder in das System eingekoppelt und der Bypass geschlossen. Letzter Punkt dieses Arbeitsschrittes ist die Protokollierung des Versuchsstartzeitpunktes.

- **Flüssigkeitsauffüllung**

Nach 24 h wird von Flüssigkeitstank 1 auf Flüssigkeitstank 2 bzw. umgekehrt umgeschaltet. Der leere Tank wird wieder gefüllt. Durch dieses System ist ein Endlosbetrieb möglich.

- **Abschalten der Anlage**

Dosierpumpen und Thermoschrank abschalten, sowie die Flüssigkeitsförderleitungen schließen. Nach weiteren fünf Minuten wird der Bypass geöffnet und die Teststrecke entkoppelt. Die Anlage läuft mit offenem Bypass noch für ca. 15 Minuten wobei in unregelmäßigen Abständen die Test-Knöpfe der Kondensatabscheider getätigt werden. Dies ist notwendig um die Restfeuchte aus der Versuchsanlage zu bekommen.

Während des „Trockenlaufens“ der Anlage wird der Druck aus der Prüfstrecke abgelassen und die Rohrsegmente schnellstmöglich ausgebaut und mit Ethanol gereinigt.

Nach dem „Trockenlaufen“ wird die Leistung des Gasmotors mit dem Potentiometer wieder zurückgenommen und anschließend durch Betätigen

der Stopptaste auf dem Bedienpanel abgeschaltet. Anschließend werden die Sicherungen in umgekehrter Reihe betätigt.

Nach Versuchen mit Inhibitoren wird die Anlage mit Hilfe von Isopropanol gereinigt. Hierzu wird das Inhibitorgefäß (IF in Abb. 5.9) mit einer 50 % Isopropanollösung gefüllt und anschließend durch das System gepumpt. Die Dosierleistung der Pumpe wird hierbei jedoch nicht beim Minimum von 0,1 l/h belassen sondern auf ca. 5 l/h hochgedreht. Durch diese Maßnahme kommt es zu einer reduzierten Reinigungszeit. Weiters wird bei diesem Reinigungsprozess keine zusätzliche Flüssigkeit aus den großen Tanks zudosiert.

Nach diesem Vorgang wird ein vollständiger Versuch ohne Inhibitoren durchgeführt, wobei jedoch das Inhibitorgefäß mit H₂O gefüllt ist und die Dosierpumpe D2 (Abb. 5.9) ebenfalls läuft. Dies ist notwendig, dass auch wieder das Isopropanol vollständig aus der Anlage entfernt wird.

Entsprechen die Abtragsraten dieses Reinigungsversuches jenen von Versuchen, welche vor dem ersten Inhibitortest durchgeführt wurden, so gilt das System als vollständig gereinigt. Sind diese Abtragsraten zu gering, ist ein weiterer Reinigungsschritt notwendig.



Abb. 5.9: Linke Teilansicht der ErCo₂ Versuchsanlage mit folgenden Anlagenkomponenten: Gasversorgung, Flüssigkeitsbehälter, Dosierpumpen und Wärmeschrank

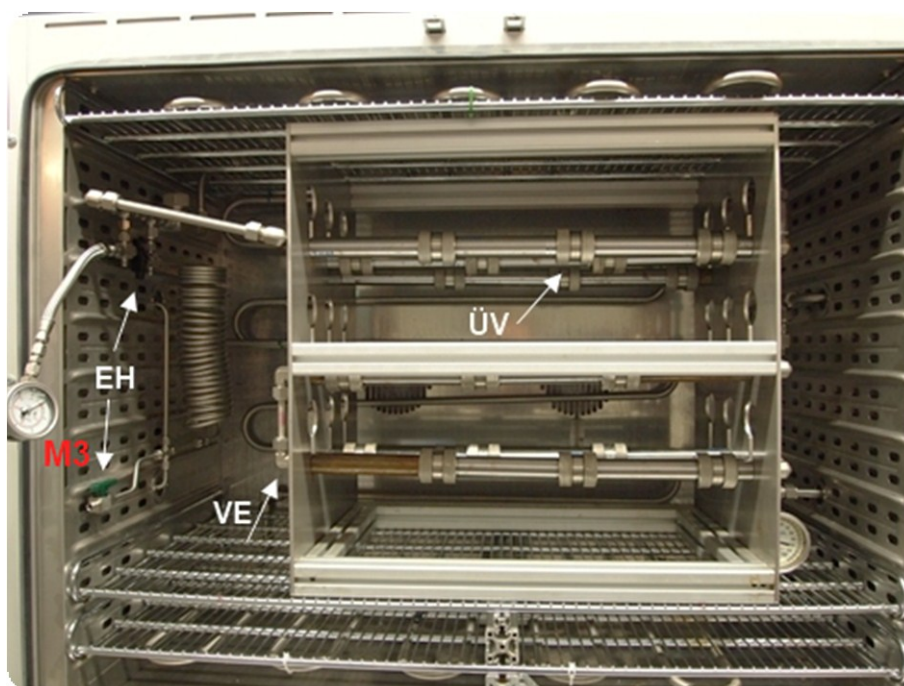
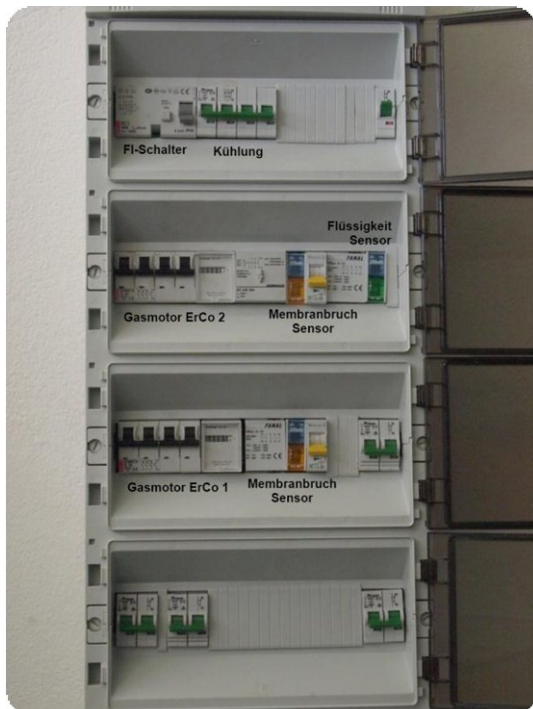


Abb. 5.10: Innenraum des Thermoschranks mit dem Probenhalter und den Versuchrohrsträngen (EH ... Entlüftungshähne; VE ... Verbindungselement; ÜV...Überwurfverschraubung)



Abb. 5.11: Rechte Teilansicht der ErCo₂ Versuchsanlage mit folgenden Anlagenkomponenten: Gasverdichter, Sicherungskasten, Kühlaggregat, Servicekran, (M1 ... druckseitiges Druckmanometer; M2 ... saugseitiges Druckmanometer)



a



b

Abb. 5.12: Detailansicht des Schaltschranks (a) und des Leistungsreglers (b) des Gasmembranverdichters

5.3 Weiterführende Untersuchungen

Mit Hilfe der oben angeführten Erosionskorrosionstests wird die Effizienz der Inhibitoren unter Strömungen untersucht. Es ist jedoch mit diesem Verfahren nicht möglich die Inhibitoren wie in Kap. 3.1 beschrieben einzuteilen. Deshalb wird als komplementäre Testmethode die Elektrochemie angewandt.

Es werden elektrochemische Untersuchungen laut ASTM G5-94 [152] für die Charakterisierung der Inhibitoren bezüglich ihrer elektrochemischen Wirkungsweise durchgeführt. Diese Messungen werden in einer Zelle mit drei Elektroden getätigt, wobei eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Bezugs elektrode Verwendung findet. Hierbei ist zu beachten, dass die Kalomelektrode ein Potential von 240 mV im Bezug zur Standardwasserstoffelektrode (SHE) besitzt (Abb. 5.13). Die Kalomelektrode, welche sich in einer gesättigten KCl-Lösung befindet, wird über eine Salzbrücke (Agar-Agar) elektrisch leitend mit der Prüflösung verbunden. Die Gegenelektrode ist ein Platinblech (65 x 10 x 0,5 mm) und wird vor jedem Versuch mit HCl gereinigt und für zwei Minuten bei ca. 900 °C rekristallisationsgeglüht.

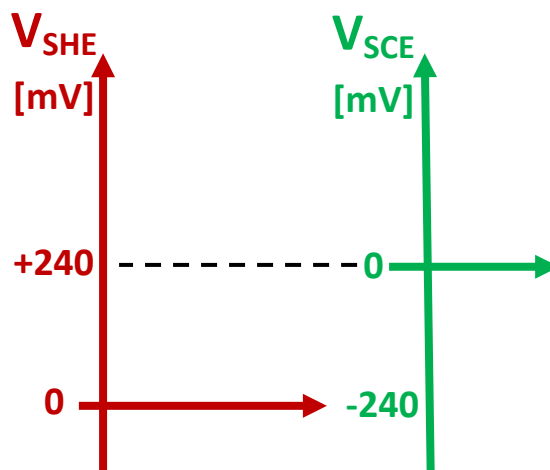


Abb. 5.13: Potentialverschiebung zwischen Standardwasserstoffelektrode und Standardkalomelektrode

Bei diesen Versuchen werden Stahlplättchen mit einer Größe von 30 x 15 x 4 mm verwendet, welche unmittelbar vor dem Versuch geschliffen wurden. Als Prüflösung für diese Versuche dient eine CO₂-gesättigte 0,1 % NaCl-Lösung. Die Versuche werden bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei die CO₂-Spülung während eines Versuchsablaufes aufrechterhalten wird und somit eine sauerstofffreie Atmosphäre gewährleistet ist. Die Stahlplättchen werden wie in Abb. 5.14 dargestellt, leitend in die Versuchslösung eingesetzt. Dabei wird darauf geachtet, dass der Kontaktpunkt, der Platinknopf im gläsernen Probenhalter, nicht mit der Lösung in Berührung kommt. Dies ist notwendig um eine galvanische Elementbildung zwischen dem edleren Platin und dem unedleren Stahl zu vermeiden. Der detaillierte Versuchsaufbau ist in Abb. 5.15 dargestellt. Vor Beginn jeder Messung wurde das Ruhepotential für 30 Minuten gemessen.

Bei Versuchen mit Inhibitoren wird zuerst die Lösung mit dem entsprechenden Inhibitor versehen und anschließend die Probe in die Lösung eingesetzt. Nach diesen Versuchen wird die komplette Versuchsanordnung mit Isopropanol gespült und anschließend zerlegt. Die Einzelteile werden weiters in einem finalen Schritt mit Azeton gereinigt.

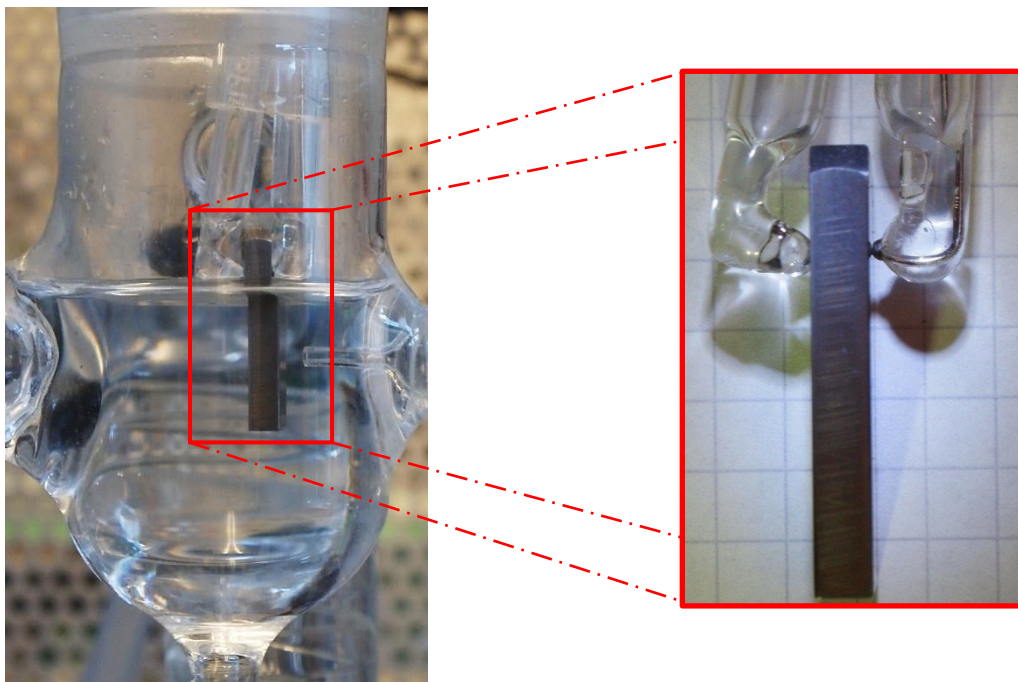


Abb. 5.14: Detailaufnahme des Probeneinsatzes in die Versuchslösung sowie der Probenkontaktierung durch den Platinknopf

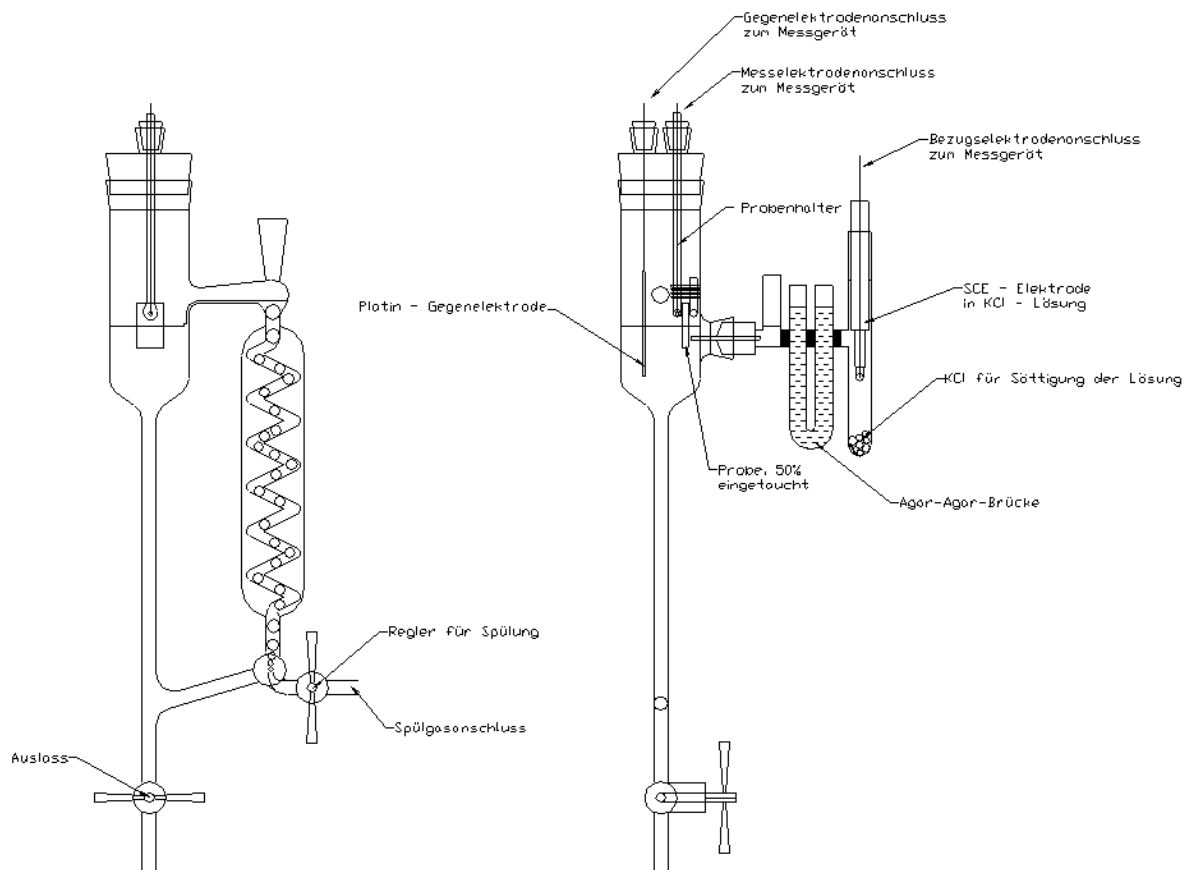


Abb. 5.15: Schematische Darstellung der elektrochemischen Versuchszelle [59,60]

Elektrochemische Versuche wurden sowohl unter statischen als auch unter dynamischen Bedingungen durchgeführt.

Für die Tests unter dynamischen Bedingungen wurde ein Versuchsaufbau mittels Rotationszylinderelektrode (Abb. 5.16) gewählt. Der Versuchsablauf ist im Prinzip derselbe wie bei dem oben beschriebenen statischen Versuch. Die Unterschiede liegen jedoch darin, dass der Probenkörper (Abb. 5.16 c), wie der Versuchsname bereits beschreibt, im Vergleich zum statischen Versuch ein Zylinder ist und der Probenkörper über einen rotationsfähigen Probenhalter mit dem Potentiostaten verbunden ist. Dadurch ist es möglich die Probe während des Messvorgangs um die eigene Achse zu rotieren.

Der Vorteil dieses Versuchsaufbaus ist, dass der rotierende Zylinder sehr gut mathematisch beschrieben ist und dadurch die tatsächliche Geschwindigkeit an der

Probenoberfläche so wie die Scherkräfte zwischen korrosivem Medium und Probenoberfläche exakt berechnet werden können (Tabelle 5.9).

Der Nachteil hingegen ist, dass keine Gasfeldbedingungen einstellbar sind und die Umdrehungsgeschwindigkeit in diesem Versuchsaufbau aufgrund der Strudelbildung mit 3000 U/min begrenzt ist. Diese 3000 U/min (Probenzylinder: Ø 20 x 16 mm) entsprechen einer Geschwindigkeit von 3 m/s und sind somit weit unter jenen der anderen beiden Versuchsaufbauten.

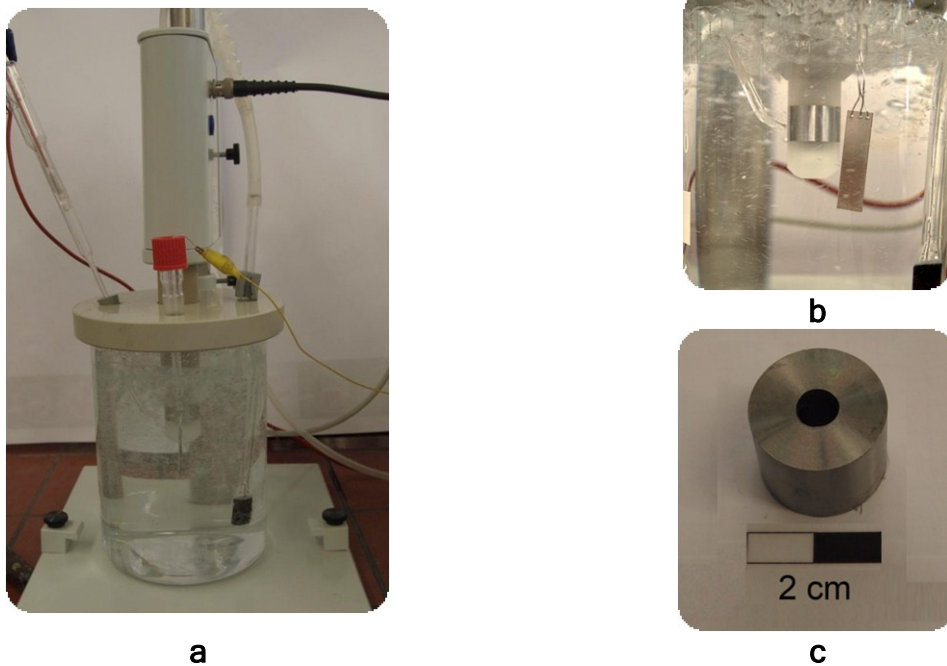


Abb. 5.16: Versuchsaufbau (a), Strömungsschaubild (b) und Probenkörper (c) des Rotationszylinderelektrodenversuchs

Tabelle 5.9: Formeln und Zeichenerklärung zur Berechnung der Umfangsgeschwindigkeit und Wandschubspannungen [138] bei der rotierenden Zylinderelektrode

$$v_{Umfang} = \frac{2r * \pi * n}{60} \quad (5.2)$$

$$\tau_{Wand} = 0,0791 * Re^{-0,3} * \rho * r^2 * \omega^2 \quad (5.3)$$

$$\omega = 2 * \pi * n \quad (5.4)$$

r	Zylinderradius
n	Umdrehungen pro Minute
Re	Reynoldszahl
ρ	Dichte

5.4 Probenauswertung

5.4.1 Probenvorbereitung

Für die Erosionskorrosionsanlage ErCo1 werden Probenplättchen mit den Abmessungen 20 x 15 x 5,2 mm verwendet. Diese werden aus einem Stabmaterial gefräst. Bei der Fertigung ist darauf zu achten, dass Grund- und Deckfläche (rote Fläche in Abb. 5.17) planparallel sind. Die Deckfläche wird nach dem Fräsen nass bis zu einer Körnung von 1000 geschliffen. Darauffolgend wird die Deckfläche mit einer 3 µm Paste poliert und anschließend mit Ethanol gereinigt. Nach der Reinigung wird auf der polierten Deckfläche an einer Kante nahe zur Stirnfläche ein ca. 3 mm breiter Lackstreifen, welcher in weiterer Folge als Referenzfläche dient, aufgebracht (blauer Streifen in Abb. 5.17). Abschließend wird die Probe in einem Thermoschrank bei 105 °C für 24 h zur Lackaushärtung ausgelagert.

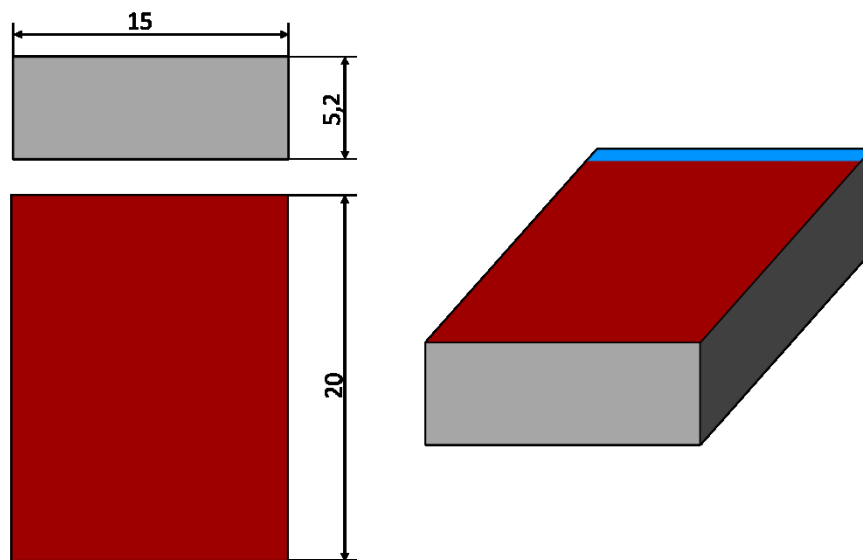


Abb. 5.17: Graphische Darstellung der ErCO1-Probengeometrie

Die Rohrstücke für den Versuchsaufbau ErCo2 werden aus Rund- oder Stabstangen mit einem Außendurchmesser bzw. Seitenlänge von 30 mm gefertigt. Hierzu werden zuerst die Anschluss- und Übergangsbereiche gedreht und anschließend die Innendurchmesser von beiden Seiten vorgebohrt. Nach dem Vorbohren wird der

Innendurchmesser auf 0,2 mm kleiner, als das zu erreichende Maß, aufgebohrt. Abschließend wird die Bohrung mit einer Reibahle auf den exakten Durchmesser aufgeweitet.

Die Werkstattzeichnungen für die exakte Probenfertigung sind im Anhang enthalten.

Nachdem für einen vollen Versuch bis zu 28 Rohrsegmente in die Versuchsanordnung eingebaut werden, müssen diese deutlich gekennzeichnet sein. Aus diesem Grund wurde jedes Rohrsegment wie in Abb. 5.18 dargestellt mit einer eigenen Prüfnummer versehen. Die verwendete Prüfnummer setzt sich aus den in Glg. 5.5 wiedergegebenen Versuchsparametern zusammen.

$$\text{Prüfnummer} = Mn / xP \quad (5.5)$$

M... Material bzw. Versuchsserie ($L \triangleq L80$; $N \triangleq L80_N$; $J \triangleq J55$)

n... Fortlaufende Nummer der Versuchsserie

x... Position des Rohrstrangs im Versuch

P... Rohrposition im Strang

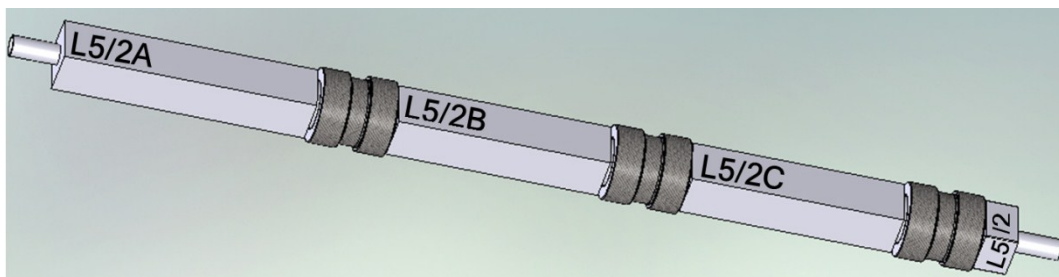


Abb. 5.18: Beschriftung der Rohrproben für einen Versuch anhand eines Beispiels (L80; 5. Versuch, 2. Strang; A,B und C ... Position im Strang)

Nach der Beschriftung werden alle Rohrabschnitte für 15 Minuten in einem Ethanolbad ultraschallgereinigt und anschließend 30 min zur Trocknung bei 105 °C unter

15 ° Neigung in einen Wärmeschrank gelegt. Die Neigung diente dazu, dass etwaige Flüssigkeitsrückstände aus dem Inneren der Rohre rasch abfließen können.

Nach der Trocknung, werden die Rohrabschnitte B und C auf 0,01 g genau gewogen und das jeweilige Gewicht im Probenbegleitschein (siehe Anhang) protokolliert.

5.4.2 Ermittlung der Abtragsrate

Die Abtragsrate wird mit den zwei unterschiedlichen Auswertemethoden, Profilometrie und Gravimetrie, ermittelt.

Bei der Profilometrie wird ein 3D - Oberflächenmessgerät der Firma Alicona Imaging GmbH[®] eingesetzt (Abb. 5.19). Das Messprinzip dieses Verfahren ist, dass Objektive mit einer sehr geringen Tiefenschärfe eingesetzt werden. Dies bewirkt, dass nur Oberflächenbereiche bzw. Punkte in einem bestimmten Abstand zum Objektiv von der Messoptik als scharf detektiert werden. In weiterer Folge wird der Abstand zwischen Probenoberfläche und Objektiv kontinuierlich computergesteuert verändert. Die Software im Messcomputer erkennt dabei jeweils die scharfen Bereiche und ermittelt mit Hilfe dieser Bildinformation und dem mitprotokollierten Objektabstand ein Oberflächenprofil der Probe.

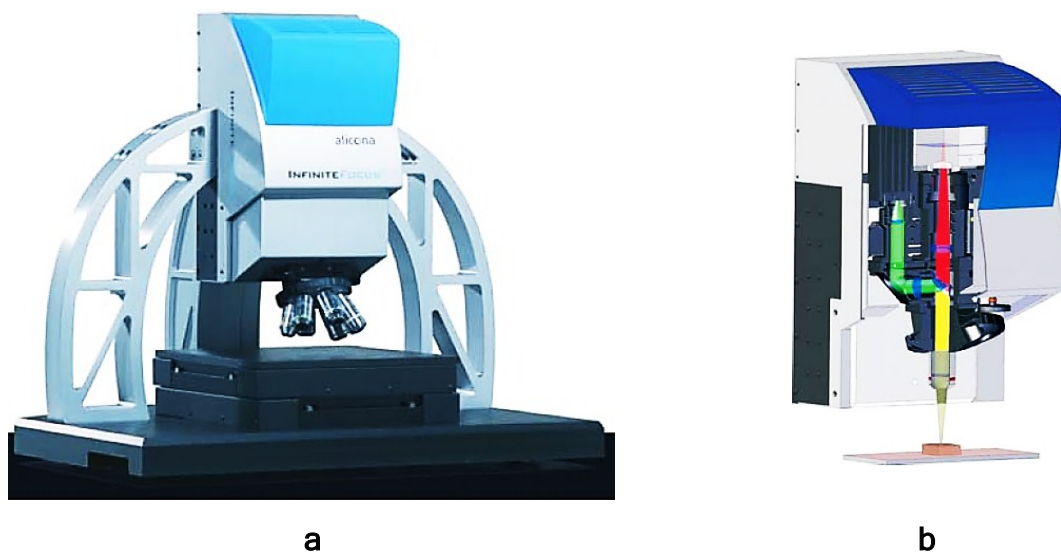


Abb. 5.19: Infinite Focus System IFM G4 der Firma Alicona Imaging GmbH[®] im Überblick (a) und das Fokusvariationssystem im Detail (b) [153]

Der Materialabtrag wird so ermittelt, dass im ersten Schritt ein von der Referenzebene (blauer Rand in Abb. 5.20 a) ausgehender Profilverlauf durch den tiefsten Punkt des Erosionskorrosionsangriffs (Abb. 5.20 b) gelegt wird und dadurch die maximale Angriffstiefe (Abb. 5.20 c) quantitativ angezeigt werden kann. Diese gemessene Angriffstiefe entstand während des Versuches, deshalb wird im zweiten

Schritt die gemessene Angriffstiefe auf die gebräuchliche Angabe der Korrosionsrate in [mm/a] umgerechnet (Glg. 5.6).

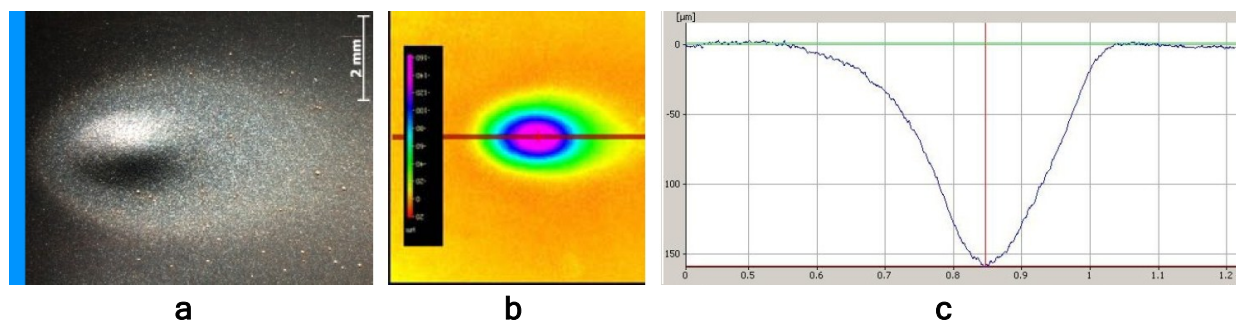


Abb. 5.20: Oberflächenprofilauswertung mittels Infinite Focus System IFM G4 der Firma Alicona Imaging GmbH® [154]

$$\text{Abtragsrate} \left[\frac{\text{mm}}{\text{a}} \right] = \frac{\text{max. Abtragstiefe}_{\text{Versuchsende}} [\text{mm}]}{\text{Versuchsdauer} [\text{h}]} * 8760 [\text{h}] \quad (5.6)$$

Bei der Gravimetrie werden die Proben in Summe dreimal auf 0,01g genau gewogen. Das erste Mal vor dem Versuchseinbau, das zweite Mal nach dem Versuchsausbau und das dritte und letzte Mal nach der Beizung. Aus diesen Gewichtsangaben wird nach der letzten Wägung unter der Annahme eines gleichmäßigen Abtrags die Abtragsrate in [g/(m²h)] wie in Glg. 5.7 angegeben, errechnet. Für Eisenwerkstoffe darf die in Glg. 5.8 angeführte Beziehung verwendet werden [56] wodurch eine einfache Umrechnung der Abtragsrate in [mm/a] ermöglicht wird.

$$\text{Abtragsrate} \left[\frac{\text{mm}}{\text{a}} \right] \triangleq \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2\text{h}} \right] = \frac{(\text{Gewicht}_{\text{Versuchsstart}} - \text{Gewicht}_{\text{nach Beizung}}) [\text{g}]}{\text{Probenoberfläche} [\text{m}^2] * \text{Versuchsdauer} [\text{h}]} \quad (5.7)$$

$$1 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \triangleq 1 \left[\frac{\text{mm}}{\text{a}} \right] \quad (5.8)$$

Die Beizung wird bei allen Proben nach der zweiten Wägung wie im Folgenden beschrieben durchgeführt. Die Proben werden für 30 Minuten in das Beizbad (Tabelle 5.10) eingelegt und ultraschallgereinigt. Nach diesem Prozessschritt werden die Proben kurz in destilliertem Wasser geschwenkt, um die Proben von den Beizrückständen zu befreien. Danach werden die Proben für 15 Minuten in einem Ethanolbad ultraschallgereinigt, um eventuelle Korrosionsrückstände zu entfernen.

Anschließend an diese Reinigung werden die Proben, wie bereits im Kapitel (Kap. 5.4.1) zuvor beschrieben, für 30 Minuten im Thermoschrank getrocknet.

Tabelle 5.10: Zusammensetzung der verwendeten Beize

Bestandteil	Anteil [ml]
HCl 37 %	330
H ₂ O	665
Dr. Vogels Sparbeize [155]	5

5.4.3 Mikroskopische Untersuchungen

Nach dem Versuch wurden die Probenoberflächen mit Hilfe eines Stereomikroskops hinsichtlich der Art und des Ausmaßes der hervorgerufenen Schädigung untersucht.

Von ausgewählten Proben werden des Weiteren metallographische Schliffe angefertigt, welche darauffolgend mittels Auflichtmikroskop untersucht werden. Bei Bedarf werden diese Schliffe mit Nital geätzt um die Mikrostruktur des Gefüges der untersuchten Proben sichtbar zu machen.

6 Ergebnisse

6.1 Versuchsp Parameter für die Inhibitorprüfungen

6.1.1 Festlegung der Versuchsp Parameter für die Düsenanordnung

6.1.1.1 Auswahl des Auftreffwinkels

Aus der Literatur [59,60] ist bekannt, dass der Auftreffwinkel der erosiven Partikel einen großen Einfluss auf die Abtragsraten hat. Aus diesem Grund wurden Versuche mit der Stahlsorte J55 und der Auftreffgeschwindigkeit von 20 m/s bei drei unterschiedlichen Auftreffwinkeln 30, 60 und 90 ° durchgeführt.

Die beiden oben beschriebenen Auswerteverfahren zeigen für diese Versuche unterschiedliche Ergebnisse. Die Auswertung mittels Gravimetrie (Abb. 6.1) ergab, dass ein Auftreffwinkel von 60 ° den größten Abtrag erzeugt. Dieser Aussage widerspricht jedoch der 3D-Oberflächenprofilometrie (Abb. 6.2), welche als den günstigsten Aufprallwinkel 60 ° detektiert. Diese Auswertung zeigt weiters, dass bei Berücksichtigung der Streubalken keine Unterscheidung bezüglich der Angriffstiefe zwischen einem Auftreffwinkel von 30 und 90 ° möglich ist.

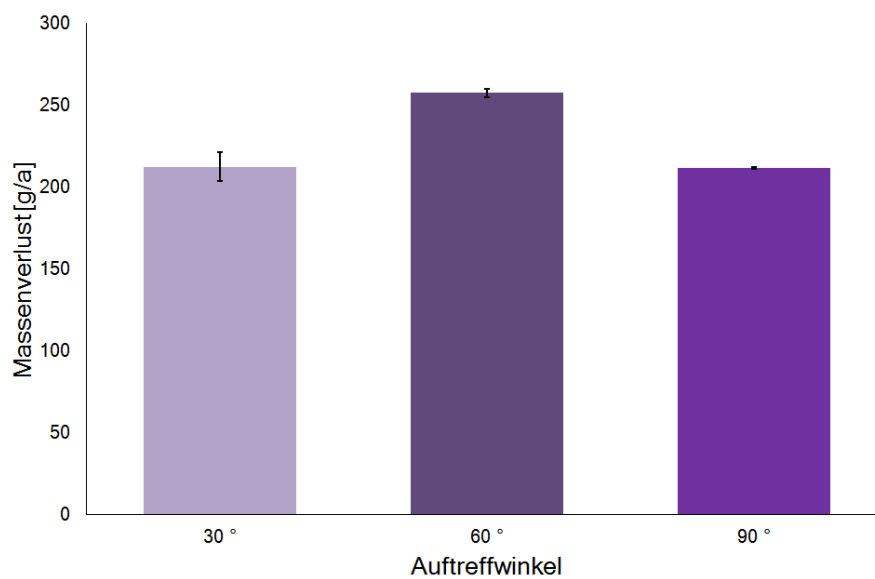


Abb. 6.1: Massenverlust in Abhängigkeit des Auftreffwinkels (J55; $v = 20 \text{ m/s}$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

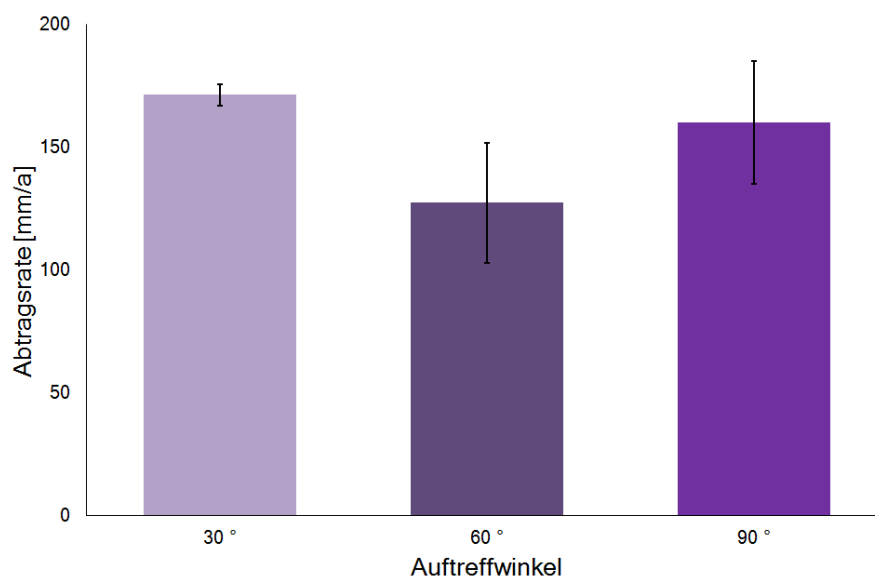


Abb. 6.2: Angriffstiefe in Abhängigkeit des Auftreffwinkels (J55; $v = 20 \text{ m/s}$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Die Stereomikroskopie sowie die Falschfarbendarstellung der 3D-Oberflächenprofilometrie (Abb. 6.3) veranschaulichen, dass bei einem Angriffswinkel von 60 ° ein größtenteils gleichmäßiger Angriff erfolgt und dies somit für den höheren Massenverlust bei der Gravimetrie (Abb. 6.1) im Vergleich mit der 3D-Oberflächenprofilometrie (Abb. 6.2) verantwortlich ist. Ein Angriff, welcher sich

nicht parallel sondern senkrecht zur Probenoberfläche ausbreitet, ist nur mittels Profilometrie detektierbar und führt in der Praxis, im Vergleich zu einem gleichmäßigen Flächenangriff, zum schnelleren Versagen des Förderrohres. Aus diesem Grund wurden alle Abtragsraten der weiteren ErCo1 Versuche mit Hilfe der 3D-Oberflächenprofilometrie ermittelt.

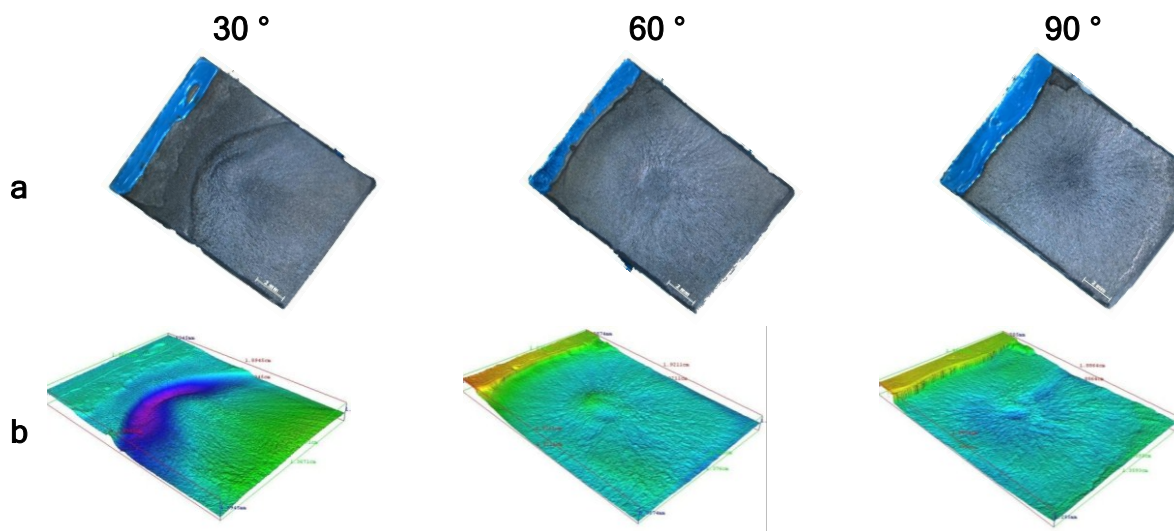


Abb. 6.3: Stereomikroskopische Aufnahmen und 3D-Falschfarben Oberflächenprofile (b) der verwendeten J55 Proben nach Versuchen in der Düsenstrahlanordnung bei unterschiedlichen Auftreffwinkeln

Ebenfalls wurden alle weiteren ErCo1-Versuche mit einem Auftreffwinkel von 30 ° durchgeführt. Diese Entscheidung beruht auf der Tatsache, dass auf Grund der Streuung keine messbaren Unterschiede zwischen den Angriffstiefen der beiden Auftreffwinkeln 30 und 90 ° existieren, aber 30 ° am ehesten einer praxisnahen Rohrströmung entsprechen.

6.1.2 Festlegung der Versuchsp Parameter für die Rohranordnung

Alle nachfolgend angeführten Abtragsraten der Rohrversuche wurden gravimetrisch bestimmt, da eine 3D-oberflächenprofilometrische Auswertung nicht möglich war. Die Oberfläche der Rohrproben kann zwar wie in Abb. 6.4 ersichtlich mittels 3D-Mikroskop aufgenommen werden, es ist allerdings nicht möglich eine Abtragsrate zu ermitteln, da es für diese notwendig wäre, dass eine Referenzfläche vorhanden ist. Eine solche Fläche kann innerhalb eines Rohres jedoch nicht bestimmt werden und somit können diese Rohrproben nur gravimetrisch ausgewertet werden.

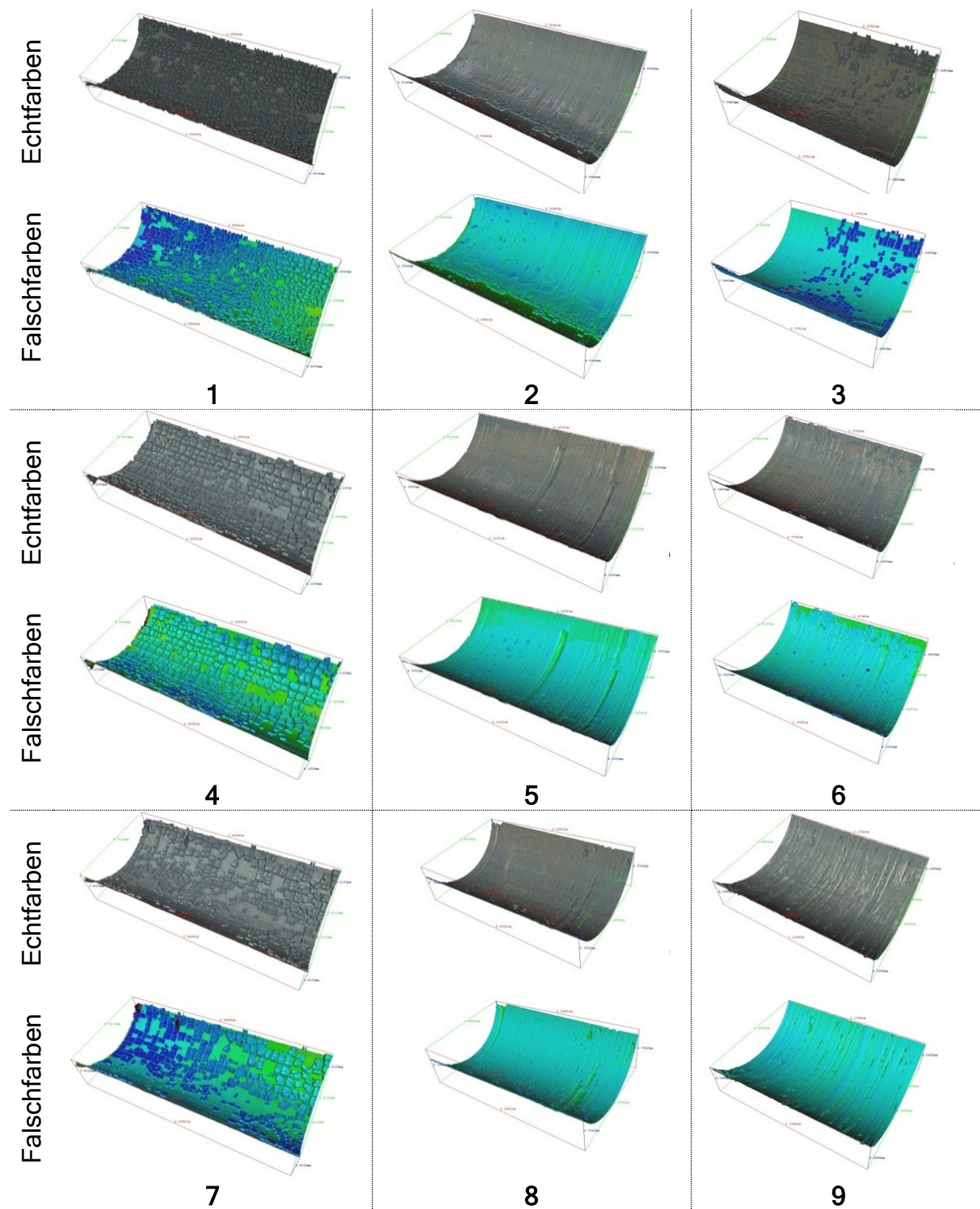


Abb. 6.4: 3D-Oberflächenprofilaufnahmen der Rohrproben 1-9 eines Versuchs mit Rohrströmung nach dem Versuchsausbau mit vorhandener Korrosionsdeckschicht in Echtfarben- und Falschfarbendarstellung.

6.1.2.1 Auswahl der korrosiven Flüssigkeit

Wie in der Literatur beschrieben (Abb. 2.12) wird der maximale korrosive Materialabtrag bei C-Stählen bei einer NaCl-Konzentration von ca. 3 % erreicht. Diese Daten wurden bis jetzt aber nur für O₂-gespülte Lösungen veröffentlicht. Aus diesem Grund wurden Auslagerungsversuche in einer CO₂-gespülten Lösung durchgeführt. Die dabei erzielten Abtragsraten sind in Abb. 6.5 wiedergegeben.

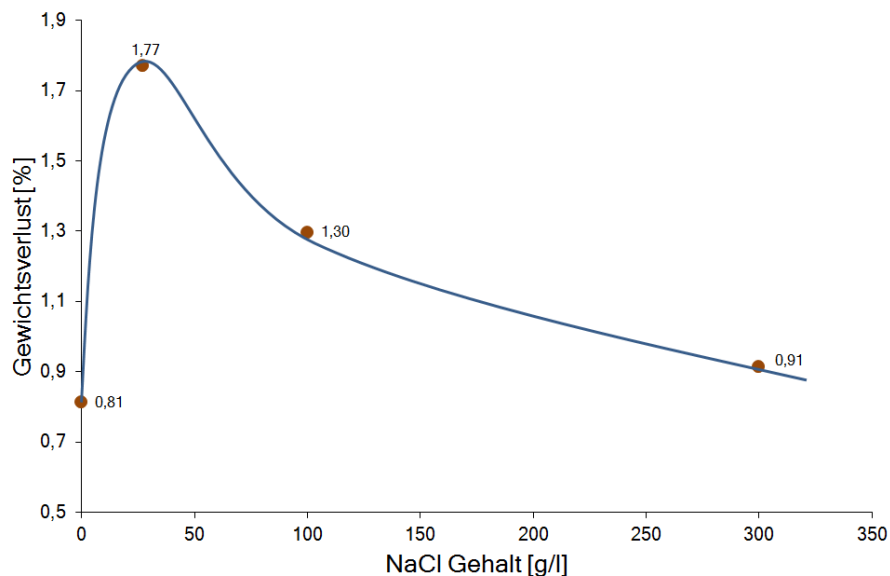


Abb. 6.5: Einfluss des NaCl-Gehalts auf die korrosive Abtragsrate einer CO₂-gespülten Lösung (J55; p = 1 bar; T = 80 °C; t = 96 h)

Der maximale Gewichtsverlust liegt bei ca. 30 g/l NaCl und ist somit, wie bei den in der Literatur beschriebenen O₂-gespülten Lösungen, bei einer NaCl-Konzentration von 3 % zu finden.

Nachdem diese Versuche, die in der Literatur beschriebene erhöhte Aggressivität der NaCl-Lösung auch für CO₂-gesättigte Lösungen bestätigten, wurden im nächsten Schritt Vergleichsversuche zwischen reinem H₂O und einer 2,7 % NaCl-Lösung durchgeführt um festzustellen, ob auch unter dynamischen Bedingungen die NaCl-Lösung einen erhöhten Abtrag verursacht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 6.6 graphisch dargestellt.

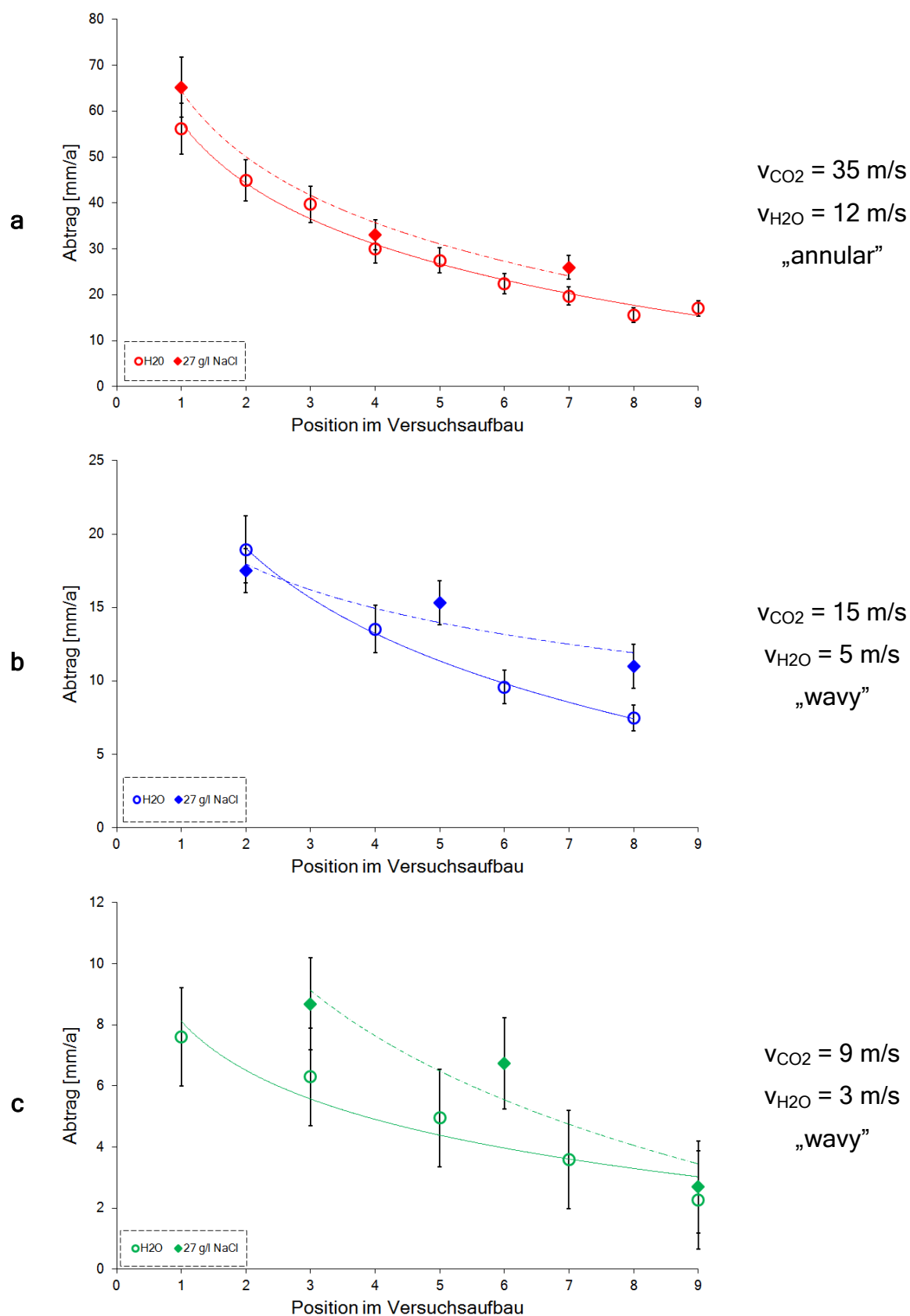


Abb. 6.6: Einfluss des NaCl-Gehalts auf die Korrosionsrate bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten (J55; p = 15 bar; T = 80 °C; t = 72 h)

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass bei allen drei getesteten Strömungsbedingungen (Abb. 6.6 a, b und c) die Abtragsrate bei jenen Versuchen, welche mit der NaCl-Lösung durchgeführt wurden, höher sind als bei Versuchen mit reinem H₂O. Die Ausnahme hiervon bildet lediglich ein Messwert beim mittleren Geschwindigkeitsprofil (Abb. 6.6 b). Dieser kann jedoch auf die Versuchsstreuung zurückgeführt werden.

Berücksichtigt man allgemein die Streuung der Versuche, welche $\pm 10\%$ beträgt, so kann lediglich die Tendenz zu geringfügig erhöhten Abtragsrate bei Verwendung einer NaCl-Lösung abgeleitet werden.

Aufgrund dieser wenig signifikanten Erhöhung der Abtragsrate durch NaCl wurde aus wirtschaftlichen Gründen (ein Testlauf benötigt ca. 20 kg NaCl) bei der weiteren Prüfplanung auf Versuche mit NaCl verzichtet.

6.1.2.2 Auswahl der Stahlgüte

Die Inhibitorversuche wurden mit jener C-Stahlgüte durchgeführt, welche im Vergleich die geringste Abtragsrate unter den definierten Prüfbedingungen aufweist. Darum wurden die in der Praxis üblichen Stahlgüten J55 und L80 sowie ein Hybrid aus beiden, ein normalisierter L80 (L80_N) bezüglich ihrer strömungsinduzierten CO₂-Korrosionsbeständigkeit getestet. Abb. 6.7 zeigt, dass bei allen drei getesteten Strömungsbedingungen der L80 die geringsten Abtragsraten aufweist.

Betrachtet man ausschließlich die Position 1 des Versuchsaufbaus, so kann folgende Abschätzung für die Abtragsrate unter den gegebenen Versuchsbedingungen angegeben werden.

$$L80 < L80_N < J55$$

Auffällig ist weiters, dass die Abtragsraten mit zunehmender Rohrlänge abnehmen und diese Abnahme beim J55 deutlich ausgeprägter als beim L80 ist.

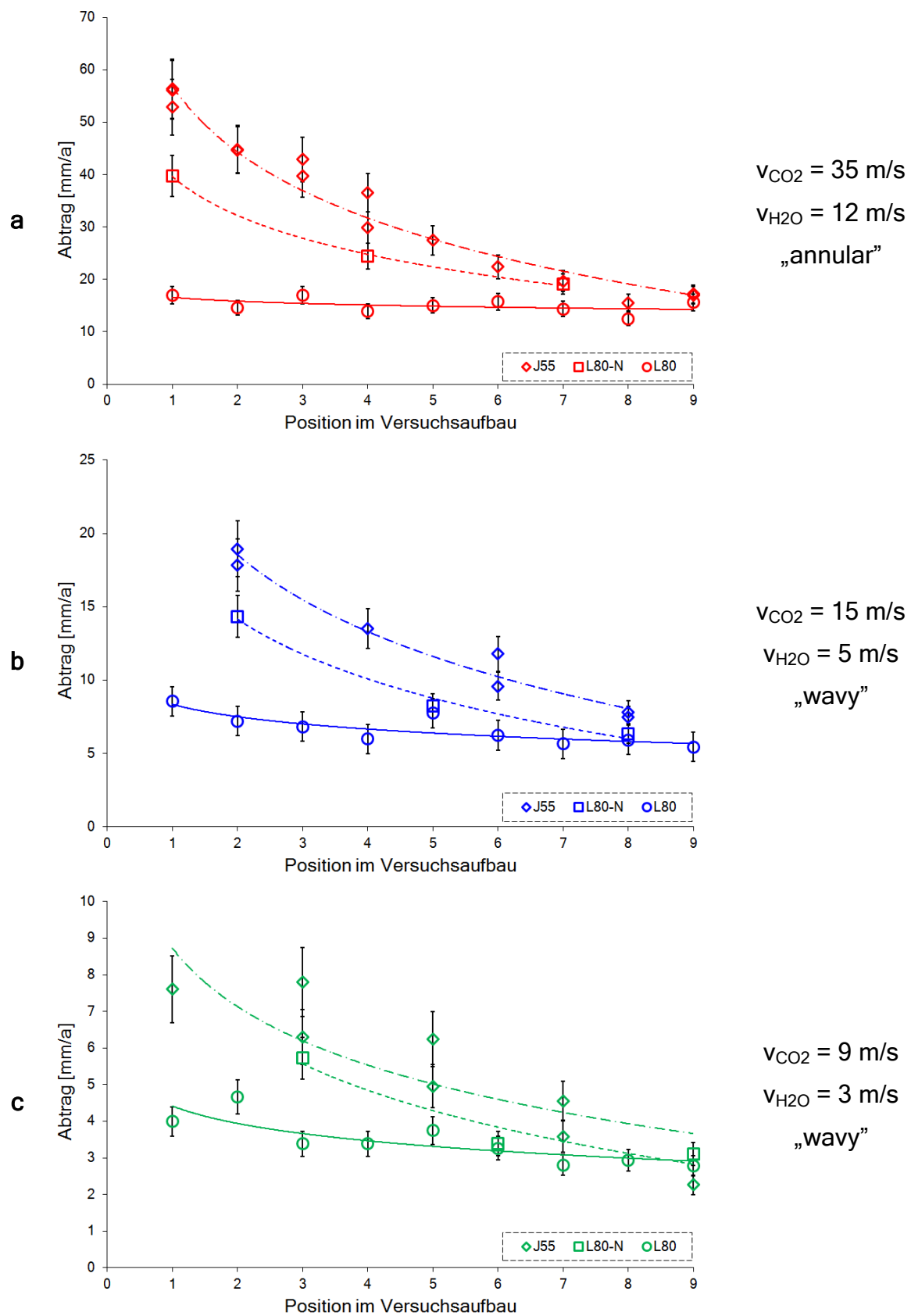


Abb. 6.7: Einfluss unterschiedlicher Stahlgüten auf die Erosionskorrosionsbeständigkeit bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ($p = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$)

6.1.2.3 Bestimmung der erforderlichen Testzeit

Die Zeit nach welcher die Abtragsraten bezogen auf die Versuchsdauer bei Experimenten unter den gewählten Bedingungen in der Versuchsanlage ErCo2 nicht mehr ansteigen wurde mit Hilfe dreier unterschiedlicher Testzeiten ermittelt. Die gewählten Testzeiten waren ein, drei und zehn Tage.

In Abb. 6.8 sind die Abtragsraten bezüglich der Versuchsdauer für einen kompletten Versuch (neun Stränge) wiedergegeben. Aus diesen Daten ist entnehmbar, dass die Abtragsraten im Durchschnitt vom ersten auf den dritten Tag stärker abnehmen als vom dritten auf den zehnten Tag. Einzig die Abtragsrate bei der niedrigsten Geschwindigkeit an der letzten Position im Versuchsaufbau (Abb. 6.8, Strang 9) weist bei der längsten Versuchsdauer einen höheren Wert als bei kürzeren Versuchsdauern auf.

Der Materialabtrag befindet sich unter Berücksichtigung der Streubänder der Versuche, mit Ausnahme der des fünften und des neunten Stranges, bereits nach drei Tagen in einer Größe, welche auch nach zehn Tagen nicht mehr unterschritten wird. Somit kann die notwendige Versuchsdauer, welche benötigt wird um konstante Abtragsraten zu erhalten, mit drei Tagen angegeben werden.

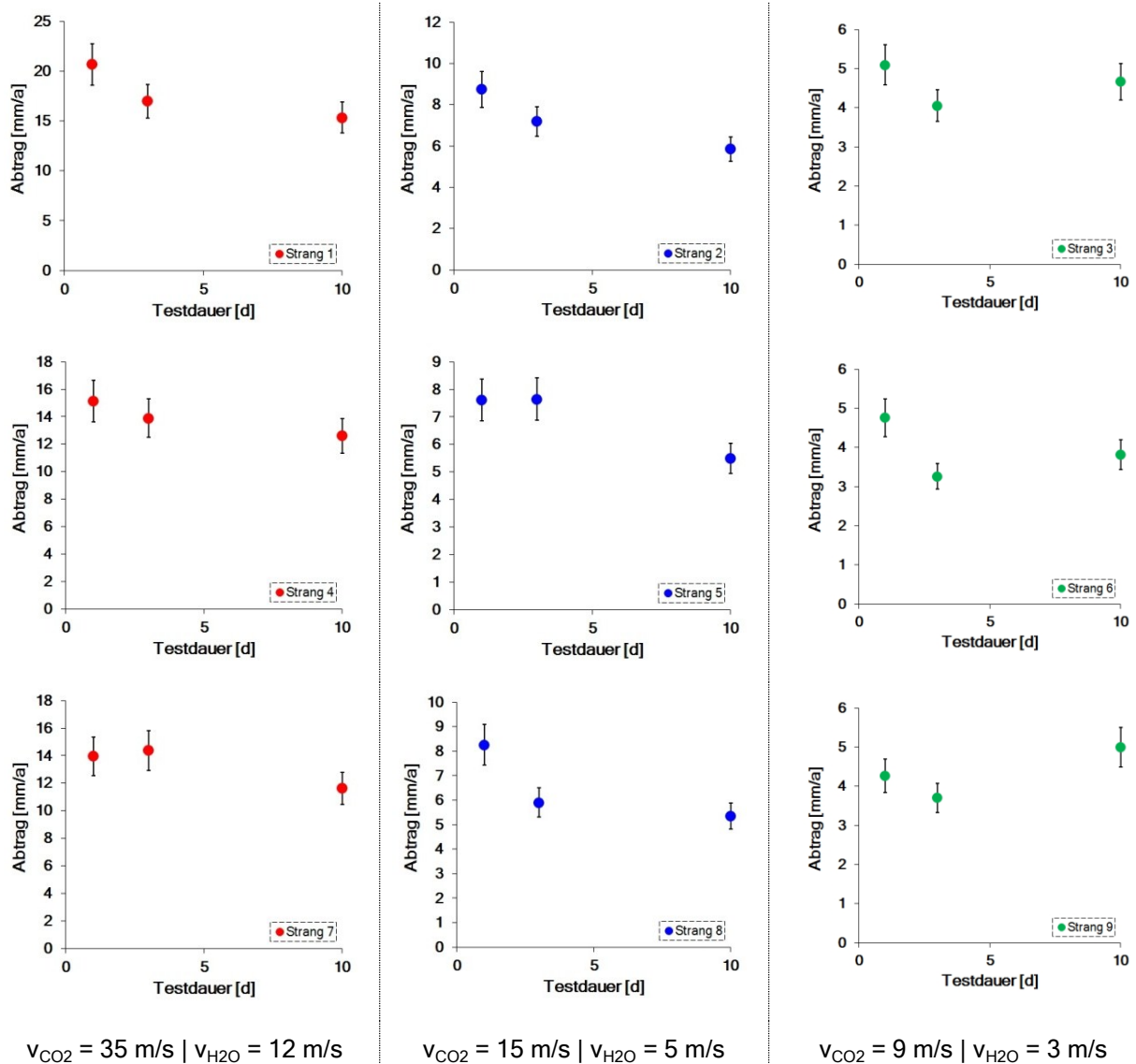


Abb. 6.8: Einfluss der Versuchsdauer auf die Erosionskorrosionsbeständigkeit bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten (L80; p = 15 bar; T = 80 °C)

6.1.2.4 Einfluss des CO₂-Partialdrucks

Wie im Kap. 2.2 beschrieben ist einer der wichtigsten Einflussfaktoren auf die korrosive Abtragsrate bezüglich CO₂-Korrosion der CO₂-Partialdruck. Um diesen Einfluss zu quantifizieren, wurden Versuche mit ansteigendem CO₂-Partialdruck durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 6.9 wiedergegeben. Die drei, bezüglich des CO₂-Partialdrucks, unterschiedlichen Versuche wurden bei 0, 1,5 und 15 bar durchgeführt. Bei 0 bar CO₂ wurde zur Aufrechterhaltung aller anderen Versuchsparameter, wie Gasgeschwindigkeit und Sauerstofffreiheit der Lösung der Versuchsanlage, das Inertgas Argon verwendet.

Abb. 6.9 veranschaulicht deutlich, dass ein starker Zusammenhang zwischen CO₂-Partialdruck und Abtragsrate besteht. Die Abtragsrate steigt bei allen drei Strömungsbedingungen auf allen Rohrpositionen mit zunehmenden CO₂-Partialdruck stark an. Ausgehend von keiner nachweisbaren Abtragsrate bei 0 bar CO₂ steigen die Abtragsraten bei einem CO₂-Partialdruck von 1,5 bar auf ca. 1 mm/a bei der langsamsten, auf ca. 2 mm/a bei der mittleren und auf ca. 6 mm/a bei der schnellsten Strömung an. Diese Abtragswerte verdreifachen sich nochmals wenn der CO₂-Partialdruck auf 15 bar angehoben wird.

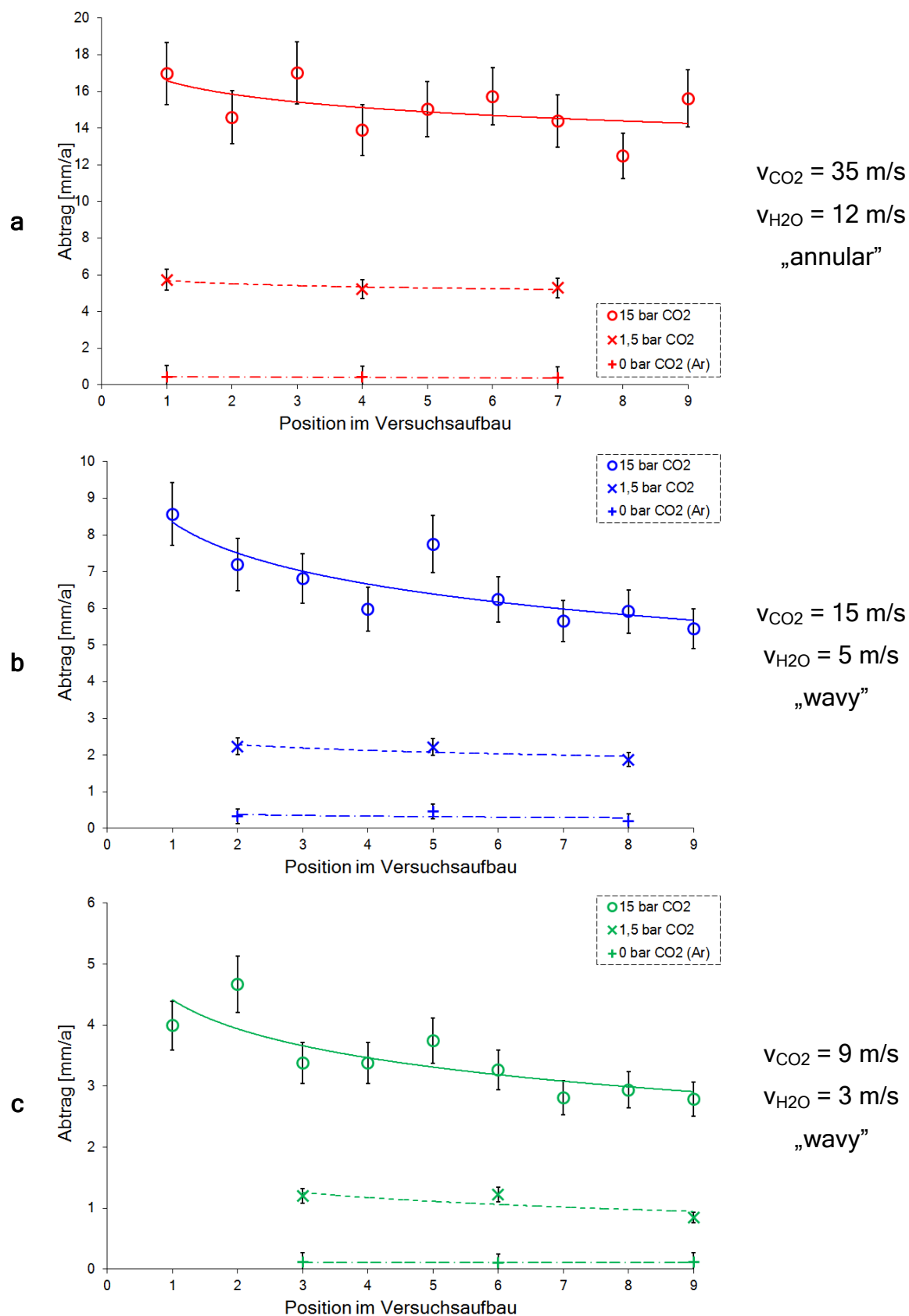


Abb. 6.9: Einfluss des CO₂-Partialdrucks auf die Erosionskorrosionsbeständigkeit bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten (L80; p_t = 15 bar; T = 80 °C; t = 72 h)

6.2 Inhibitorprüfung

6.2.1 Ermittlung der Abtragsraten ohne Inhibierung

Bevor Inhibitorschutzwirkungen errechnet werden können, müssen die Abtragsraten der einzelnen Werkstoffe unter den jeweiligen Versuchsparametern bekannt sein. Dies ist nötig, damit man ausgehend von diesen Basisdaten („Nullwerte“) die Schutzwirkung der einzelnen Inhibitoren, wie in Kap. 4.2 beschrieben, errechnen kann.

6.2.1.1 Düsenanordnung (ErCo1)

Es sind die Abtragsraten der beiden Stahlgüten J55 und L80 ohne Inhibierung in Abhängigkeit der Auftreffgeschwindigkeit für einen Auftreffwinkel von 30° in den Abb. 6.10 und Abb. 6.11 wiedergegeben.

Aus Abb. 6.10 ist ersichtlich, dass sich der Abtrag bei den J55-Proben abhängig von der Auftreffgeschwindigkeit von ca. 50 mm/a bei 0,2 m/s auf ca. 100 mm/a bei 10 m/s verdoppelt und diese Verdoppelung abermals zwischen 10 m/s und 30 m/s stattfindet, wobei der Abtrag nochmals von ca. 100 mm/a auf ca. 200 mm/a ansteigt.

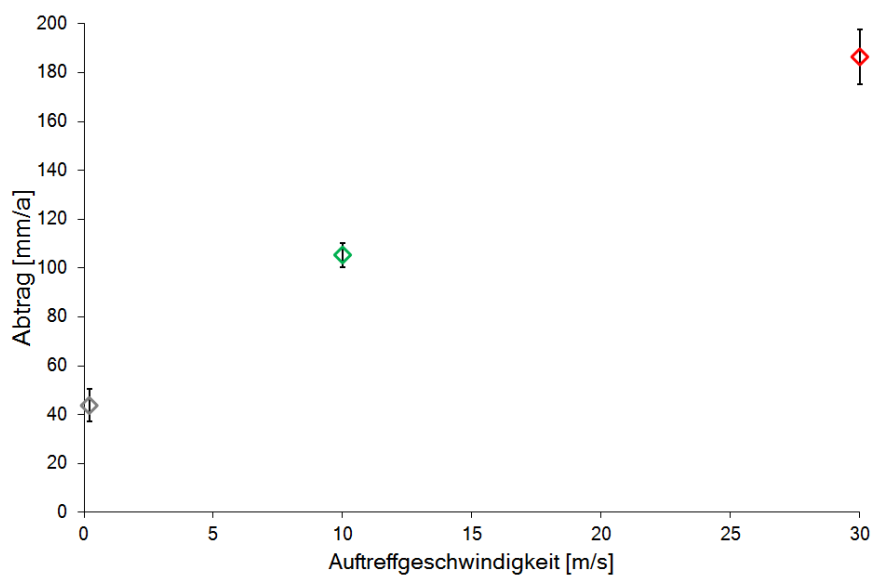


Abb. 6.10: Abtragsraten des J55 in Abhängigkeit der Auftreffgeschwindigkeit ($\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 72 \text{ h}$)

Die L80-Proben hingegen zeigen diese Verdoppelung der Abtragsrate nur im unteren Geschwindigkeitsbereich. So steigt hier die Abtragsrate von ca. 20 mm/a bei 0,2 m/s auf ca. 40 mm/a bei 10 m/s. Zwischen 10 m/s und 30 m/s flacht der Anstieg der Abtragsrate ab, sodass der Anstieg in diesem Bereich lediglich 25 % beträgt.

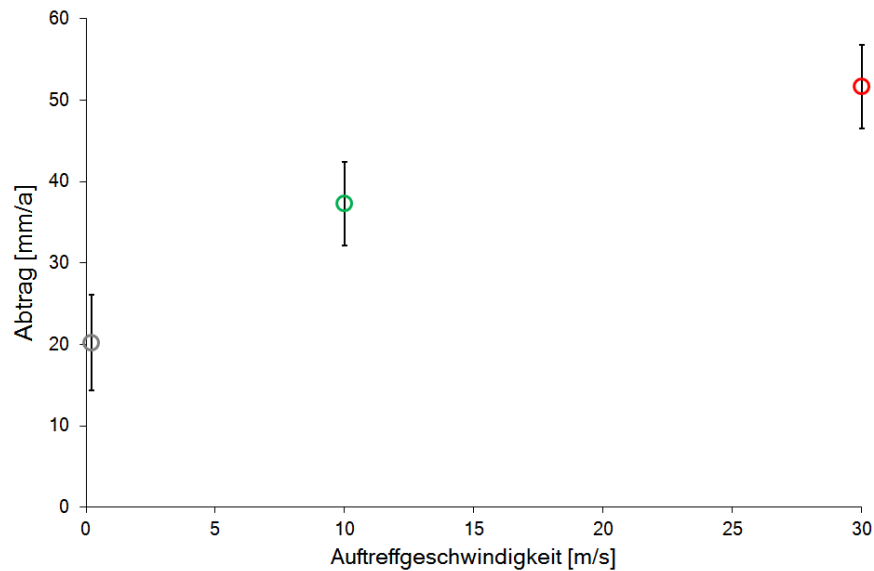


Abb. 6.11: Abtragsraten des L80 in Abhängigkeit der Auftreffgeschwindigkeit ($\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ \text{C}$; $t = 72 \text{ h}$)

6.2.1.2 Rohranordnung (ErCo2)

Die „Nullwerte“-Bestimmung der Rohrproben kann auf zwei unterschiedliche Methoden erfolgen. Entweder wird zur Abtragsratenermittlung, wie bei den zuvor angeführten Messergebnissen die komplette Innenoberfläche der Rohre herangezogen oder man verwendet die tatsächlich korrodierte Rohrinnenoberfläche, welche aus den Querschliffen der Rohrproben ermittelt werden kann (Abb. 6.12).

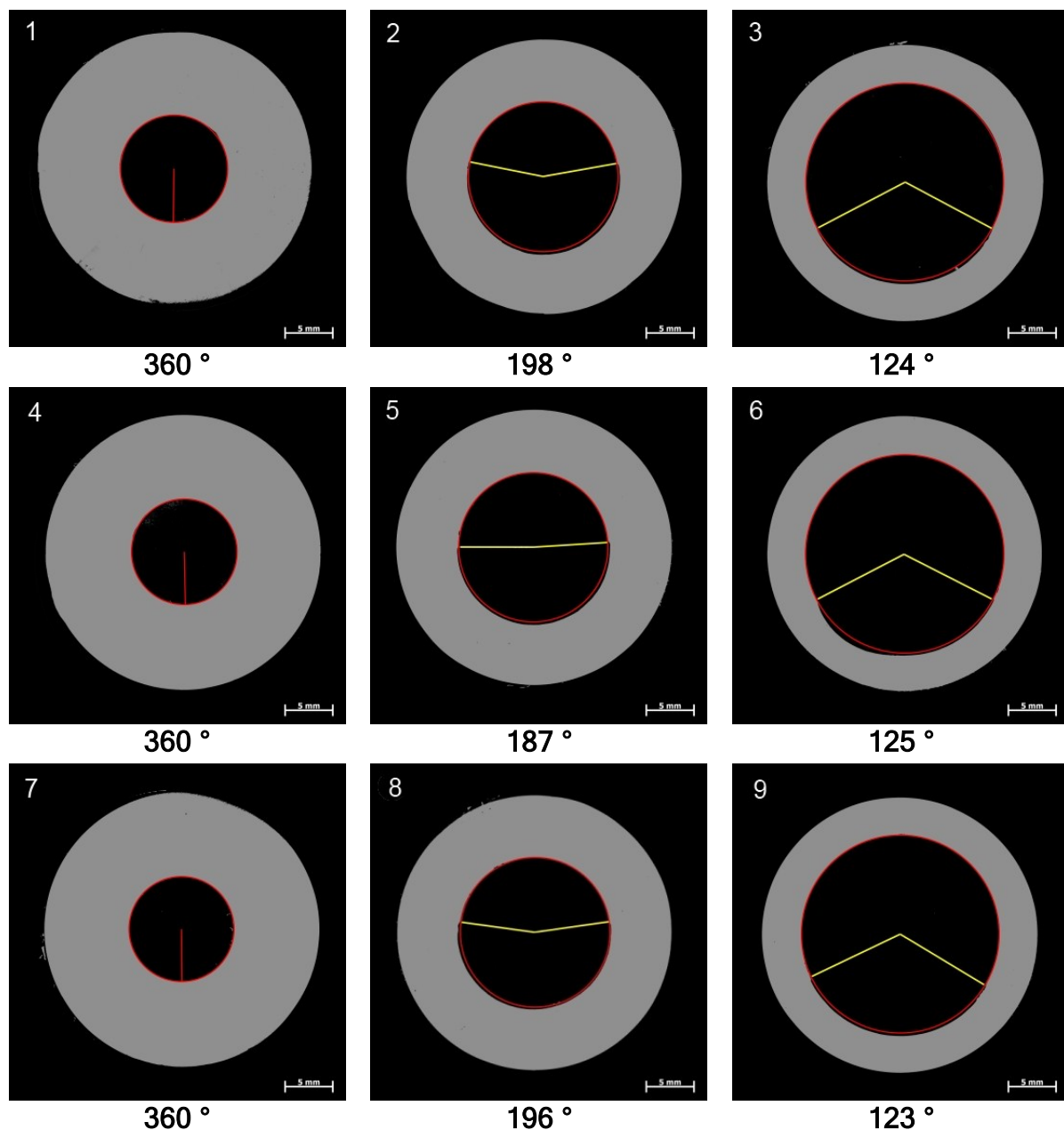


Abb. 6.12: Auslenkung des Korrosionsangriffes aus der 6-Uhr Position in Abhängigkeit des Rohrdurchmessers und der Position im Versuchsaufbau

Dass die Rohre unterschiedliche Angriffsflächen aufweisen, ist auf die unterschiedlichen Strömungsschaubilder zurückzuführen. Die Winkelschenkel in Abb. 6.12 veranschaulichen diesbezüglich exakt jene Bereiche zwischen welchen der korrosive Angriff stattgefunden hat. Bei den Rohrproben mit einem Innendurchmesser von 20 mm erfolgte der Angriff in einem durchschnittlichen Winkel von 124° um die 6-Uhr Position, wo hingegen der Angriff bei den Rohrproben mit 15 mm Innendurchmesser unter einem durchschnittlichen Winkel von 194° stattfand. Beim kleinsten Innendurchmesser, 10 mm, kann aufgrund des „Annular Flows“ kein Bereich eingegrenzt werden, denn es wird der komplette Querschnitt angegriffen.

In Abb. 6.13 sind die unterschiedlichen Abtragsraten, welche durch die differenzierte Auswertung entstehen, graphisch dargestellt. Mit abnehmender Auslenkung um die 6-Uhr Position wird die Differenz der Abtragsraten immer größer. Weisen die Rohrproben der höchsten Strömungsgeschwindigkeiten (Abb. 6.13 a) bedingt durch den „Annular Flow“ noch keine Abweichung auf, so steigen diese über die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten (Abb. 6.13 b) bis zu den langsamsten Strömungsgeschwindigkeiten (Abb. 6.13 c) kontinuierlich an und erreichen dadurch ein Abweichmaximum von bis zu 300 %.

Für die weiteren Versuchsauswertungen wurde die kritischere Auswertungsmethode, jene die sich auf die tatsächlich korrodierte Oberfläche bezieht, gewählt. Somit werden für die nachfolgenden Berechnungen der Inhibitorschutzwirkungen die „Nulllinien“, welche in Abb. 6.14 dargestellt sind, verwendet.

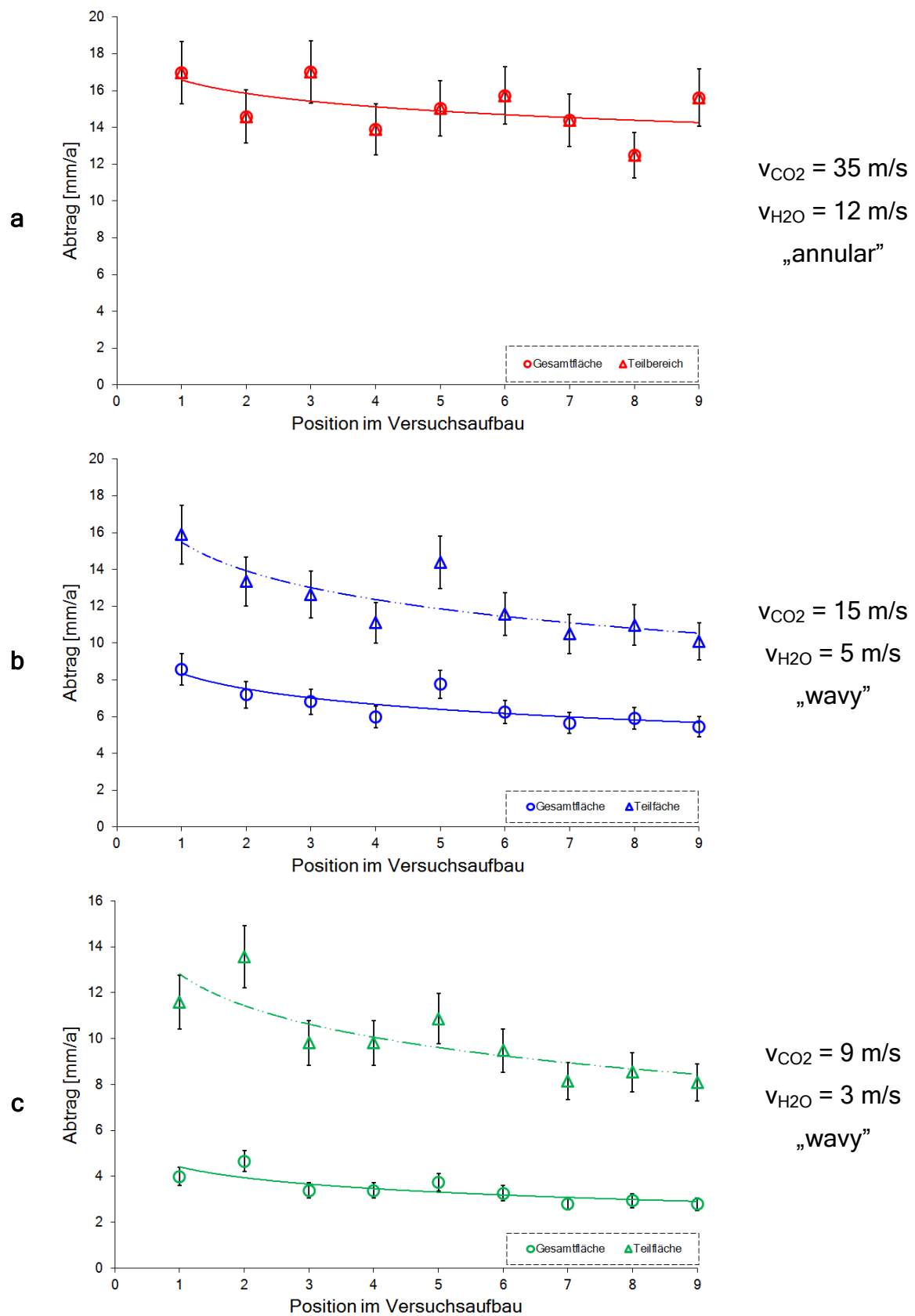


Abb. 6.13: Materialabtrag bezüglich der kompletten Rohrrinnenoberfläche im Vergleich zur tatsächlich korrodierten Innenoberfläche (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$)

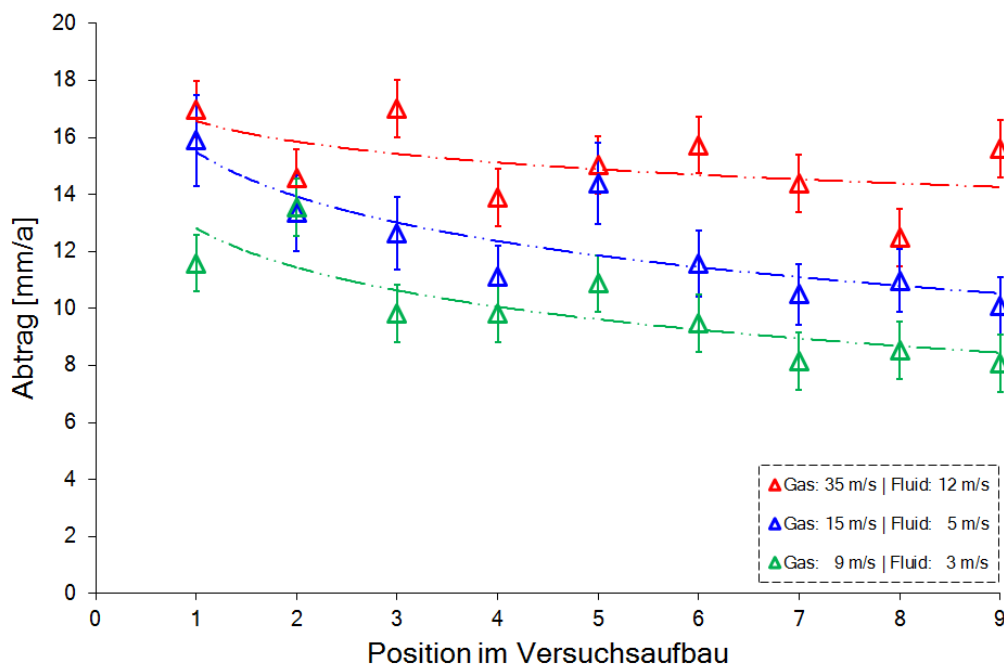


Abb. 6.14: Gegenüberstellung der geschwindigkeitsabhängigen Abtragsraten bezogen auf den tatsächlich korrodierten Rohrrinnenbereich (L80; $p_t = 15$ bar; $T = 80$ °C; $t = 72$ h)

6.2.2 Ermittlung der Abtragsraten mit Inhibierung

6.2.2.1 Düsenanordnung (ErCo1)

Bei diesen Versuchen wurden ausschließlich die Inhibitoren A und D getestet. Die Versuchskonzentration der Inhibitoren war dabei jeweils 1000 ppm bezogen auf die Flüssigphase.

Die Reduktion des Materialverlustes, hervorgerufen durch Inhibitor A, ist in Abb. 6.15 graphisch dargestellt. Dieses Diagramm zeigt, dass die Wirkung des Inhibitors mit ansteigender Auftreffgeschwindigkeit abnimmt. Bei der niedrigsten Geschwindigkeit (0,2 m/s) kann der Inhibitor die Probe noch vollständig schützen, bei der nächst höheren Geschwindigkeit, den 10 m/s, ist bereits ein Abtrag trotz Inhibierung von nahezu 40 mm/a detektierbar, welcher sich nochmals auf über 80 mm/a bei der höchsten Auftreffgeschwindigkeit (30 m/s) erhöht.

Dieselben Versuche wurden mit Inhibitor D durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abb. 6.16 wiedergegeben.

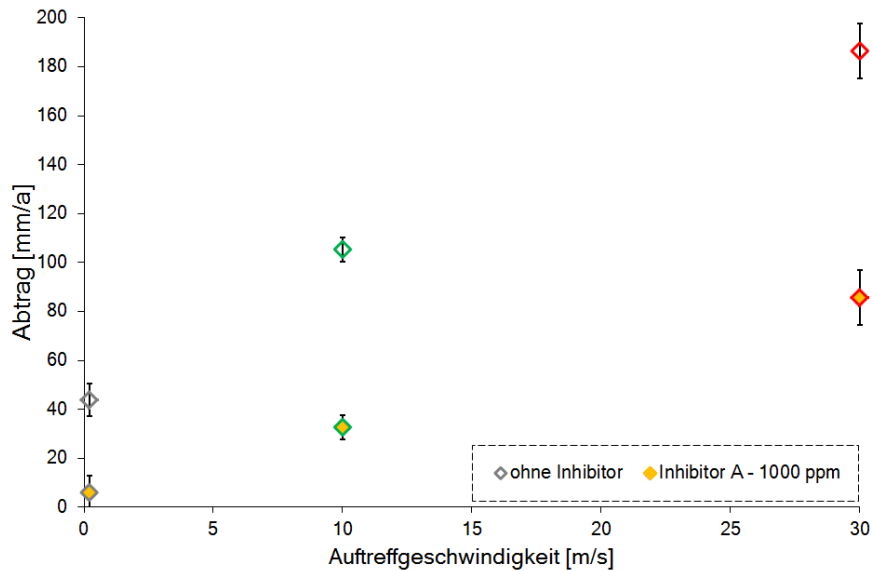


Abb. 6.15: Einfluss des Inhibitors A auf die Abtragsrate (J55; $\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ \text{C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $c_{\text{Inhibitor}} = 1000 \text{ ppm}$)

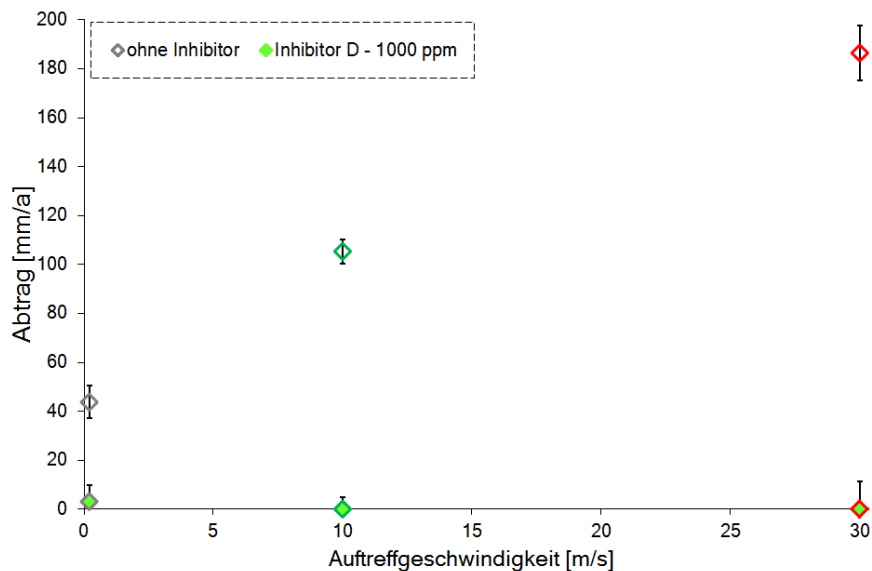


Abb. 6.16: Einfluss des Inhibitors D auf die Abtragsrate (J55; $\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ \text{C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $c_{\text{Inhibitor}} = 1000 \text{ ppm}$)

Jene Resultate zeigen, dass Inhibitor D im Vergleich zu Inhibitor A keinen Verlust der Schutzwirkung über den getesteten Geschwindigkeitsbereich aufweist. Dieser

Vergleich ist mit Unterstützung von 3D-Oberflächenprofilaufnahmen in Abb. 6.17 nochmals anschaulich abgebildet.

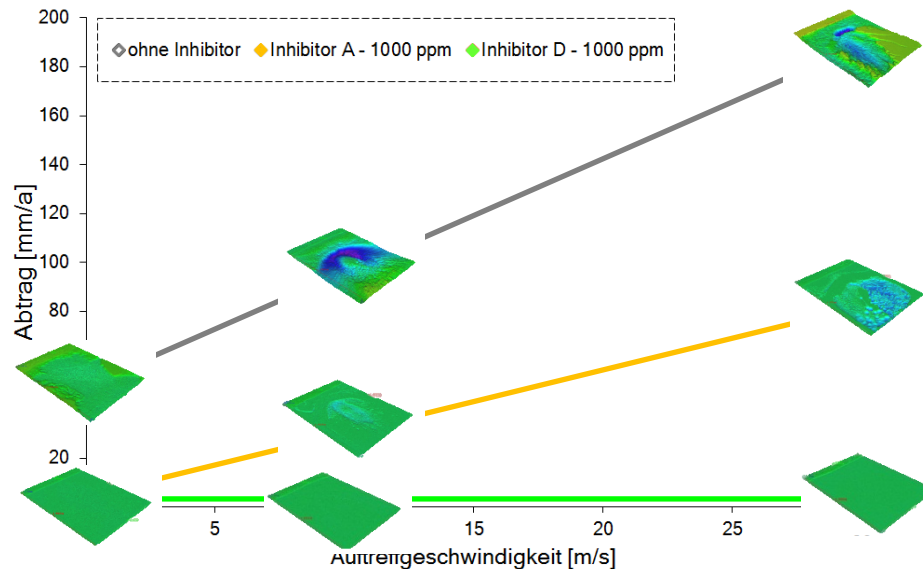


Abb. 6.17: Vergleich des Einflusses der beiden Inhibitoren A und D auf die Abtragsrate (J_{55} ; $\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $c_A = 1000 \text{ ppm}$)

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob die C-Stahlgüte einen Einfluss auf das Inhibierungsverhalten der Inhibitoren hat. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit dem im Vergleich zu Inhibitor A besseren Inhibitor D und der Stahlgüte L80 durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Tests sind in Abb. 6.18 dargestellt. Ersichtlich ist in diesem Diagramm, dass der Inhibitor D bei der Stahlgüte L80 bei Berücksichtigung der Streuung ebenfalls seine volle Schutzwirkung über den getesteten Geschwindigkeitsbereich beibehält.

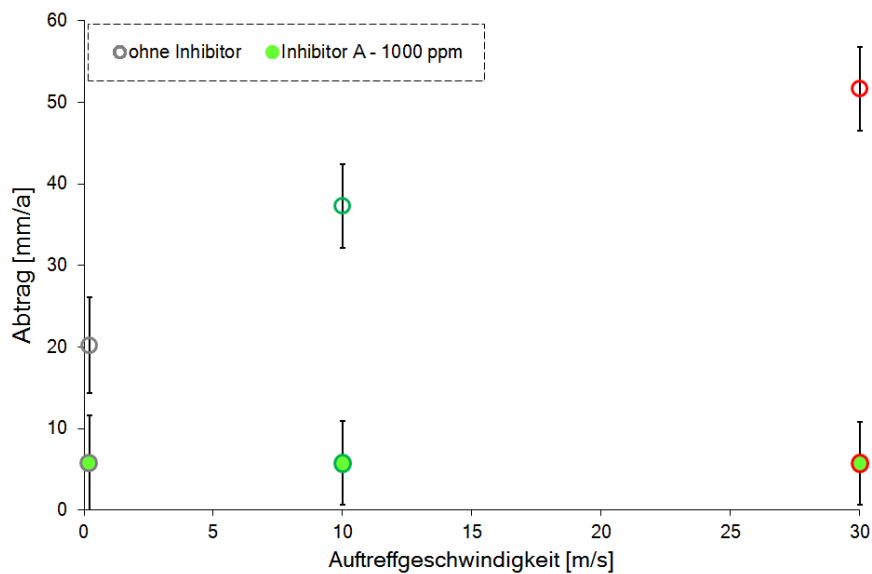


Abb. 6.18: Einfluss des Inhibitors D auf die Abtragsrate (L80; $\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $c_A = 1000 \text{ ppm}$)

6.2.2.2 Rohranordnung (ErCo2)

In der Versuchsanlage ErCo2 wurden die vier Inhibitoren A - D jeweils in einer Konzentration von 30 und 100 ppm bezogen auf die Flüssigphase untersucht. Diese Konzentrationen wurden aufgrund ihrer Praxisnähe vor der Versuchsdurchführung festgelegt. Zusätzlich sind zur deutlicheren Darstellung in all den nachfolgenden Diagrammen nur mehr die Trendlinien der „Nullwerte“ und nicht die Datenpunkte selbst dargestellt.

In Abb. 6.19 sind die Messergebnisse des Inhibitors A für die drei unterschiedlichen, getesteten Strömungen dargestellt. Ersichtlich ist hierbei, dass die 30 ppm Dosierung mit Ausnahme bei der mittleren Strömung (Abb. 6.19 b) keine inhibierende Wirkung erzeugt. Die Dosierung mit 100 ppm hingegen reduziert die Korrosionsrate bei der höchsten Geschwindigkeit (Abb. 6.19 a) um ca. ein Drittel, bei der mittleren Geschwindigkeit (Abb. 6.19 b) um ca. die Hälfte und keine Schutzwirkung hat diese Inhibitormenge bei der langsamsten Strömung (Abb. 6.19 c), welche durch den größten Rohrinne Durchmesser hervorgerufen wird.

Die Versuchsergebnisse der Tests bezüglich der Reduktion des Materialabtrags durch Zudosierung des Inhibitors B sind in Abb. 6.20 dargestellt. All diese

Diagramme (Abb. 6.20 a - c) zeigen, dass Inhibitor B unabhängig von seiner Dosierung bis auf zwei Messpunkte, (Abb. 6.20 b, Pos. 2 bei 100 ppm Dosierung und Abb. 6.20 c, Pos. 9 bei 30 ppm Dosierung) keine Verringerung des Korrosionsangriffes bewirkt. Die beiden Messpunkte sind aufgrund der anderen Daten wahrscheinlich Messausreißer und müssen daher kritisch hinterfragt werden.

Die Wirkung des Inhibitors C kann aus den Diagrammen der Abb. 6.21 entnommen werden. Dieser Inhibitor verhindert einen Korrosionsangriff bei einer Dosierung von 100 ppm vollständig. Des Weiteren reduziert Inhibitor C an den vorderen Positionen (1 - 3) und hier wiederum speziell an der Position 1 (Abb. 6.21 a) die Abtragsraten bereits mit einer Dosierung von 30 ppm deutlich. Auffällig ist, dass die Abtragsraten bei der niedrigeren Dosierung von 30 ppm ab der Position 4 über (Abb. 6.21 a und Abb. 6.21 c) oder in der Nähe der Trendline (Abb. 6.21 b) der Nullwerte liegen.

Inhibitor D wurde aufgrund seiner guten Schutzwirkung (Abb. 6.22) mit drei unterschiedlichen Konzentrationen getestet. Bei einer Dosierung von 100 ppm zeigt Inhibitor D gleich wie Inhibitor C eine vollkommene Verhinderung des korrosiven Angriffs. Des Weiteren kann der Inhibitor trotz der Reduktion der Inhibitorkonzentration auf 30 ppm den Korrosionsangriff bis zur Position 5 (Abb. 6.22 b) reduzieren. Beruhend auf diesen Ergebnissen wurde eine nochmalige Reduktion der Inhibitorkonzentration durchgeführt. Diese Reduktion bewirkt allerdings, dass der Inhibitor seine Schutzwirkung verliert. Einzig bei den höchsten Geschwindigkeiten welche zusätzlich den kleinsten Rohrendurchmesser aufweist, kann eine leichte Abnahme des Materialabtrags (Abb. 6.22 a) detektiert werden.

In Abb. 6.23, sind die Auswirkungen der einzelnen Inhibitoren auf den Materialabtrag bei einer Dosierung von 100 ppm gegenübergestellt. Aus dieser Gegenüberstellung ist ersichtlich, dass Inhibitor C und D einen vollständigen Schutz bieten, Inhibitor A teilweise schützt und die Inhibierung mit Inhibitor B zu keiner Reduktion der Abtragsraten führt.

Abb. 6.24, in welcher die Abtragsratenreduktion bei einer Dosierung von 30 ppm gegenübergestellt ist, hilft der Differenzierung der Inhibitoren C und D. Bei zunehmender Rohrlänge steigen die Abtragsraten bei Inhibierung mit Inhibitor C im Vergleich mit der Inhibierung mit Inhibitor D schneller an.

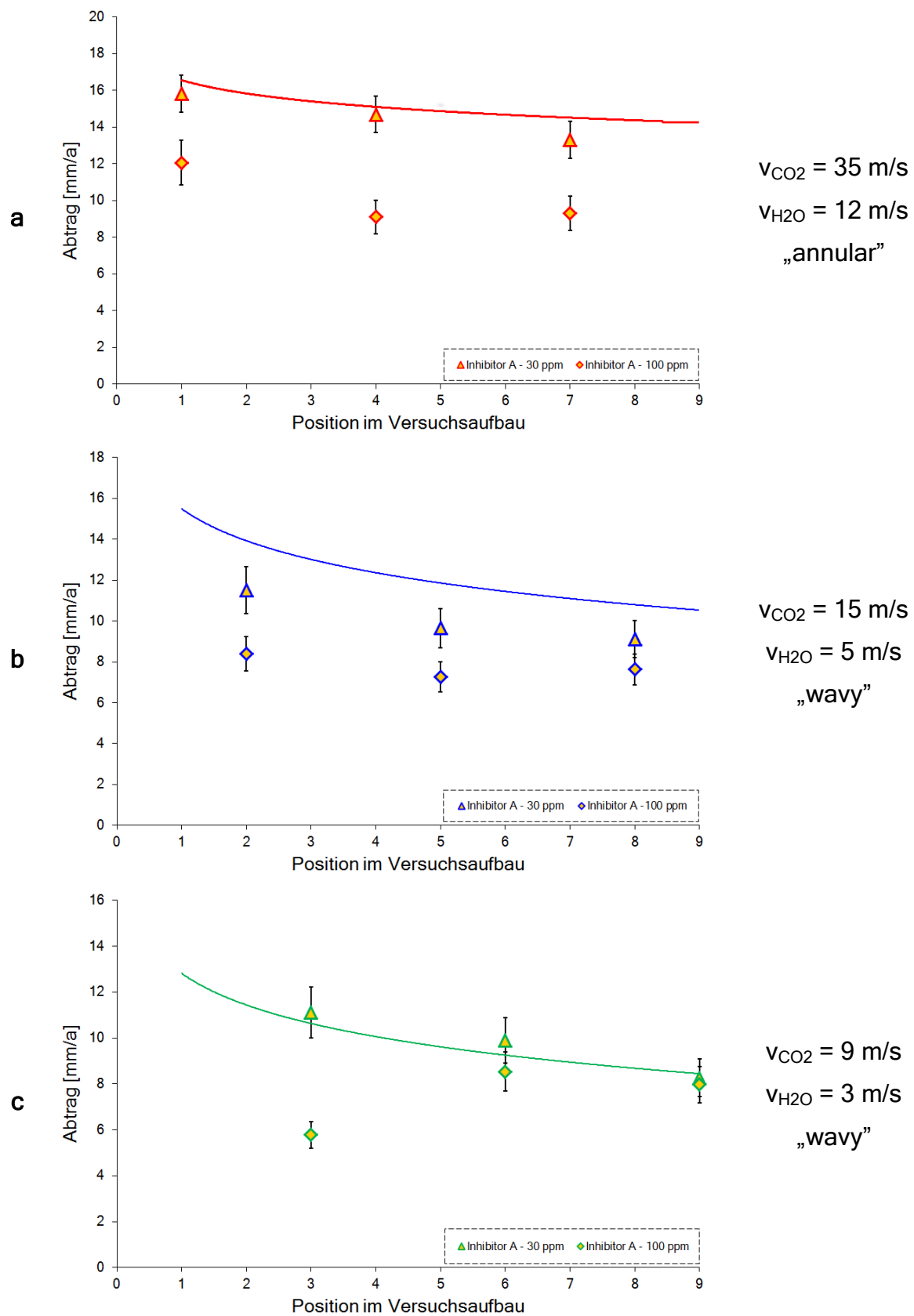


Abb. 6.19: Strömungsbezogene Abtragsraten in Anwesenheit von Inhibitor A bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$)

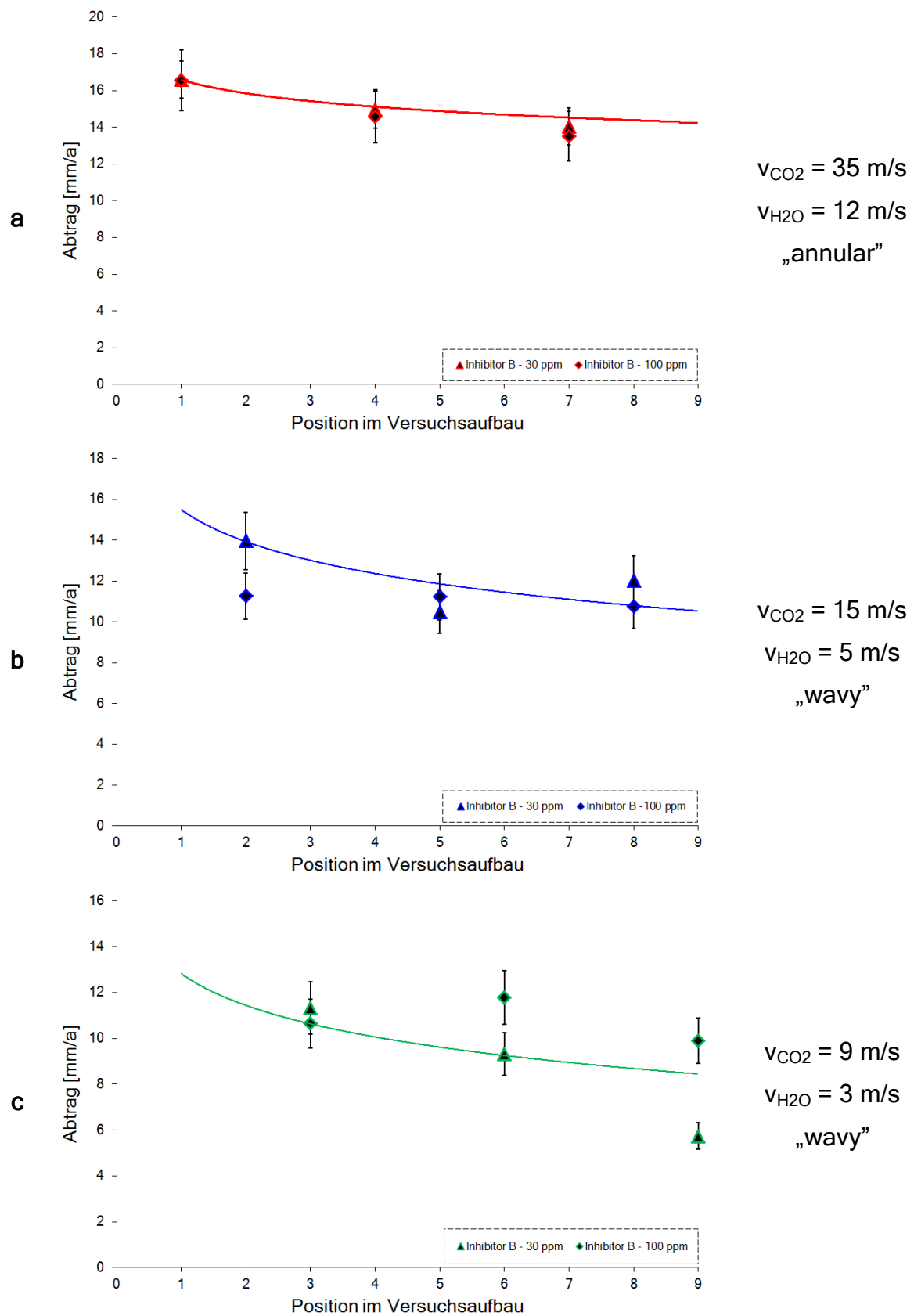


Abb. 6.20: Strömungsbezogene Abtragsraten in Anwesenheit von Inhibitor B bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$)

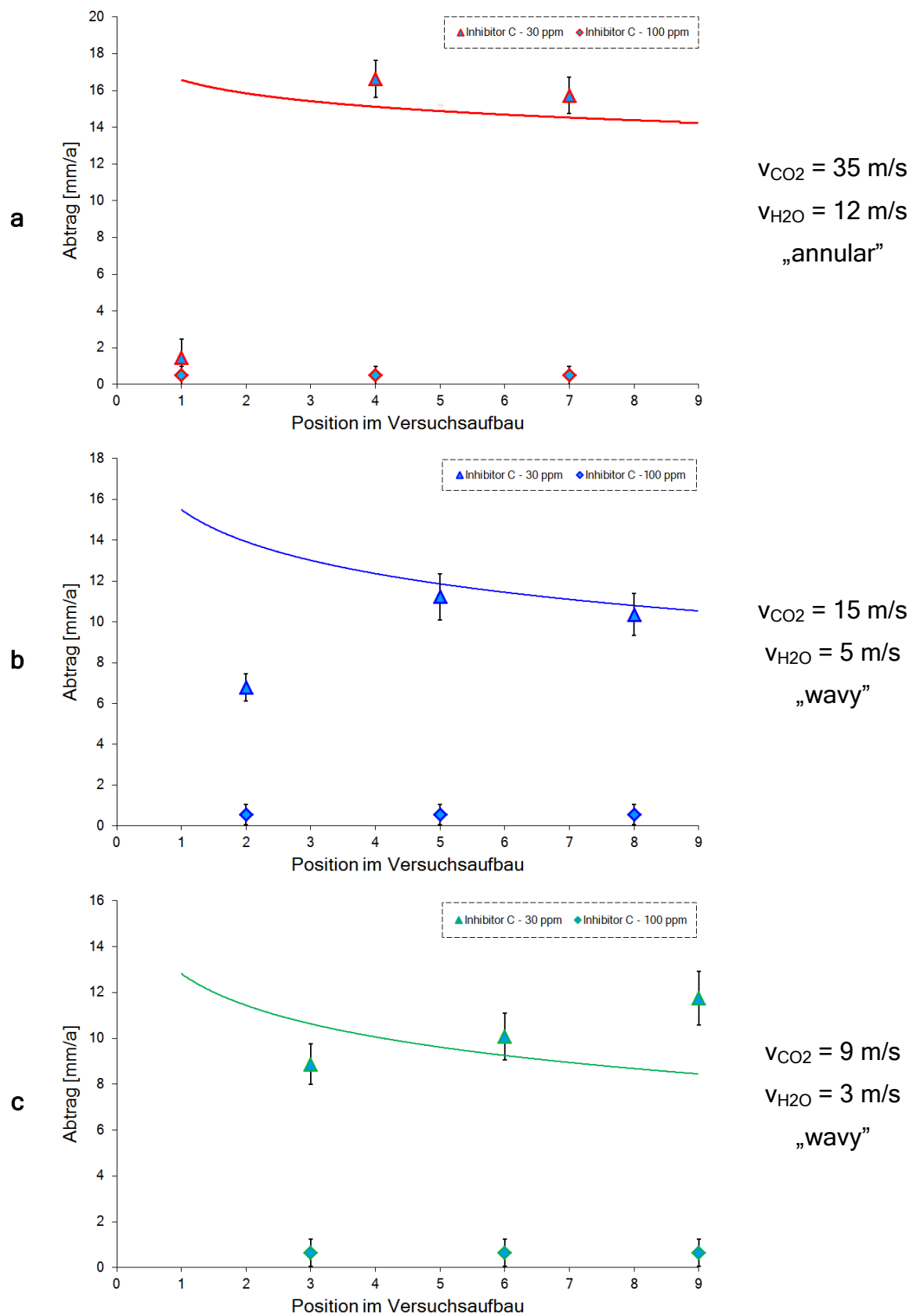


Abb. 6.21: Strömungsbezogene Abtragsraten in Anwesenheit von Inhibitor C bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$)

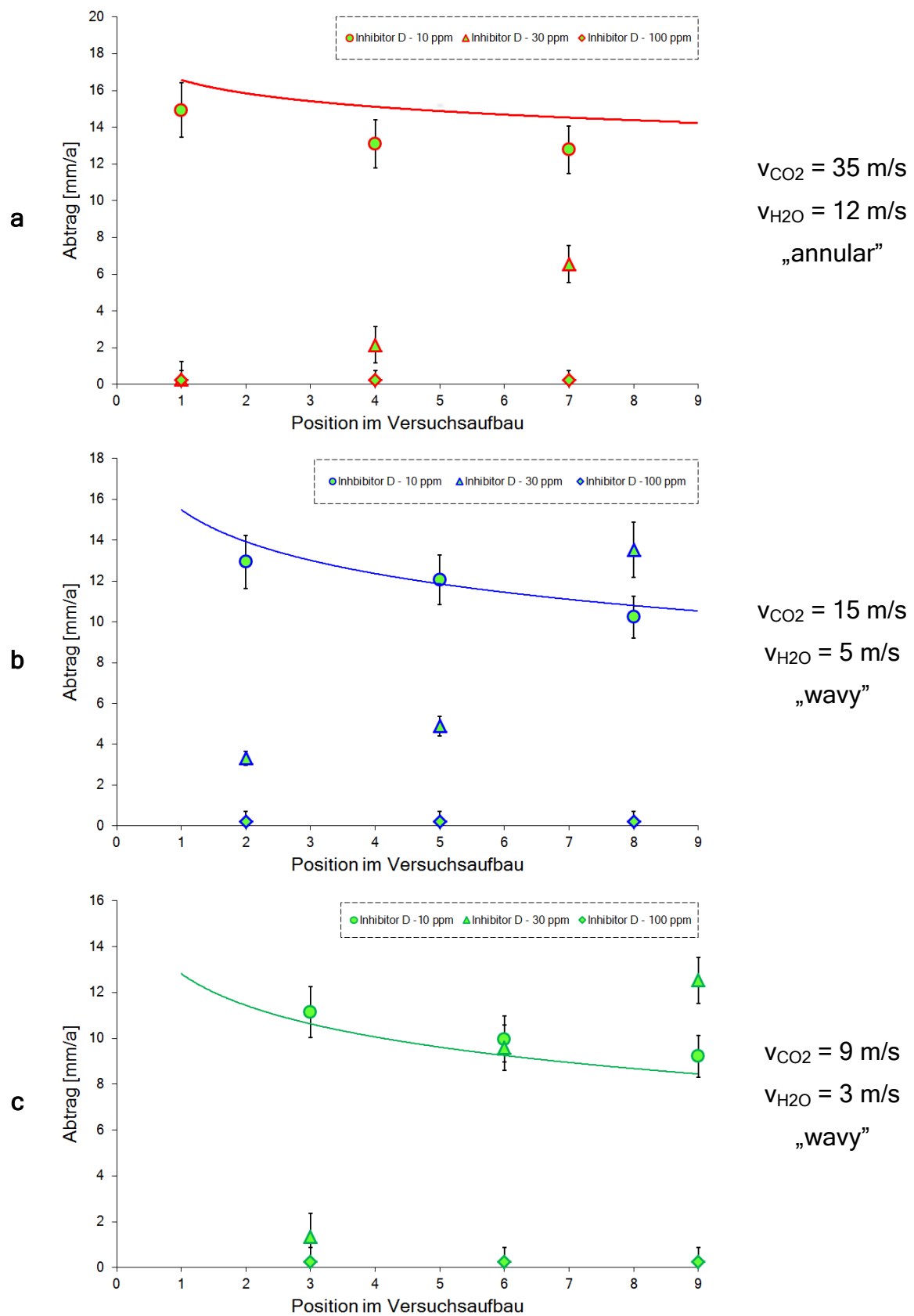


Abb. 6.22: Strömungsbezogene Abtragsraten in Anwesenheit von Inhibitor D bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$)

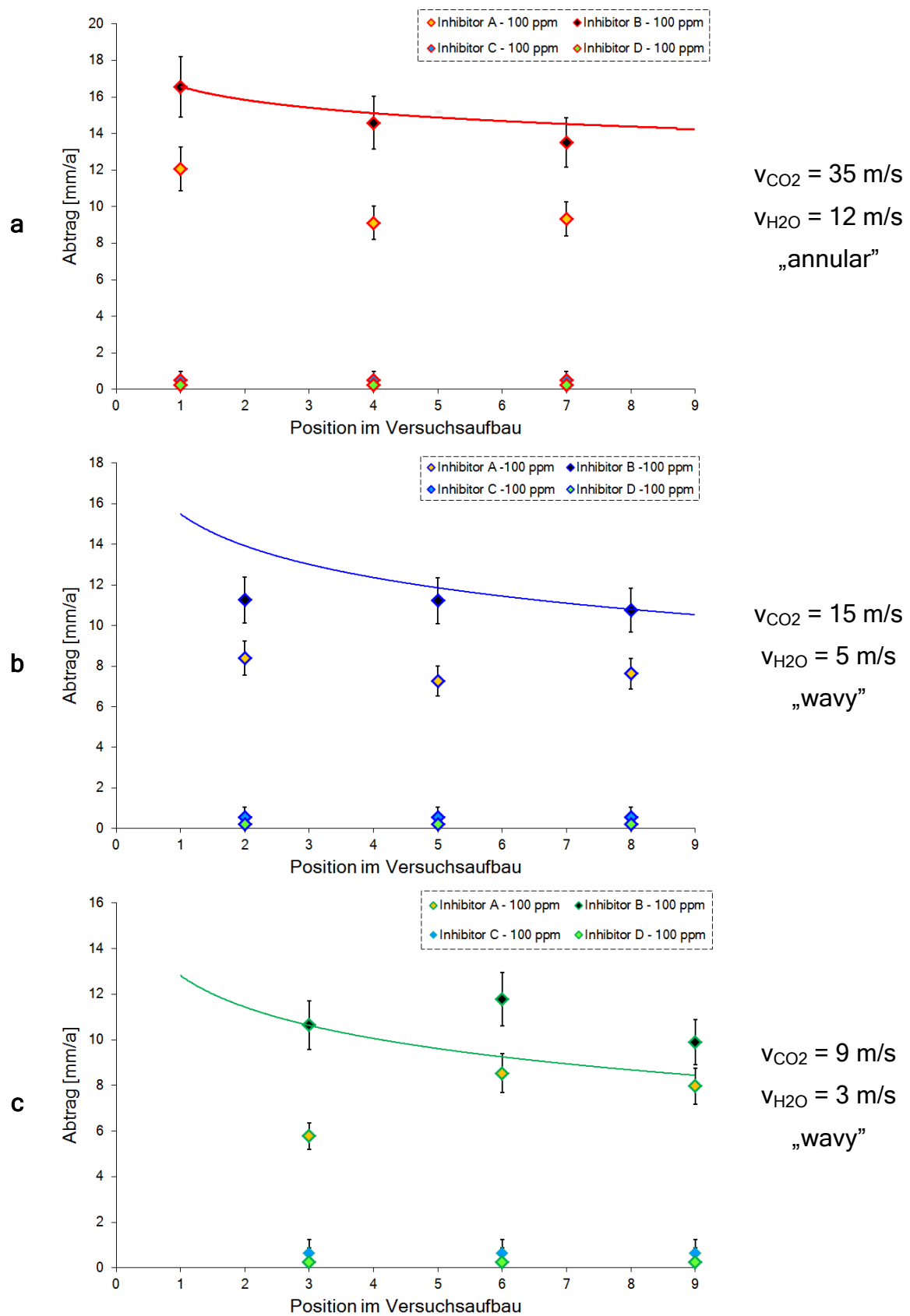


Abb. 6.23: Vergleich der Wirkung von vier Inhibitoren auf die strömungsbezogenen Abtragsraten (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$, $c_{\text{Inhibitor}} = 100 \text{ ppm}$)

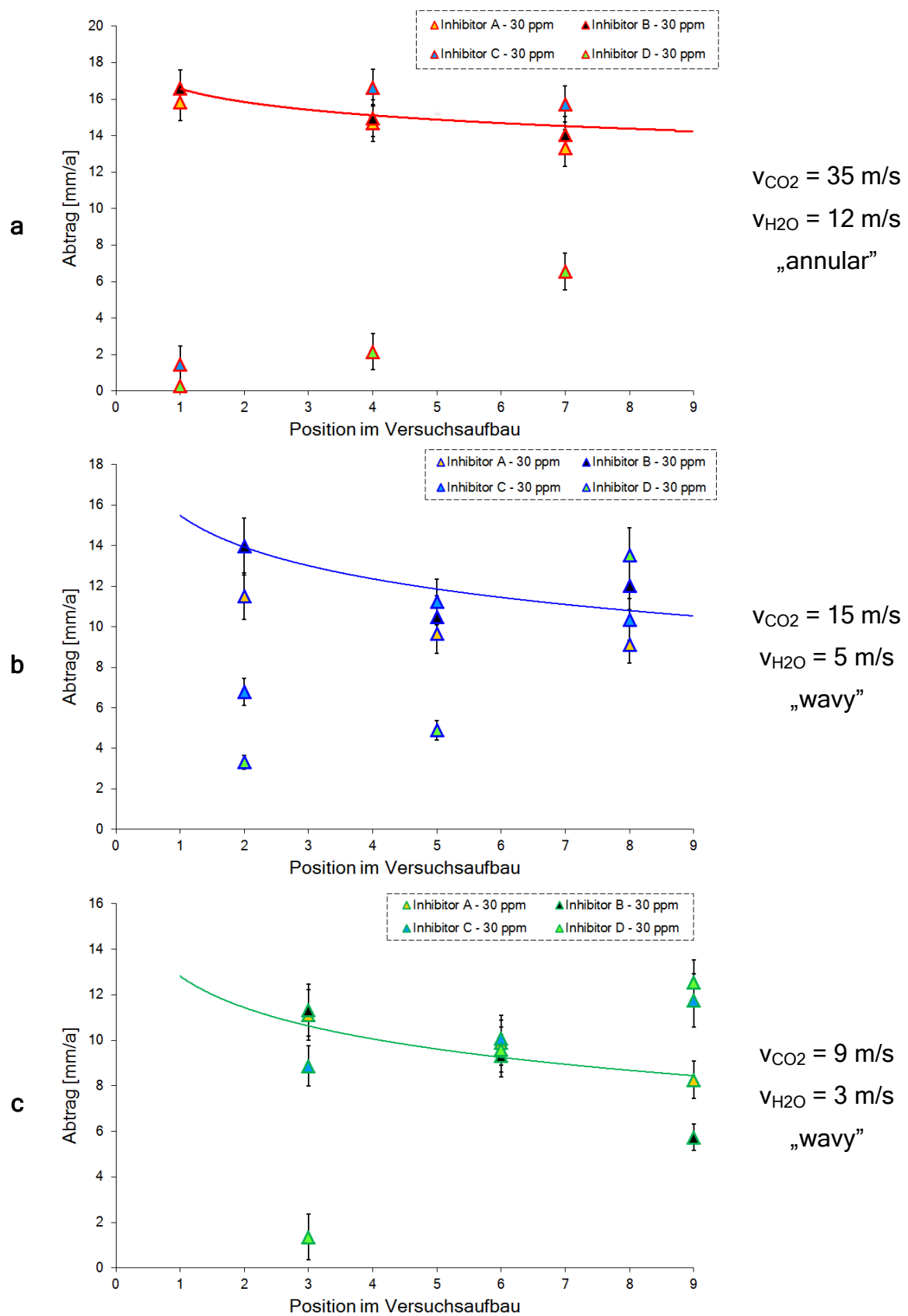


Abb. 6.24: Vergleich der Wirkung von vier Inhibitoren auf die strömungsbezogenen Abtragsraten (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$, $c_{\text{Inhibitor}} = 30 \text{ ppm}$)

6.2.3 Normgerechte Bestimmung der Inhibitoreffizienz

6.2.3.1 Düsenanordnung

Wie bereits in Kap. 4.2 beschrieben, kann die durch Inhibierung verursachte Reduktion der Abtragsraten in eine Inhibitoreffizienz umgerechnet werden (Glg. 4.1).

In Abb. 6.25 ist die normgerecht ermittelte Effizienz des Inhibitors A bei einer Konzentration von 1000 ppm in der Versuchsanlage mit der Düsenanordnung graphisch dargestellt. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dass die Schutzrate von ca. 85 % bei der niedrigsten Auftreffgeschwindigkeit (0,2 m/s) über ca. 70 % Effizienz bei 10 m/s Auftreffgeschwindigkeit auf unter 60 % bei der höchsten Aufprallgeschwindigkeit

(30 m/s) abnimmt. Dieser Inhibitor bietet somit in diesem Versuchsaufbau, selbst in hohen Konzentration, nie einen hinreichenden Schutz.

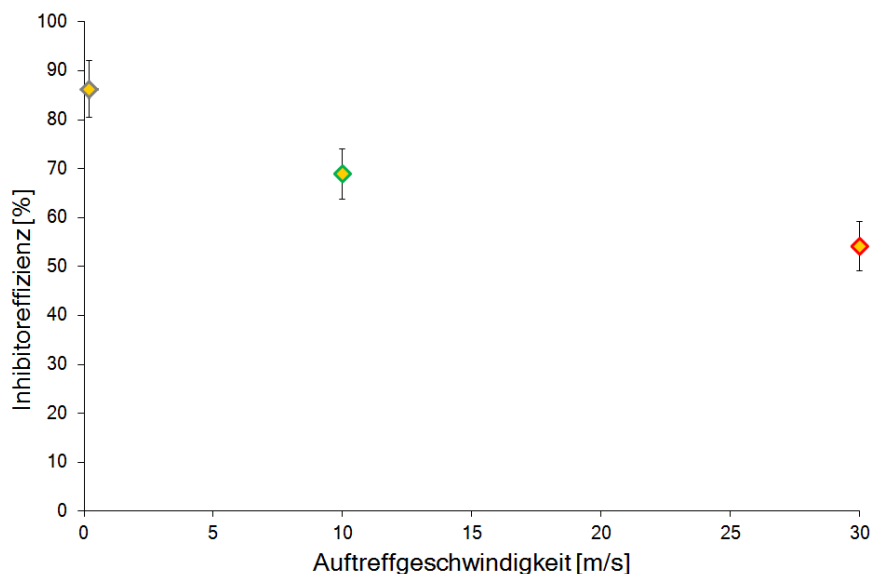


Abb. 6.25: Effizienz des Inhibitors A bei einer Konzentration von 1000 ppm (J55; $\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Im Vergleich dazu zeigt Inhibitor D in Abb. 6.26 über den kompletten getesteten Geschwindigkeitsbereich eine nahezu hundertprozentige Effizienz.

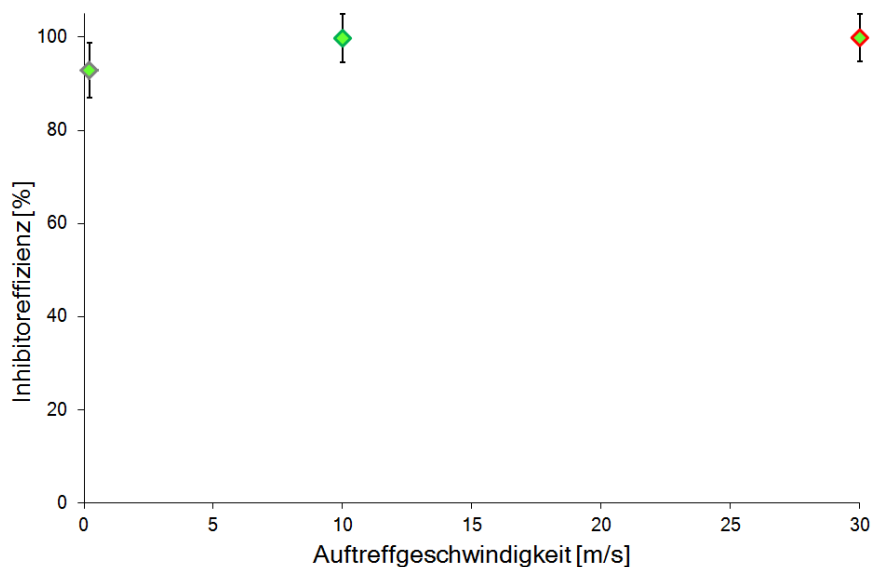


Abb. 6.26: Effizienz des Inhibitors D bei einer Konzentration von 1000 ppm (J55; $\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

Der Unterschied in der Effizienz dieser beiden getesteten Inhibitoren bei der Reduktion der Korrosionsrate auf einer J55 Probe ist in Abb. 6.27 graphisch dargestellt.

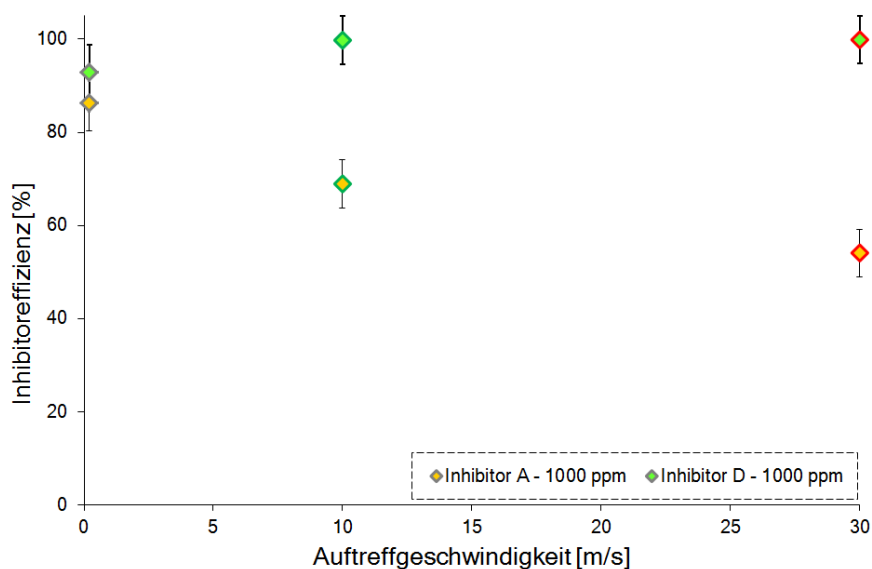


Abb. 6.27. Vergleich der Effizienz zweier Inhibitoren (J55; $\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $c_{\text{Inhibitor}} = 1000 \text{ ppm}$)

Obwohl bei den Versuchen mit Inhibitor D an der Stahlgüte L80 aufgrund der Streuung kein Abtrag feststellbar war (Abb. 6.18), zeigt die normierte Auswertung der Effizienz, dass Inhibitor D bei diesem Werkstoffe keine einhundertprozentige Schutzwirkung aufweist.

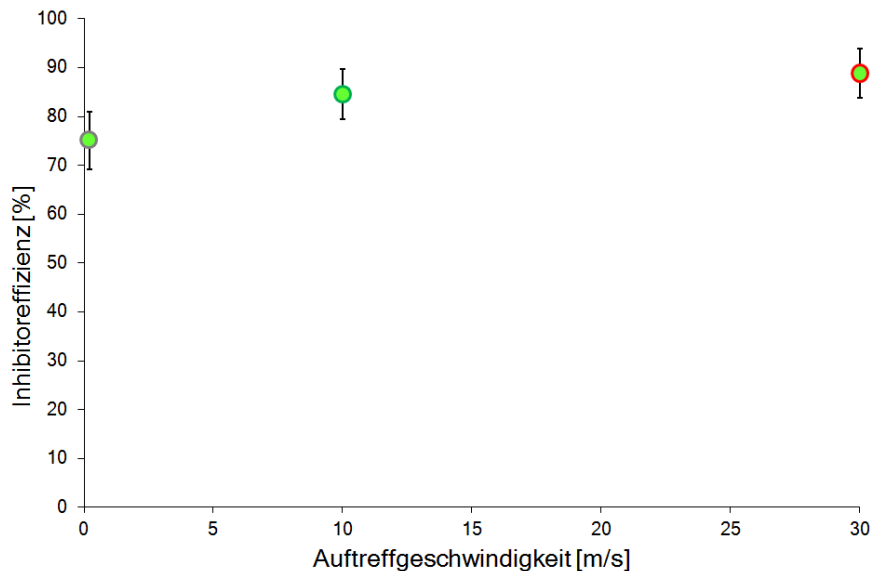


Abb. 6.28. Effizienz des Inhibitors D bei einer Konzentration von 1000 ppm (L80; $\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$)

6.2.3.2 Rohranordnung

Die Normauswertungen (Abb. 6.29) der Testergebnisse der Versuche mit Inhibitor A zeigen, dass wie ursprünglich im vorigen Kapitel 6.2.2.2 angenommen eine Inhibitorosis von 100 ppm eine Schutzwirkung von ca. einem Drittel bei der höchsten Strömungsgeschwindigkeit aufbringen kann (Abb. 6.29 a). Für Rohrproben mit der größten Innenoberfläche (Abb. 6.29 c) stimmt ebenfalls die vorher getroffene Aussage, dass die Schutzwirkung gegen Null geht. Bei der mittleren Strömung (Abb. 6.29 b) wird jedoch im Gegensatz zur vorigen Annahme (50 %) nur eine maximale Schutzrate von ca. 40 % erreicht.

In Abb. 6.30 sind die Normauswertungen der Versuchsergebnisse der Inhibitor tests mit Inhibitor B dargestellt. Bis auf die vermeintlichen Messausreißer (Abb. 6.30 b,

Pos. 2 bei 100 ppm Dosierung und Abb. 6.30 c, Pos. 9 bei 30 ppm Dosierung) kann auch bei dieser Art der Auswertung keine Inhibitorschutzwirkung festgestellt werden.

Der Inhibitor C zeigt bei einer Dosierung von 100 ppm bezogen auf die Flüssigphase eine hundertprozentige Schutzwirkung, unabhängig von den Positionen im Versuchsaufbau, bei allen drei getesteten Geschwindigkeiten (Abb. 6.31). Bei der Dosierung von 30 ppm ist bei einer Betrachtungsweise in welcher die unterschiedlichen Geschwindigkeiten vernachlässigt werden ein Zusammenhang mit der Länge der Prüfstrecke feststellbar. So nimmt die Inhibitorschutzwirkung von Pos. 1 in Abb. 6.31 a über Pos. 2 in Abb. 6.31 b bis zur Pos. 3 in Abb. 6.31 c kontinuierlich ab bis am Ende die Schutzwirkung ab Pos. 4 in Abb. 6.31 a vollständig verloren geht.

Ein ähnliches Bild wie Abb. 6.31, zeigt die graphische Darstellung der Inhibitoreffizienz des Inhibitors D in Abb. 6.32. Dieser Inhibitor zeigt wie der vorig beschriebene, eine einhundertprozentige Schutzrate bei einer Dosierung von 100 ppm. Bei der Dosierung mit 30 ppm sinkt ebenfalls wie beim vorigen Inhibitor die Schutzrate mit ansteigender Rohrlänge, trotzdem ist bis Pos. 4 in Abb. 6.32 a eine Effizienz von 80 % gegeben. Erst auf Pos. 6 in Abb. 6.32 c fällt die Schutzrate auf 0 % ab. Die Datenpunkte der Dosierung mit 10 ppm weisen wie aus Abb. 6.22 zu erwarten war, bis auf die Rohre mit 10 mm Innendurchmesser, keine Schutzraten auf.

Die einzelnen Inhibitoren wurden auch bezüglich ihrer Effizienz bei gleichen Dosierungen verglichen. Abb. 6.33, in welcher der Vergleich mit der Inhibitorkonzentration von 100 ppm dargestellt ist, bestätigt dass mit dieser Konzentration Inhibitor C und D die gleiche Schutzwirkung von 100 % aufweisen. Aus dieser Abbildung ist weiters erkennbar, dass Inhibitor A an allen Positionen und Geschwindigkeiten im Versuchsaufbau eine bessere Schutzwirkung im Vergleich mit Inhibitor B aufweist.

Mit der Dosierung von 30 ppm ist es wie aus Abb. 6.34 ersichtlich möglich, einen Unterschied zwischen Inhibitor C und D festzustellen. Betrachtet man die Position 4 in Abb. 6.34 a, die Position 5 in Abb. 6.34 b und die Position 7 in Abb. 6.34 a so weisen diese bei Inhibitor D im Vergleich zu Inhibitor C noch eine Schutzwirkung von über 50 % auf.

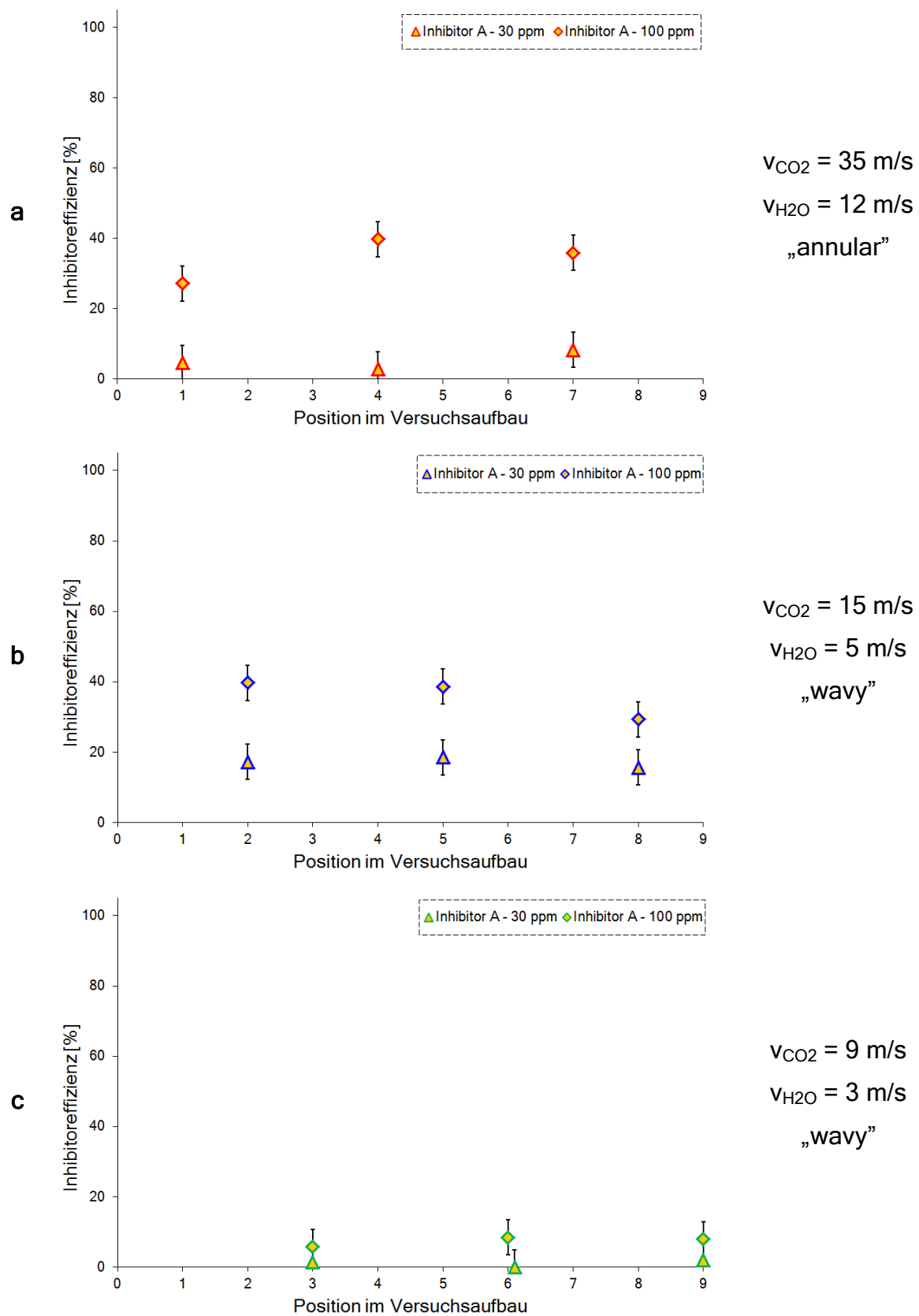


Abb. 6.29: Effizienz des Inhibitors A bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 72 \text{ h}$)

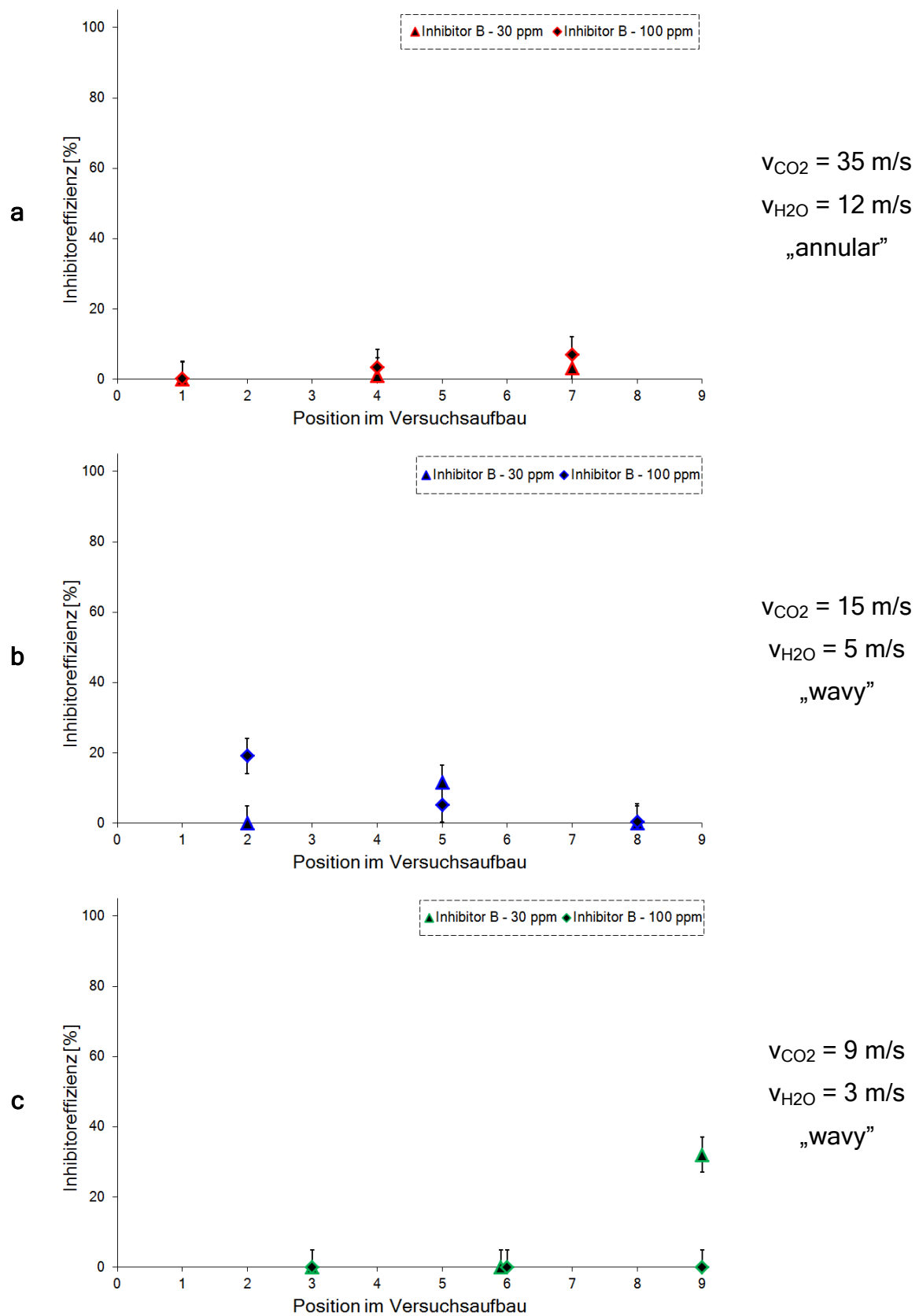


Abb. 6.30: Effizienz des Inhibitors B bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$)

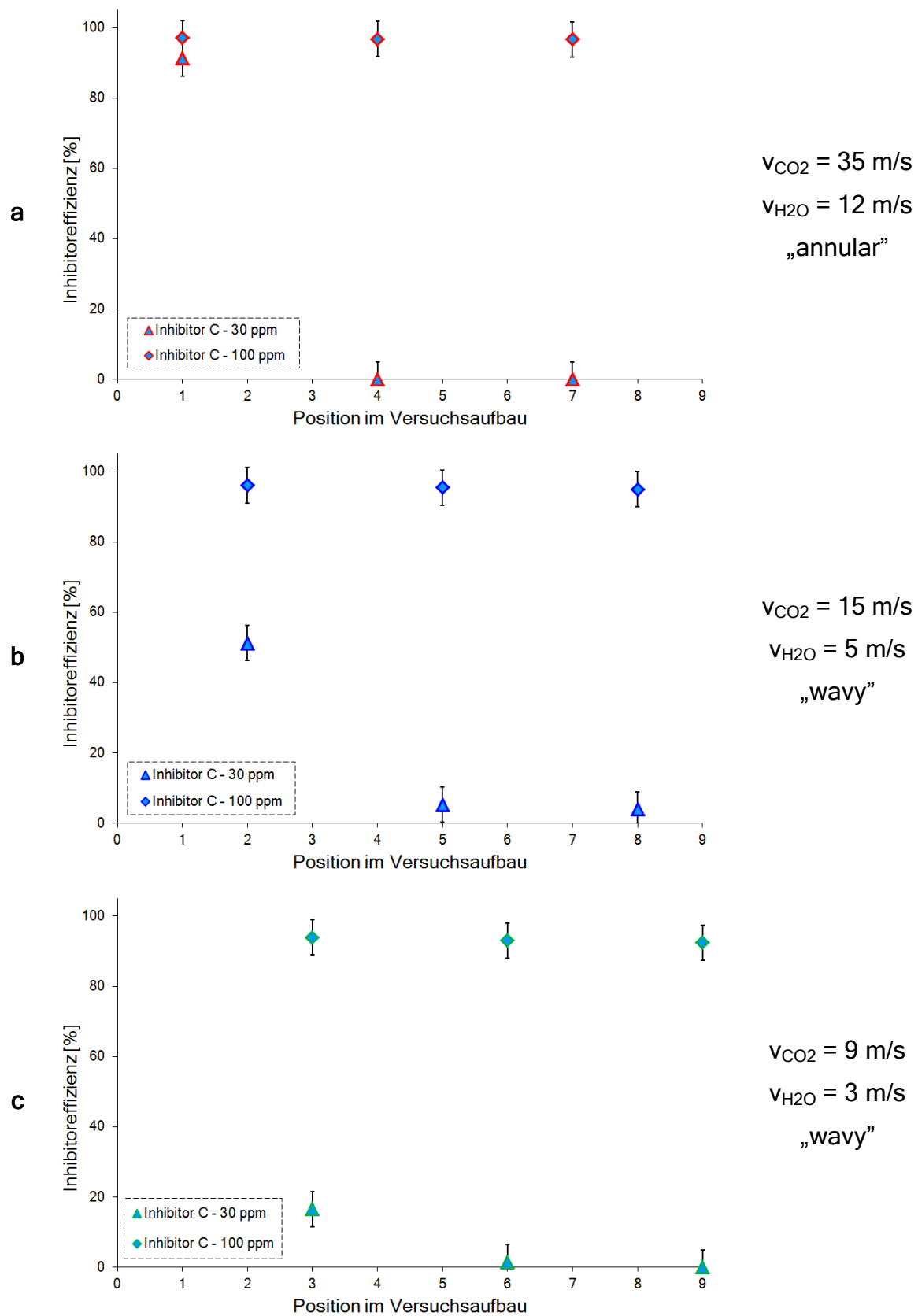


Abb. 6.31: Effizienz des Inhibitors C bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$)

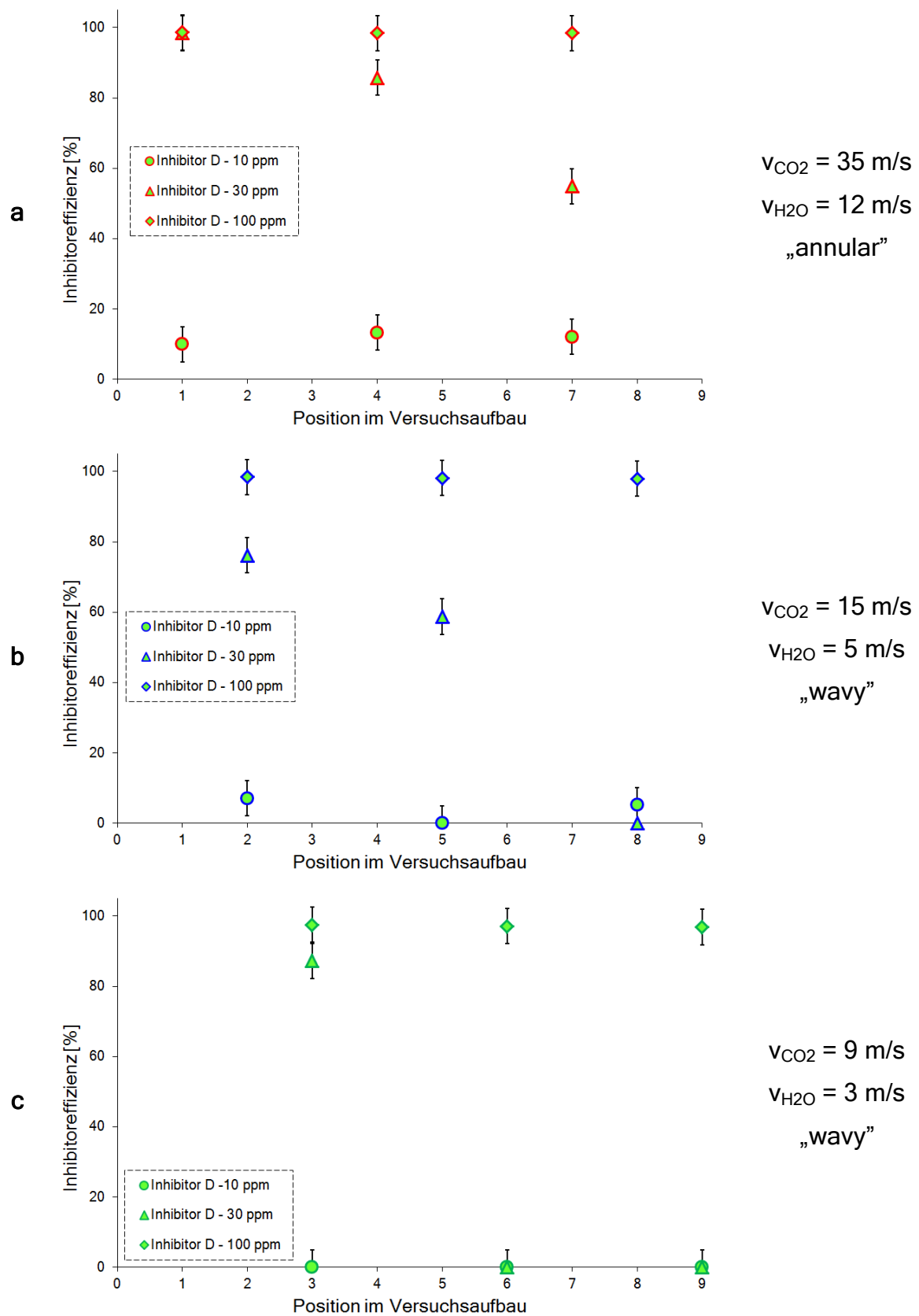


Abb. 6.32: Effizienz des Inhibitors D bei drei unterschiedlichen Konzentrationen (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 72 \text{ h}$)

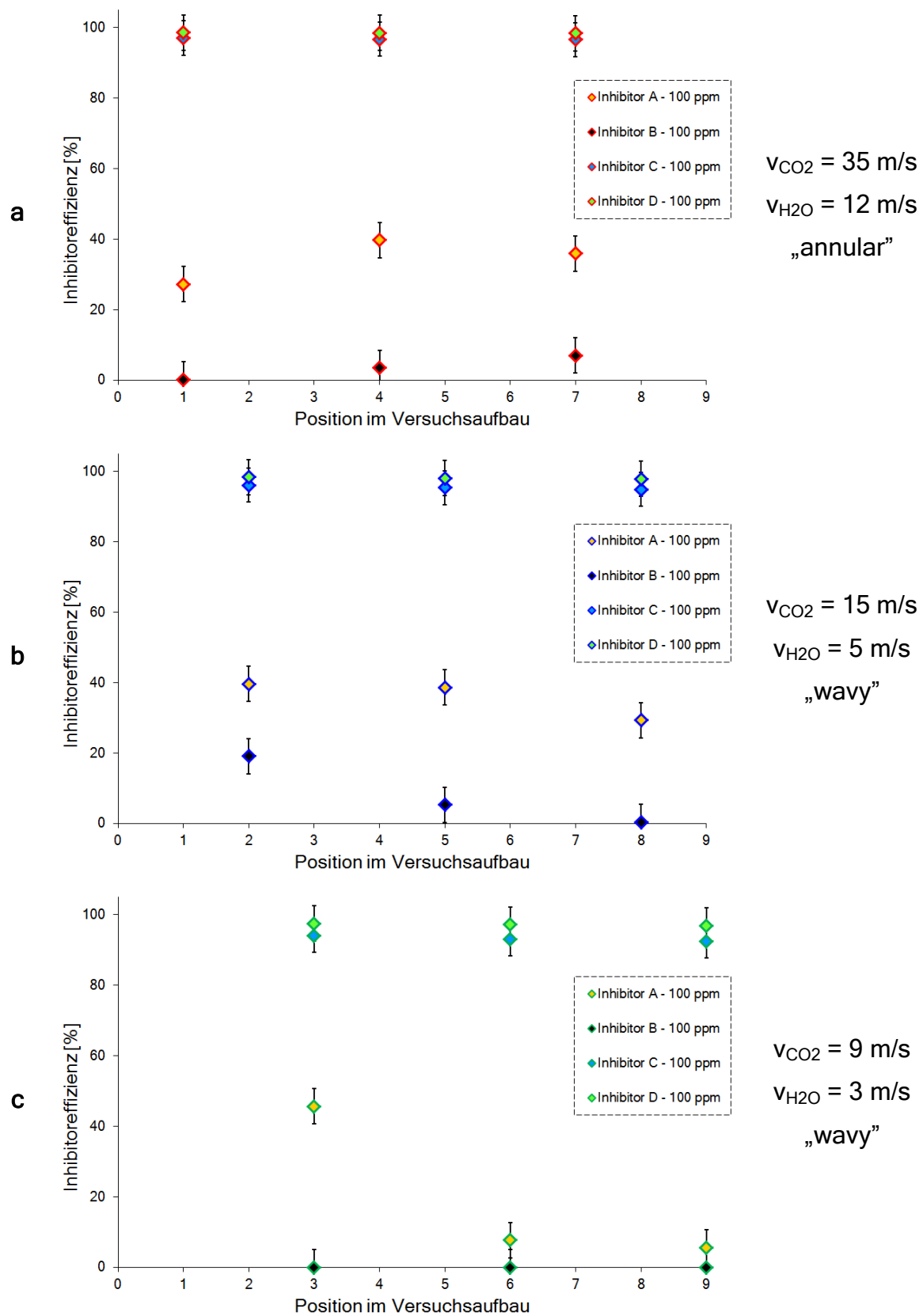


Abb. 6.33: Vergleich der Effizienz von vier Inhibitoren (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 72 \text{ h}$, $c_{\text{Inhibitor}} = 100 \text{ ppm}$)

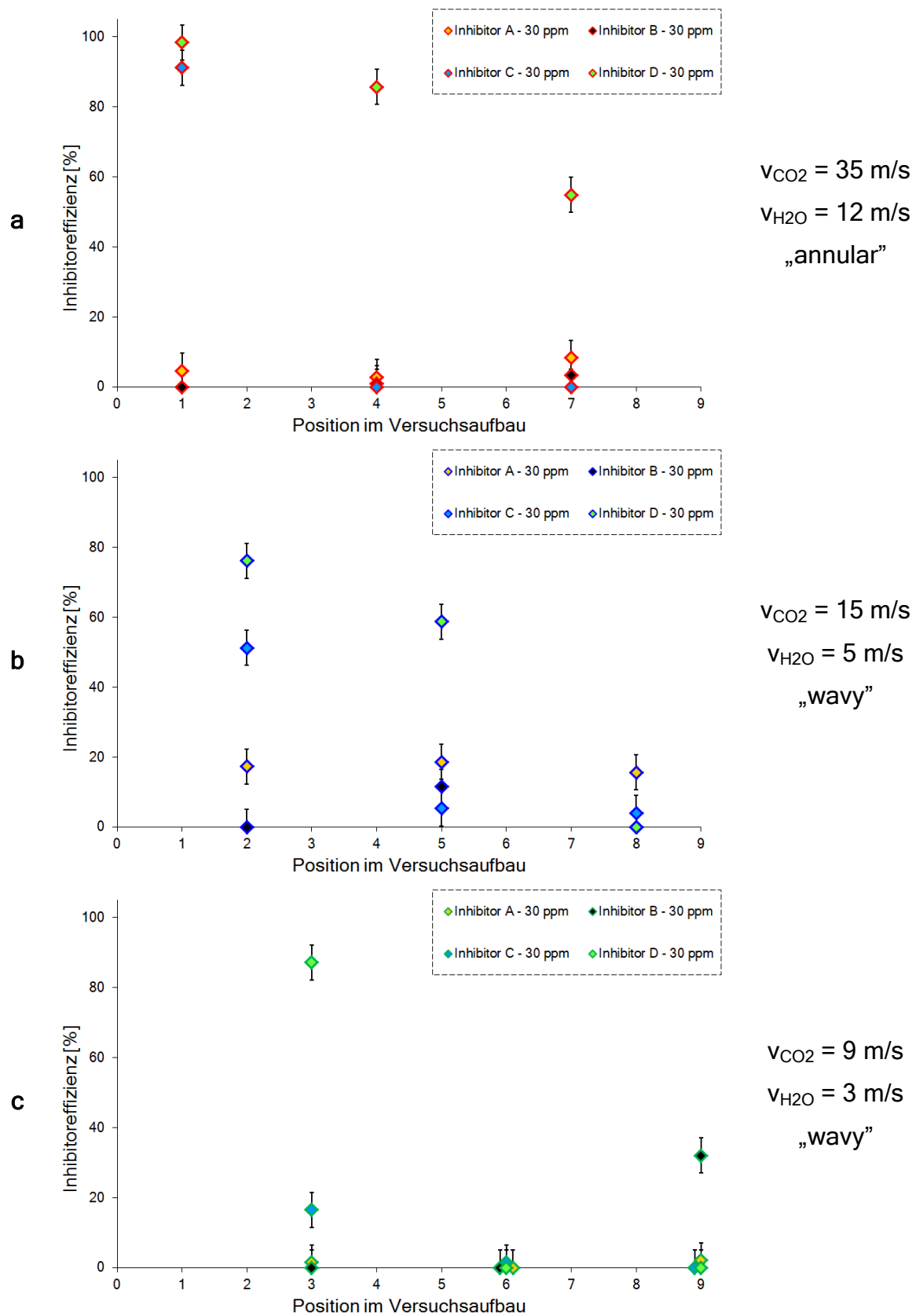


Abb. 6.34: Vergleich der Effizienz von vier Inhibitoren (L80; $p_t = 15 \text{ bar}$; $T = 80 \text{ °C}$; $t = 72 \text{ h}$, $c_{\text{Inhibitor}} = 30 \text{ ppm}$)

6.2.4 Elektrochemie

Es wurden Stromdichte - Potentialkurven (I-U) von L80 Stahlproben in inhibierten 0,1 % NaCl-Lösungen aufgenommen. Ziel dabei war es mit Hilfe der Tafelgeraden die Korrosionsstromdichte (i_{corr}) zu ermitteln. Die I-U Kurven dieser Messungen sind in Abb. 6.35 dargestellt. Die Korrosionsstromdichten und die zugehörigen Ruhepotentiale (E_{Ruhe}), welche aus dem Diagramm ermittelt wurden, sind in Tabelle 6.1 wiedergegeben.

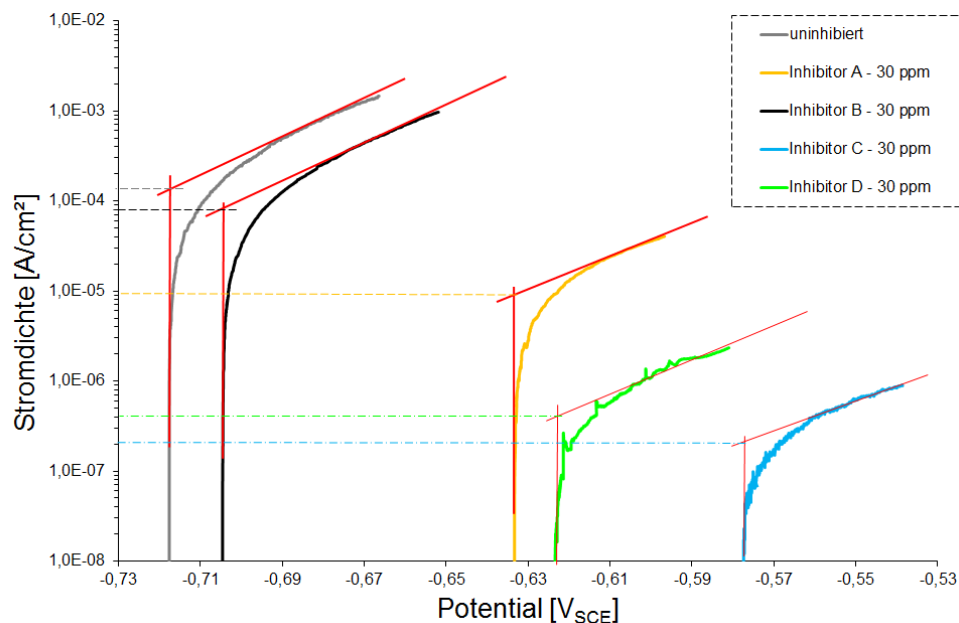


Abb. 6.35: Bestimmung des Korrosionsstroms mit Hilfe der Tafelgeraden (0,1 % NaCl-Lsg.; T = 20 °C; CO₂-gesättigt, c_{Inhibitor} = 30 ppm)

Tabelle 6.1: Korrosionsstromdichte und Ruhepotential bezüglich der einzelnen Inhibitoren

Inhibitor	E_{ruhe} [mV]	i_{corr} [mA/cm ²]
ohne	717	0,1500
A	647	0,0098
B	702	0,0800
C	589	0,0002
D	-0,631	0,0004

Aus den Messdaten der I-U Kurven, welche unter dynamischen Bedingungen aufgenommen wurden (Abb. 6.36), wurden ebenfalls mit Hilfe der Tafelgeraden die Korrosionsstromdichten ermittelt (Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Korrosionsstromdichten bezüglich der einzelnen Inhibitoren in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der RCE

Geschwindigkeit		Korrosionsstromdichte [mA/cm ²]				
[U/min]	[m/s]	Ohne	A	B	C	D
30	0,03	0,0019	0,00031	0,00280	0,00010	0,00054
300	0,3	0,0040	0,00040	0,00360	0,00009	0,00043
3000	3	0,0110	0,00019	0,00012	0,00009	0,00740

Aus diesen Diagrammen und der Tabelle 6.2 ist erkennbar, dass die Korrosionsstromdichten bezüglich der einzelnen Inhibitoren unabhängig von der getesteten Geschwindigkeit bis auf eine Ausnahme immer in der gleichen Reihenfolge angeordnet sind. Die Inhibitoren A, C und D können somit bezüglich der Korrosionsstromdichte wie folgt geordnet werden. Die geringste Stromdichte besitzt Inhibitor C, gefolgt von Inhibitor A und die höchste dieser drei hat Inhibitor D.

Die Ausnahme hierbei ist Inhibitor B. Die Versuche mit diesem Inhibitor haben bei der niedrigsten Geschwindigkeit von 30 U/min eine höhere Stromdichte als die Versuche ohne Inhibitoren. Diese Stromdichte fällt aber mit Anstieg der Geschwindigkeiten und erreicht schlussendlich bei der höchsten Geschwindigkeit den zweitniedrigsten Wert (Abb. 6.36 c).

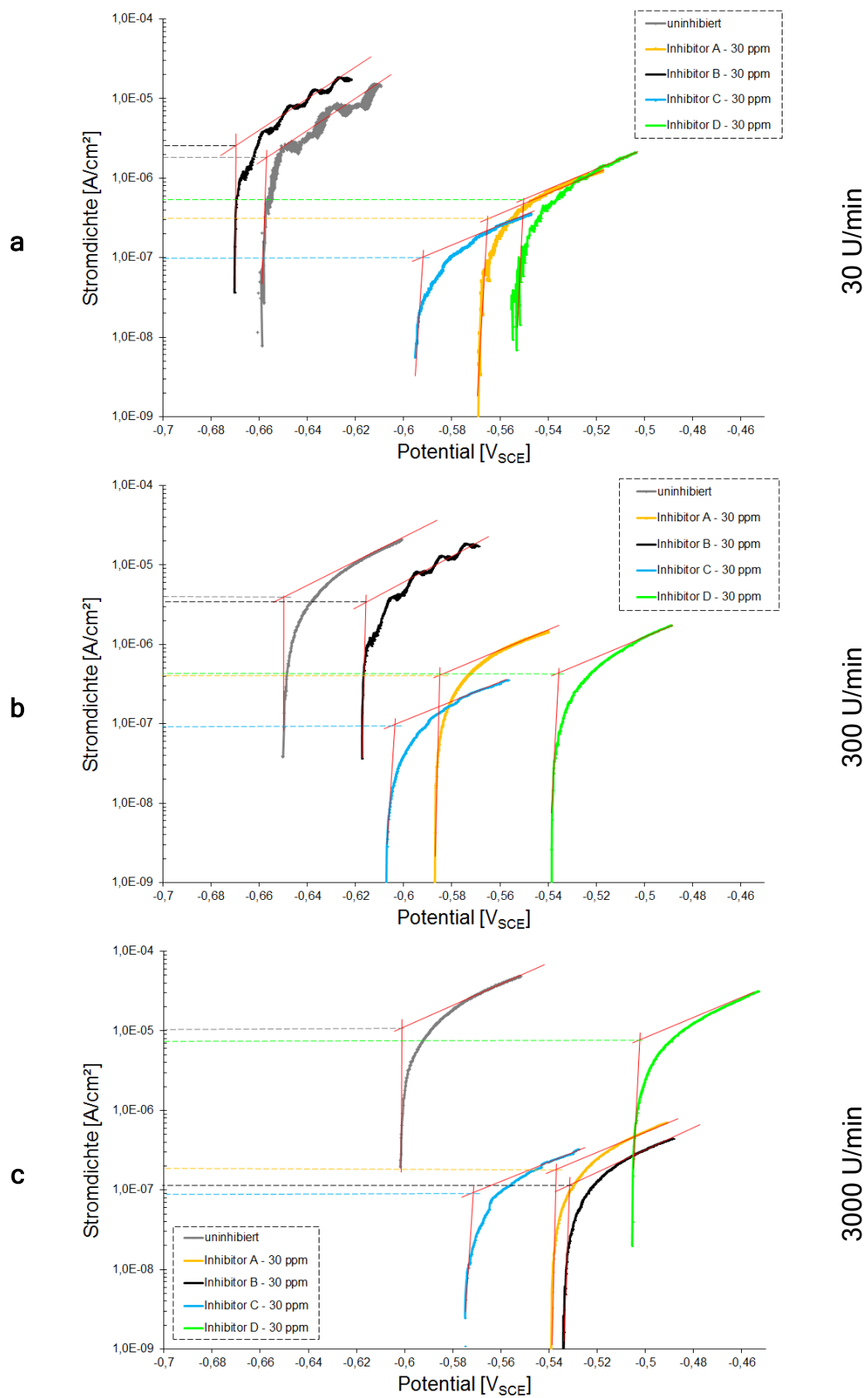


Abb. 6.36: Bestimmung des Korrosionsstroms bei der RCE mit Hilfe der Tafelgeraden (0,1 % NaCl-Lsg.; T = 20 °C; CO₂-gesättigt, c_{Inhibitor} = 30 ppm)

7 Diskussion

7.1 Einfluss der Versuchsparameter

Die Auswahl der richtigen Versuchsparameter ist der wichtigste Punkt um aussagekräftige Versuche durchzuführen. Aus diesem Grund wurden die für die Inhibitoruntersuchungen wichtigen Parameter systematisch untersucht und werden in den folgenden Unterkapiteln kritisch diskutiert.

7.1.1 Chloridkonzentration

Bei der Erdgasförderung wird nicht nur Lagerstättenwasser, welches Chloride enthält mitgefördert, sondern es kommt auch immer wieder zur Kondenswasserbildung, welches destilliertem H₂O entspricht, und ebenfalls mitgefördert wird.

Um festzustellen ob ein Unterschied in den Korrosionsraten abhängig vom Chloridgehalt der Lösung vorhanden ist, wurden Auslagerungsversuche und „Flow-Loop“ Tests durchgeführt. Mit den Auslagerungsversuchen (Abb. 6.5) konnte der in der Theorie für sauerstoffgespülte Lösungen (Kap. 2.3) beschriebene Effekt, dass ein Korrosionsratenanstieg bis zu einer NaCl-Konzentration von 3 % auftritt auch für CO₂-gespülte Lösungen nachgewiesen werden. Wie bereits beschrieben, ist bei dieser Konzentration das Verhältnis zwischen dem Lösungsvermögen für andere Stoffe und der elektrischen Leitfähigkeit für einen korrosiven Angriff am idealsten. Die Art des korrosiven Gases, CO₂ oder O₂, ist für diesen Effekt nicht von Bedeutung.

Bei den „Flow-Loop“-Versuchen konnte der Anstieg der Korrosionsrate bei Zugabe von 3 % NaCl zur Lösung nicht in diesem Ausmaß festgestellt werden. In Abb. 6.6 ist ersichtlich, dass die Abtragsraten zufolge der NaCl-Lösung tendenziell höher liegen als jene welche mit reinem H₂O generiert wurden. Diese Tendenz ist jedoch subjektiv, da die Abweichung der Daten nicht größer ist als der Streubereich der Versuche.

Da die Differenz zwischen den Abtragsraten der beiden Lösungen unter dynamischen Bedingungen verringert wird, kann darauf zurückgeführt werden, dass anders als im stehenden Medium, dem Korrosionsprozess neben der Diffusion auch noch die Konvektion zum Stofftransport zur Verfügung steht. Dies bedingt, dass Elektronen Strecken zwischen anodischen und kathodischen Teilbereichen mit Hilfe des strömenden Fluids überwinden können, welche sie aufgrund der zu geringen elektrischen Leitfähigkeit in stehenden Fluiden nicht in der Lage wären. Die elektrische Leitfähigkeit, welche durch eine höhere Chloridkonzentration verbessert wird, verliert somit unter strömenden Bedingungen an Bedeutung.

Obwohl die elektrische Leitfähigkeit an Bedeutung in strömenden Medien verliert, muss davon ausgegangen werden, dass die NaCl-Lösung auch bei Strömungen ihre erhöhte Aggressivität im Vergleich zu H₂O behält, auch wenn diese nicht mehr so ausgeprägt ist. Denn die Elektronen in der NaCl-Lösung können ebenfalls bedingt durch die Strömung Distanzen zwischen Anode und Kathode überwinden, welche sie im ruhenden Medium nicht überbrücken könnten. Ein Indiz dafür, dass diese Annahme korrekt ist, ist die Tendenz zu leicht höheren Abtragsraten in Abb. 6.6.

Da, wie oben angeführt, der Unterschied zwischen den beiden korrosiven Medien kleiner als die Streubreite der Versuche war, wurde aus rein wirtschaftlichen Gründen die Entscheidung getroffen, dass alle Versuche im „Flow-Loop“-System (ErCo2) mit reinem H₂O und nicht mit einer 3 % NaCl-Lösung durchgeführt werden.

7.1.2 Stahlgüte

Nachdem der Einfluss des Gefüges und der Stahlzusammensetzung, speziell die Eigenschaft von Chrom, auf die Korrosionsbeständigkeit unter CO₂-Bedingungen noch nicht hinreichend geklärt ist, wurden in der Rohrströmung unterschiedliche Chromgehalte und Gefüge untersucht.

Abb. 6.7 zeigt, dass die Stahlgüte J55, welche ein normalisiertes Gefüge mit einem Chromanteil von 0,41 % hat, die mit Abstand größte Korrosionsrate an allen Messpositionen und bei allen Geschwindigkeitsprofilen aufweist. Dem gegenüber sind bei allen drei Strömungen und bei allen Positionen im Versuchsaufbau die Abtragsraten der Stahlgüte L80 am niedrigsten. Da die Güte L80 sowohl einen höheren Chromgehalt, ca. 1 %, und zusätzlich ein Vergütungsgefüge aufweist, ist es mit diesen beiden Werkstoffen nicht möglich den Einfluss des Gefüges separat vom Einfluss des Chroms zu bewerten. Darum wurde die Stahlgüte L80 einer Normalisierungsglühung unterzogen. Die Abtragsraten dieser modifizierten Stahlgüte (L80_N) liegen zwischen den Abtragsraten der anderen beiden Güten. Mit Hilfe dieses L80_N können nun die einzelnen Effekte des Chroms und des Gefüges erklärt werden.

Nachdem chemisch gesehen der L80 und der L80_N identisch sind, können die geringeren Abtragsraten des L80 im Vergleich mit dem L80_N auf den Unterschied im Gefüge zurückgeführt werden. Das Vergütungsgefüge des L80 hat eine bessere Korrosionsbeständigkeit als das normalisierte Gefüge.

Die Abtragsraten in Abb. 6.7 a zeigen, dass die Gefügeänderung zirka eine Verdopplung der Abtragsraten an Position 1 bewirkt. Betrachtet man zusätzlich die Korrosionsschichtdicken nach den Versuchen (Abb. 7.1) so ist sichtbar, dass diese bei der normalisierten Güte L80_N ebenfalls ca. zweimal so dick ist wie jene des L80.

Das Schliffbild der L80_N-Güte in Abb. 7.1 zeigt zusätzlich, dass in der Sideritschicht noch die Zementitlamellen vorhanden sind (rote Pfeile in Abb. 7.1). Diese bestätigen, dass sie als örtliche Kathode wirken und dadurch den Angriff beschleunigen.

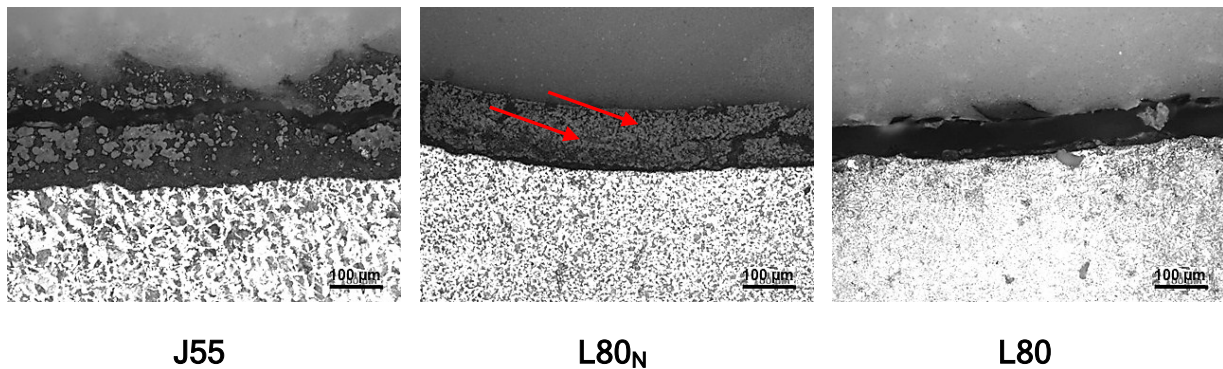


Abb. 7.1: Gegenüberstellung der Korrosionsdeckschichten unterschiedlicher Stahlgüten nach einem ErCo₂-Versuch (Pos. 1; T = 80 °C; pt = 15 bar; t = 72 h, v_{CO₂} = 35 m/s; v_{H₂O} = 12 m/s)

Der Einfluss des Chroms kann mit Hilfe des Vergleichs des L80_N mit dem J55, aufgrund des gleichen Gefüges, beschrieben werden. Der um ca. 0,5 % höhere Chromanteil beim L80_N reduziert die Korrosionsrate wie in Abb. 6.7 a an Position 1 ersichtlich um ca. ein Drittel. Diese Reduktion kann ebenfalls, wie bereits beim Gefügeeinfluss gezeigt, mit Hilfe der Korrosionsschichtdicke (Abb. 7.1) bestätigt werden.

Betrachtet man die Schliffbilder des J55 und L80_N (Abb. 7.1) ist weiters ein Unterschied in der Korngröße festzustellen. Dieser Unterschied bewirkt zwar, dass die anodischen und kathodischen Teilbereiche der Probenoberfläche beim L80_N kleiner sind als beim J55, die Gesamtfläche der anodischen und kathodischen Bereiche aber konstant bleiben. Aus diesem Grund kann ein möglicher Einfluss der unterschiedlichen Korngrößen vernachlässigt bzw. ausgeschlossen werden.

Die Untersuchungen zeigen, dass das Zulegieren von Chrom bereits in kleinsten Mengen unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Reduktion der Korrosionsrate bewirkt.

Für den Einfluss der Stahlgüte unter diesen Versuchsbedingungen kann somit folgende Faustformel für die Abtragsrate aufgestellt werden:

$$[\text{mm/a}]_{\text{Vergütet mit 1 \% Cr}} < [\text{mm/a}]_{\text{Normalisiert mit 1 \% Cr}} < [\text{mm/a}]_{\text{Normalisiert mit 0,4 \% Cr}}$$

7.1.3 Prüfzeit

Es ist hinlänglich bekannt, dass ein korrosiver Angriff auf einer blanken, nicht belegten Metalloberfläche schneller von statten geht als auf einer bereits belegten Oberfläche.

Die Dauer, welche notwendig ist, um einen quasi stationären Bereich zu erreichen, bei welchem die Korrosionsrate abhängig von der Versuchsdauer nicht weiter ansteigt, wurde wie in Abb. 6.8 ersichtlich mit drei unterschiedlichen Prüfzeiten ermittelt.

Die beiden Messwerte (Abb. 6.8, Strang 5 und 9), welche nach einer Versuchszeit von zehn Tagen höhere Abtragsraten aufweisen als nach drei Tagen, wurden aufgrund der anderen Messdaten als ungültige Messwerte eingestuft und somit nicht weiter berücksichtigt.

Aus diesem Diagramm (Abb. 6.8) ist ersichtlich, dass die Abtragsraten mit Berücksichtigung der Versuchsstreuung bereits nach einer dreitägigen Versuchsdauer ihren „Steady-State“ Bereich erreicht und somit ab diesem Zeitpunkt zeitunabhängig sind. Dies bedeutet, der Abtrag bleibt bezogen auf die Zeit konstant, egal ob man drei oder 30 Tage testet.

Der Grund für diesen anfänglich höheren Materialabtrag liegt wie oben bereits erwähnt darin, dass die blanken Metalloberflächen schneller korrodieren als Metallflächen, welche bereits mit Korrosionsprodukten belegt sind. Erst wenn diese blanken Flächen vollständig korrodiert und mit Korrosionsprodukten belegt sind, nimmt die Abtragsrate ab. Die Korrosionsrate pendelt sich dann in einem Bereich ein, in welchem gleichviel „neues“ Material korrodiert wird als wie bereits entstandene Korrosionsprodukte abtransportiert werden.

7.1.4 CO₂-Partialdruck

Einer der wichtigsten Einflüsse in Bezug auf die CO₂-Korrosion ist der Partialdruck des Kohlendioxids. Die Literatur (Kap. 2.2) beschreibt diesbezüglich, dass der CO₂-Partialdruck bis zum Erreichen von 10 bar den pH-Wert beeinflusst und ab diesem Druck den pH-Wert nicht weiter ändert.

Beruhend auf diesen Angaben wurden deshalb zwei Versuche mit CO₂-Partialdrücken unter 10 bar und ein Versuch mit einem Partialdruck über 10 bar durchgeführt (Abb. 6.9).

Bei diesen Versuchen zeigt sich, dass unter rein erosiven Bedingungen (0 bar CO₂) keine Materialabträge gravimetrisch nachgewiesen werden können. Bei einem CO₂-Partialdruck von 1,5 bar ist bei allen drei Strömungen ein Abtrag messbar. Dieser steigt bei allen drei Geschwindigkeitsprofilen an der vordersten gemessenen Position nochmals um mindestens das Dreifache an wenn der Partialdruck auf 15 bar erhöht wird.

Zusätzlich zur gravimetrischen Auswertung wurde mit Hilfe von metallographischen Querschliffen (Abb. 7.2) der Korrosionsangriff bewertet.

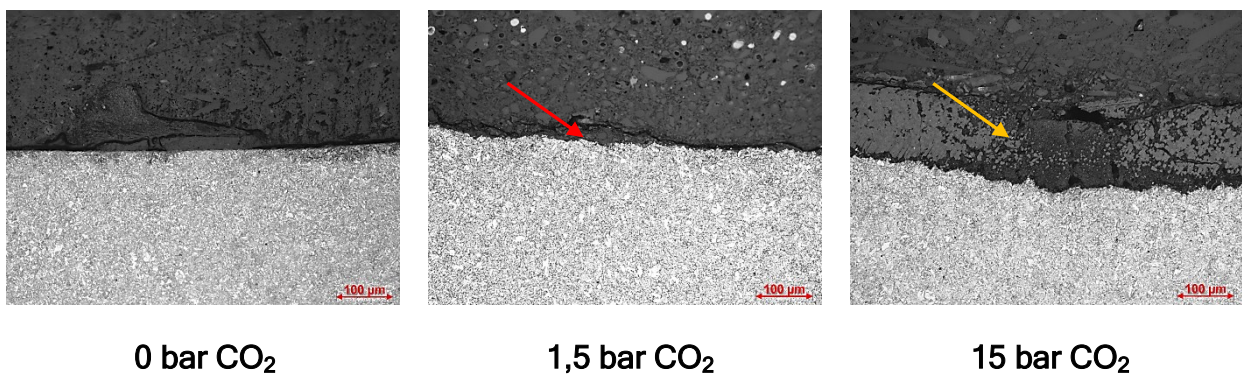


Abb. 7.2: Gegenüberstellung der Korrosionsdeckschichten bei unterschiedlichen CO₂-Partialdrücken nach einem Versuch mit Rohrströmung (Pos. 1; L80; T = 80 °C; p_t = 15 bar; t = 72 h, v_{CO2} = 35 m/s; v_{H2O} = 12 m/s)

Auf diesen Abbildungen ist ersichtlich, dass die Rohrinneoberflächen bei Versuchen mit einem CO₂-Partialdruck von 0 bar auch nach dem Versuch äußerst glatt ist und keine Spuren eines korrosiven Angriffs aufweist. Bei einem Partialdruck von 1,5 bar

hingegen sind Anzeichen einer Sideritschicht (roter Pfeil in Abb. 7.2) sowie eine raue Oberfläche zu detektieren. Beides ist ein Beweis für einen korrosiven Angriff. Vergleicht man diesen Angriff mit jenen bei einem Partialdruck von 15 bar, so erkennt man speziell an der ausgeprägten Sideritschicht (gelber Pfeil in Abb. 7.2), dass 15 bar CO₂ den korrosiven Angriff nochmals drastisch verstärken.

Dass sich der Korrosionsangriff mit zunehmendem CO₂-Partialdruck erhöht, liegt zum einen wie in der Literatur beschrieben an der höheren Konzentration der Kohlensäure (H₂CO₃), welche in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht wurde und zum anderen am abfallenden pH-Wert.

Der Einfluss des pH-Wertes konnte im Versuchsaufbau aufgrund der hohen Drücke und dem hohen GLR von ~20 000 nicht direkt untersucht werden. Es können aber an Hand der Testergebnisse folgende Schlussfolgerung getroffen werden.

Betrachtet man die Abtragsraten, welche bei einem CO₂-Partialdruck von 15 bar aufgenommen wurden, speziell bei jenen der Stahlsorte J55 (Abb. 6.7), so sieht man, dass der Abtrag von der Position 1 im Versuchsaufbau bis zur Position 9 kontinuierlich abnimmt. Diese Abnahme kann mit einer logarithmischen Trendline angenähert werden. Dies wiederum lässt auf einen Zusammenhang mit dem pH-Wert schließen, welcher ebenfalls eine logarithmische Funktion der Wasserstoffionenaktivität [156] ist und somit mit der kathodischen Teilreaktion des Korrosionsprozesses in Verbindung steht. Der Zusammenhang zwischen der Abnahme der Korrosionsrate und dem pH-Wert bedeutet, dass sich das korrosive Medium beim Durchströmen der Teststrecke verbraucht und somit milder wird.

Es gibt zwei Tatsachen welche diese Aussage untermauern. Erstens, der Abfall der logarithmischen Trendline beim J55, welcher die höchsten Abtragsraten aufweist, ist viel ausgeprägter als beim L80, welcher die niedrigsten Abtragsraten aufweist. Zweites verläuft die Trendline der Abtragsraten des Versuches mit 0 bar CO₂ horizontal und jene des Versuches mit 1,5 bar CO₂ mit einer deutlich geringeren Steigung als jene des Versuches mit 15 bar CO₂.

Der Umkehrschluss dieser Beobachtungen führt zu der Erkenntnis, dass bereits eine kleine pH-Wertänderung einen großen Einfluss auf die Abtragsraten hat und sich dadurch bezogen auf Abb. 2.5 bereits geringe CO₂-Partialdrucksteigerungen unter einem CO₂-Partialgesamtdruck von 10 bar äußert negativ auf die Korrosionsbeständigkeit der Stähle auswirkt.

7.2 Einfluss der Testapparaturen

7.2.1 Düsenanordnung (ErCo1)

Die Inhibitoren wurden mit drei unterschiedlichen Prüfverfahren untersucht, wobei jedes dieser Verfahren gewisse Einschränkungen aufweist.

Die Versuche mit der Düsenanordnung (ErCo1) sind im Vergleich zu den Versuchen mit der Rohranordnung (ErCo2) deutlich günstiger, der Nachteil ist hierbei jedoch, dass mit dieser Anlage keine richtigen Rohrströmungen nachgestellt werden können. Selbst wenn der Aufprallwinkel auf die kleinstmöglich einstellbare Auslenkung von 30 ° gestellt wird, erreichen die Abtragsraten Werte, welche um über eine Zehnerpotenz über jenen einer richtigen Rohrströmung liegen. Aus diesem Grund wurde im Umkehrschluss für die Inhibitortests mit der Versuchsanlage mit Düsenanordnung eine Dosierung von 1000 ppm gewählt, welche somit ebenfalls eine Zehnerpotenz über der praxisüblichen Dosierung liegt.

Ein weiterer Nachteil dieses Versuchsaufbaus ist, dass pro Versuch nur ein Messwert generiert werden kann.

Es ist jedoch möglich mit dieser Anlage Untersuchungen bezüglich der Schutzwirkungen von Inhibitoren durchzuführen. Es kann ein Unterschied in der Effizienz der einzelnen Inhibitoren ermittelt und somit eine Reihung vorgenommen werden. Die Ergebnisse sind jedoch ohne Realitätsbezug (zu hohe Abtragsraten und zu hohe Dosierungen) und dies hat zur Folge, dass der Versuchsaufbau mit Düsenanordnung als weniger geeignetes Prüfverfahren zur Inhibitorcharakterisierung unter Strömungsbedingungen einzustufen ist.


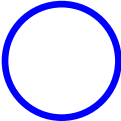
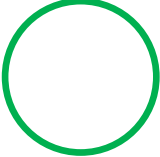
7.2.2 Rohranordnung (ErCo2)

Die Versuche mit der Rohranordnung (ErCo2) haben den Vorteil, dass die in der Praxis tatsächlich vorherrschenden Rohrströmungen über eine längere Strecke untersucht werden können und zusätzlich während eines Versuches mehrere Proben getestet werden können. Zu berücksichtigen hierbei ist allerdings der in Kap. 7.1.4 beschriebene Verbrauch des Prüfmediums.

Der Einsatz verschiedener Durchmesser während eines Versuches bringt den Vorteil, dass drei unterschiedliche Geschwindigkeitsprofile mit zwei unterschiedlichen Strömungsschaubildern zeitgleich getestet werden können. Diese unterschiedlichen Strömungsschaubilder verursachen jedoch unterschiedlich große Angriffsflächen im Inneren der Rohre (Abb. 6.12), welche bei der Berechnung der Abträge ebenfalls berücksichtigt werden sollten.

Der größte Nachteil, der entsteht, wenn diese verschiedenen Rohrinne Durchmesser zeitgleich eingesetzt werden, ist jener, dass sich damit auch die Innenrohroberfläche ändert (Tabelle 7.1). Diese Änderung der Oberflächen muss berücksichtigt werden, denn andernfalls würden die ermittelten Abtragsraten, wie am Beispiel des Inhibitors A (Abb. 6.19) gezeigt, den Eindruck erwecken, dass die Inhibitoren bei langsamen Geschwindigkeiten schlechter wirken als bei höheren, was wiederum widersprüchlich zu jeder bekannten Literatur wäre und somit ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 7.1: Verhältnis von Innendurchmesser zur Innenoberfläche der ErCo2-Rohrproben

Innendurchmesser		Umfang	Oberfläche
10 mm		3,14 cm	56,52 cm ²
15 mm		4,71 cm	84,78 cm ²
20 mm		6,28 cm	113,04 cm ²

7.2.3 Elektrochemie

Ein Nachteil der beiden oberhalb beschriebenen Verfahren ist, dass mit den Versuchen keine Aussage über die Kategorie, in welche die Inhibitoren einzuordnen sind, getroffen werden kann.

Diese Einteilung ist jedoch mit Hilfe der Elektrochemie möglich. Die Ergebnisse diesbezüglich ergaben, dass alle vier untersuchten Inhibitoren den anodischen Inhibitoren zuzuordnen sind, da sie das Ruhepotential der Stahlprobe durch ihre Zugabe zu edleren Werten verschieben und somit die anodische Eisenauflösung reduzieren (Abb. 6.35).

Die rotierende Zylinderelektrode (RCE) ist aufgrund der zur Versuchsdurchführung notwendigen hohen Flüssigkeitsmenge nicht zur Charakterisierung der Inhibitoren für Gasfeldanwendungen geeignet. Diese Tatsache wird von den Ergebnissen, welche in Abb. 6.36 wiedergegeben sind, bestätigt. Die RCE-Ergebnisse ergeben eine komplett andere Reihung bezüglich der Effizienz der Inhibitoren, als jene der Versuche unter annähernd realen Gasfeldbedingungen in den Versuchsanlagen mit Düsen- (ErCo1) und Rohranordnung (ErCo2).

Bei keinem dieser Versuche weist Inhibitor D, welcher in beiden Versuchsanlagen (ErCo1 und ErCo2) die beste Schutzwirkung zeigt, die kleinste Korrosionsstromdichte auf. Bei der höchsten Umdrehungsgeschwindigkeit hat Inhibitor B, welcher wiederum in allen Versuchen (ErCo1 und ErCo2) die schlechtesten Ergebnisse erzielte, die zweitniedrigste Korrosionsstromdichte.

7.3 Inhibitoren

7.3.1 Vergleich der Abtragsraten

Die Inhibitorschutzwirkung wurde in dieser Arbeit sowohl mit Hilfe der tatsächlichen gemessenen Abtragsraten (Kap. 6.2.2) als auch mit Hilfe der normierten, prozentuellen Auswertung (Kap. 6.2.3) angegeben.

Der Unterschied der beiden Möglichkeiten ist mit Hilfe der Tabelle 7.2 erklärt. Die Daten in dieser Tabelle zeigen, dass die tatsächliche Reduktion des Materialverlustes durch Inhibierung bei einer Geschwindigkeit von 10 m/s bei 72 mm/a liegt. Bei höherer Geschwindigkeit (30 m/s) kann sogar eine Reduktion um 100 mm/a festgestellt werden. Diese Betrachtungsweise würde die Schlussfolgerung nach sich ziehen, dass die Schutzwirkung des Inhibitors mit steigender Geschwindigkeit zunimmt.

Tabelle 7.2 Gegenüberstellung der Inhibitorschutzwirkung bezüglich der unterschiedlichen Auswertemethoden (J_{55} ; $\alpha_{\text{Auftreff}} = 30^\circ$; $p = 15 \text{ bar}$; $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 70 \text{ h}$; $v_{\text{NaCl-Lsg.}} = 0,2 \text{ l/h}$; $v_{\text{CO}_2} = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $c_{\text{Inhibitor A}} = 1000 \text{ ppm}$)

Geschwindigkeit	Abtrag ohne Inhibitor	Abtrag mit Inhibitor	Reduktion	Effizienz
10 m/s	105 mm/a	33 mm/a	72 mm/a	69 %
30 m/s	186 mm/a	86 mm/a	100 mm/a	54 %

Betrachtet man aber nun die prozentuelle Inhibitoreffizienz so sinkt diese beim Anstieg der Geschwindigkeit. Dies ist auf die höheren „Nullwerte“ (Abtrag ohne Inhibitor) zurückzuführen, welche wiederum einen starken Einfluss auf die Effizienzberechnung (Glg. 4.1) haben.

Welches dieser beiden Auswerteverfahren angewandt wird, ist somit für den jeweiligen Einzelfall zu klären. Da es jedoch in der petrochemischen Industrie üblich ist, die Inhibitoreffizienz in der normgerechten Prozentangabe zu beschreiben, sollte bei einer Abweichung von dieser dies speziell angegeben werden.

Die Tatsache, dass einige Messwerte bei den Inhibitoruntersuchungen, speziell mit 30 ppm (Abb. 6.24), an den hinteren Positionen im Versuchsaufbau mit Rohrströmungen über den Trendlinien der „Nullwerte“ liegen, kann dadurch erklärt werden, dass an den vorderen Positionen der jeweilige Inhibitor noch nicht verbraucht ist und dadurch die Metalloberfläche schützt. Dies hat zur Folge, dass der Stahl nicht korrodiert und dadurch der pH-Wert nicht ansteigt. Somit ist bei den hinteren Positionen, wenn die Inhibitorwirkung nachlässt, das korrosive Medium mit einem solch niedrigen pH-Wert vorhanden, welchen es bei Versuchen ohne Inhibitoren nur an den vordersten Positionen hat. Dadurch entstehen in den hinteren Positionen Abtragsraten, welche bei Versuchen ohne Inhibitoren nur an den vorderen Positionen zu finden sind.

Betrachtet man in Abb. 6.33 a die unterschiedlichen Schutzraten bei einer Dosierung von 100 ppm, so ist ersichtlich, dass alle Inhibitoren, mit Ausnahme des Inhibitors B, eine Reduktion der Abtragsraten bewirken. Inhibitor C und D können sogar eine Effizienz von 100 % aufweisen.

Der Vergleich bei 30 ppm in Abb. 6.34 zeigt ein noch differenzierteres Bild. Aus diesem ist ersichtlich, dass auch die beiden Inhibitoren C und D ihre Schutzwirkung bei ansteigenden Rohrlängen verlieren. Wie bereits in Kap. 6.2.3.2 beschrieben, kann der Inhibitor D seine Schutzwirkung länger, bezogen auf die Rohrlänge, als Inhibitor C aufrechterhalten.

Der Strömungseinfluss der unterschiedlichen Rohrinne Durchmesser ist bei diesen beiden Inhibitoren zu vernachlässigen, da beide auch bei der höchsten Geschwindigkeit einen 100 % Schutz bewirken können.

Die untersuchten Inhibitoren können somit wie folgt bezüglich ihrer Effizienz gereiht werden:

Inhibitor D > Inhibitor C > Inhibitor A > Inhibitor B

Die Unterschiede in den Wirkleistungen der einzelnen Inhibitoren ist mit Hilfe deren chemischer Zusammensetzungen erklärbar.

7.3.2 Zusammensetzung der Inhibitoren

Mit Hilfe der Sicherheitsdatenblätter (Tabelle 5.3) und der Elektrochemie (Abb. 6.35) war es möglich, alle Inhibitoren als organische Inhibitoren einzustufen, welche hauptsächlich die anodische Teilreaktion, die Eisenauflösung unterbinden.

Die korrosionshemmenden Moleküle dieser Inhibitoren wurden mittels Gas- und Flüssigkeitschromatographie bestimmt und sind nachfolgend beschrieben.

Inhibitor A schützt, indem sich die polaren Stickstoff- (blau in Abb. 7.3) und Phosphoratom (gelb in Abb. 7.3) an die Metalloberfläche anhaften und die unpolaren Kohlenwasserstoffschwänze das korrosive Medium von der Metalloberfläche abhalten.

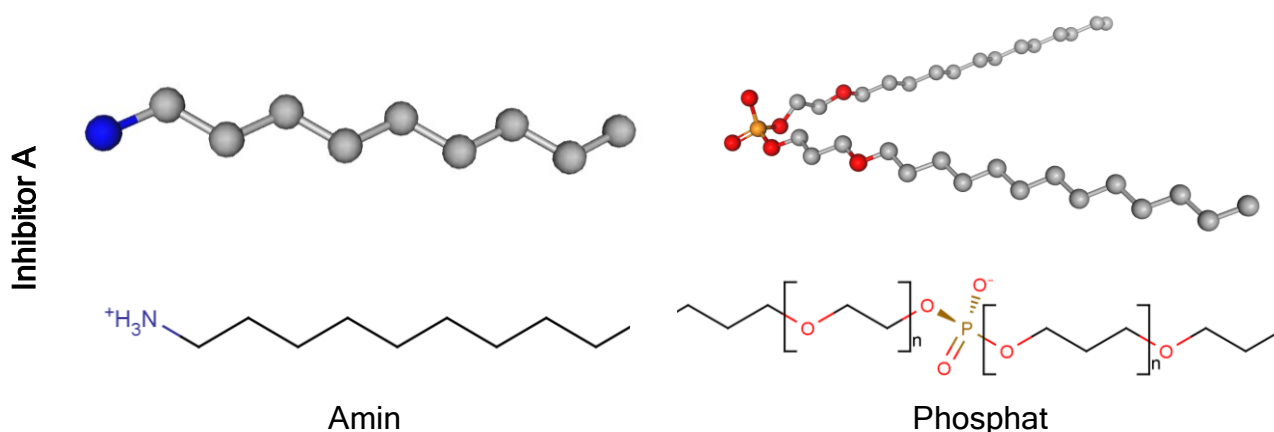


Abb. 7.3: Wirkkomponenten des Inhibitors A

Als Schwachpunkt dieser Moleküle gilt die „Sauerstoffbrücke“ (rot in Abb. 7.3) der Moleküle in welcher die Charakteristik von polar zu unpolar wechselt. Wird diese Brücke durch äußere Kräfte (z.B. Strömung) aufgebrochen, so verschwindet der unpolare Teil und das Phosphat verliert seine schützende Wirkung. Das Phosphoratom selbst haftet so fest am Stahl, dass es keine äußeren Kräfte entfernen können.

Inhibitor B (Abb. 7.4) besitzt ebenfalls phosphorhaltige Bestandteile. Diese sind im Gegensatz zu Inhibitor A keine Phosphate, sondern Ester der Phosphorsäure, wirken aber auf die gleiche Art und Weise wie die oben beschriebenen Phosphate. Die zweite wichtige Komponente bei diesem Inhibitor ist das Imidazolin.

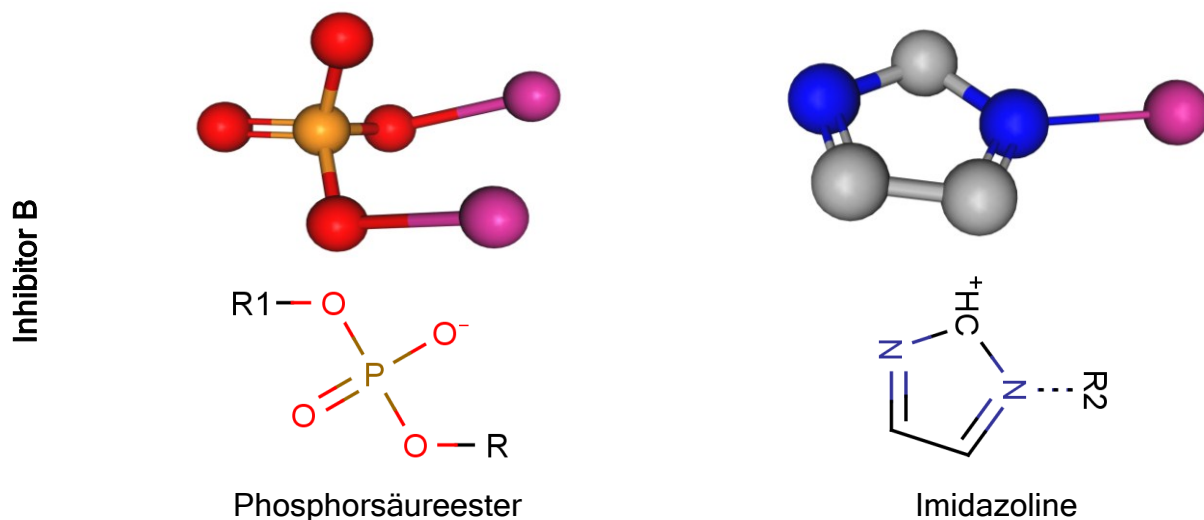


Abb. 7.4: Wirkkomponenten des Inhibitors B

Die Literatur beschreibt, dass imidazolinhaltige Inhibitoren eine gute Schutzwirkung aufbringen, da beide Stickstoffatome (blau in Abb. 7.4) an der Metalloberfläche anhaften und somit eine großflächige Bedeckung schaffen. Trotzdem wirkt dieser Inhibitor in den durchgeführten Versuchen mit Abstand am schlechtesten.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass Inhibitor B nicht wasserlöslich ist (Tabelle 5.4) und es dadurch zur Mizellenbildung (Abb. 7.5) kommt. Bei einer Mizelle verbinden sich entweder alle unpolaren (Abb. 7.5 a) oder alle polaren Enden (Abb. 7.5 b) solcher bipolaren Moleküle und kapseln sich in sich ab.

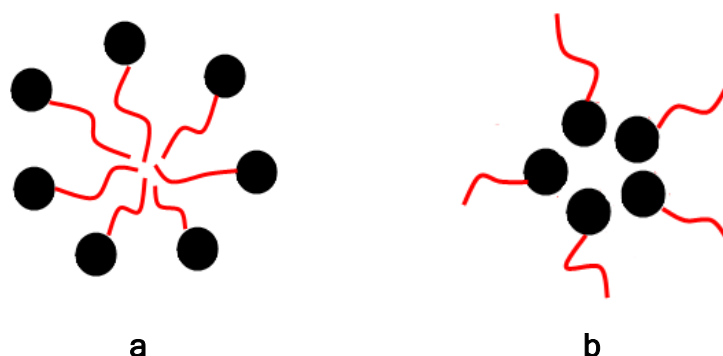


Abb. 7.5: Schematische Darstellung einer Mizelle

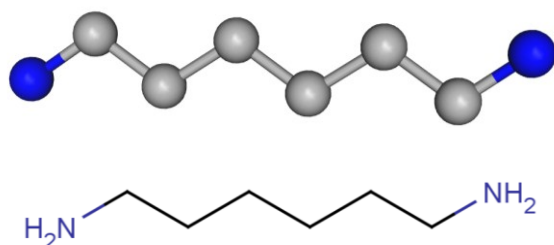
Dass das Versagen des Inhibitors B in der Versuchsanlage mit der Rohrströmung durch Mizellenbildung hervorgerufen wurde, ist äußerst wahrscheinlich, wenn man die Ergebnisse der RCE (Abb. 6.36) berücksichtigt. Bei diesen Diagrammen erhöht

sich die Schutzwirkung des Inhibitors B bei Erhöhung der Drehzahl. Dies lässt darauf schließen, dass die mit der Umdrehungsgeschwindigkeit ansteigende turbulente Strömung die Mizellenbildung erschwert oder bereits gebildete Mizellen aufricht und es somit für die Moleküle energetisch günstiger ist, sich an der Metalloberfläche der Probe anzulagern und dadurch diese zu schützen. Bei den Versuchen mit Rohrproben sind hingegen die Turbulenzen aufgrund der Rohrströmung weniger ausgeprägt und haben es dadurch nicht die Mizellenbildung zu unterbinden.

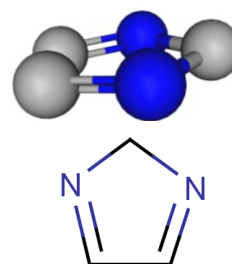
Inhibitor C enthält drei Komponenten (Abb. 7.6), welche die Korrosionsrate reduzieren. Er enthält im Vergleich zu den beiden vorigen beschriebenen Inhibitoren kein Phosphor, dafür aber Imidazoline, Amin und Thioglycolsäure.

Das Amin, welches als Hexamethyldiamin vorliegt, hat zwei Stickstoffenden und somit keinen unpolaren Schwanz. Dieses Amin haftet sich jedoch mit beiden Stickstoffatomen an das Metall und bildet so eine Schlaufe, welche wiederum die Metalloberfläche abdeckt und dadurch schützt.

Inhibitor C



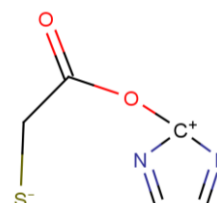
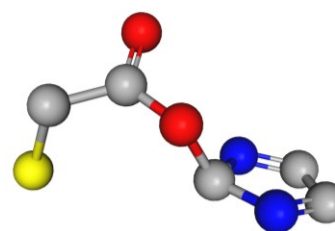
Hexamethyldiamin



Imidazolin



Thioglycolsäure



Thioglycolsäure + Imidazolin

Abb. 7.6: Wirkkomponenten des Inhibitors C

Die Wirkungsweise des Imidazolins wird durch die Thioglycolsäure, welche sich mit dem Schwefelatom (gelb in Abb. 7.6) an der Metalloberfläche anhaftet noch verstärkt. Diese beiden Moleküle verbinden sich wie in Abb. 7.6 dargestellt und erhöhen somit die gegenseitige Haftung an der Metalloberfläche indem sie, vereinfacht ausgedrückt, ein Dreiein bilden, wodurch drei Fixierungspunkte auf der Metalloberfläche entstehen.

Der bestwirkende Inhibitor D enthält weder Phosphor noch Imidazolin, er ist rein aus Aminen aufgebaut (Abb. 7.7). Von diesen Aminen enthält Inhibitor D jedoch vier unterschiedliche Modifikationen. Erstens, einfache Amine, welche auch Inhibitor A enthält und zweitens alkylierte Amine. Dies sind Amine welche Alkylgruppen als Seitenketten besitzen, wobei die kleinste Alkylgruppe CH_3 ist. Quarternäre Amine weisen keine freien Bindungsplätze auf und wirken somit nicht inhibierend. Sie werden als Biozid eingesetzt.

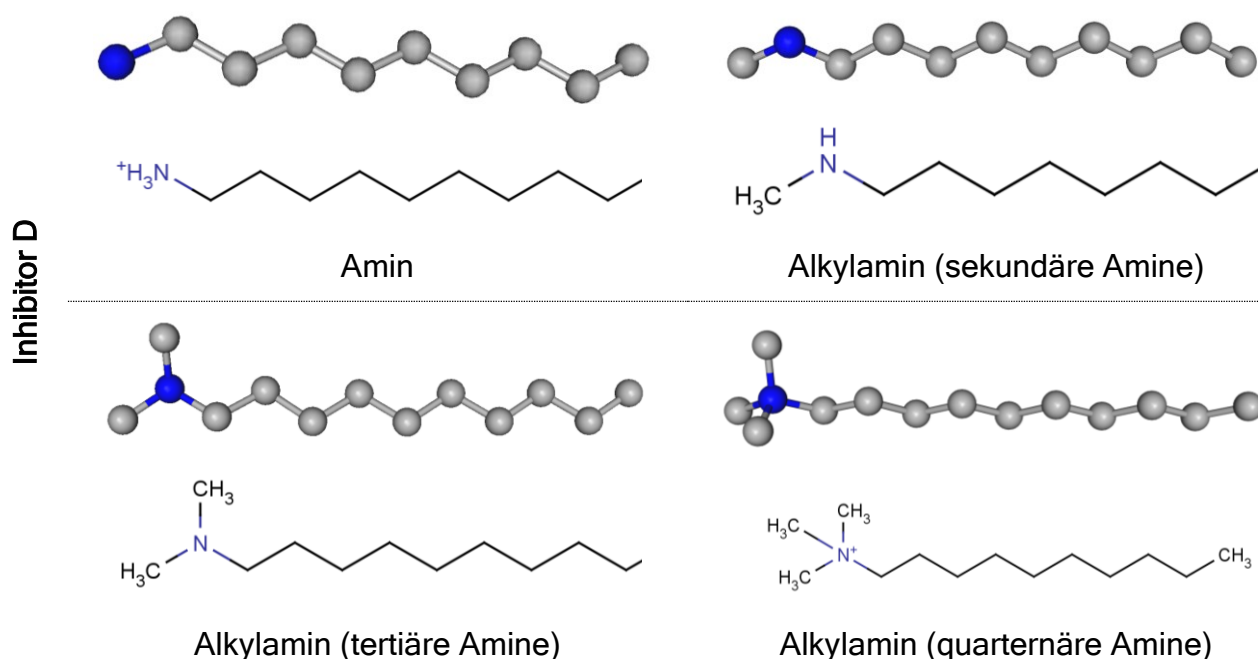


Abb. 7.7: Wirkkomponenten des Inhibitors D

7.3.3 Einfluss auf die Schutzwirkung

Inhibitor B bildet aufgrund seiner Wasserunlöslichkeit Mizellen, welche die Anlagerung der bipolaren Moleküle an der Stahloberfläche verhindern.

Inhibitor A und D besitzen beide Amine. Der Unterschied der beiden Inhibitoren liegt bei ihrer Zweitkomponente, welche beim Inhibitor A Phosphate und beim Inhibitor D alkylierte Amine sind.

Dass Inhibitor D eine bessere Schutzwirkung als Inhibitor A aufweist, dürfte somit am Bedeckungsgrad der Oberfläche (Abb. 7.8) durch die Inhibitormoleküle liegen. Inhibitor D kann aufgrund der Alkylseitenketten mehr Metalloberfläche abdecken und schützt somit mehr Oberfläche als die ohne Seitenketten versehenen Phosphate des Inhibitors A.

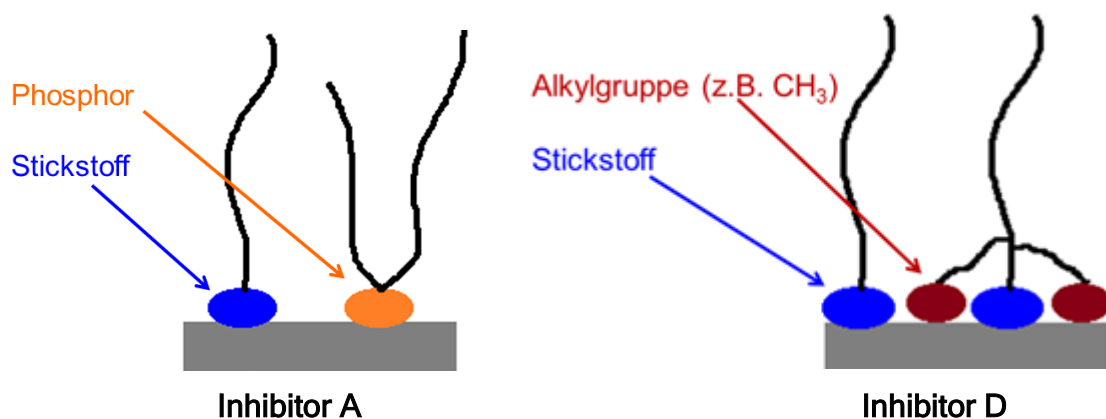


Abb. 7.8: Unterschied im Bedeckungsgrad zwischen Inhibitor A und D

Diese Annahme wird von den Ergebnissen in Abb. 6.19 untermauert. Wie bereits erklärt (Kap. 7.2.2) sieht man hier, dass Inhibitor A den Abtrag bei den hohen Geschwindigkeiten reduziert, bei den niedrigen jedoch nicht. Nachdem dies konträr zu jedem Ergebnis anderer wissenschaftlichen Arbeit ist, muss dies der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächen sein. Es bedeutet somit, dass beim kleinsten Rohrinnendurchmesser genug Inhibitormoleküle vorhanden sind um die Oberfläche zumindest teilweise zu schützen, bei der größten Rohrinnenoberfläche diese Anzahl an Molekülen jedoch nicht mehr ausreicht. Inhibitor D hingegen schafft es bei allen drei Rohrinnendurchmessern die komplette Oberfläche zu schützen (Abb. 6.22).

Warum Inhibitor C die Schutzwirkung schneller, entlang der Rohrstrecke abbaut, als Inhibitor D (Abb. 6.34) kann mit Hilfe der durchgeführten Untersuchungsmethoden nicht erklärt werden.

Vergangene Versuche anderer Autoren [124] zeigten ebenfalls (Abb. 3.9), dass für die gleiche Schutzwirkung eine höhere Dosierung an imidazolinhaltigen Inhibitoren im Vergleich zu aminhaltigen Inhibitoren notwendig ist.

Möglicherweise legt sich das Imidazolin nicht als Molekülring, welcher einen höheren Bedeckungsgrad hätte, an der Oberfläche an, sondern öffnet sich, wie dies von einigen Autoren (Kap. 3.2.1) vermutet wird.

Um diesen Effekt zu klären sind deshalb weiterführende Untersuchungen wie IRAS („Infrared Adsorption Spectroscopy“) und UV-Spektroskopie notwendig, mit deren Hilfe es möglich sein sollte, die Ausrichtung des Imidazolinmoleküls auf der Metalloberfläche zu bestimmen.

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war ein geeignetes Prüfverfahren zur Charakterisierung von Korrosionsinhibitoren für die Erdgasförderung zu entwickeln und in weiterer Folge mit diesem Verfahren vier Arten von Inhibitoren bezüglich ihrer Schutzwirkung zu charakterisieren.

Das entwickelte Verfahren entspricht einem Kreislaufsystem, in welchem gleichzeitig mehrere Rohrproben mit unterschiedlichen Innendurchmessern geprüft werden. Mit Hilfe der unterschiedlichen Innendurchmesser (Tabelle 5.7) war es möglich verschiedene Strömungen mit Gasgeschwindigkeiten bis zu 35 m/s realitätsnah zu testen.

Zu Beginn der Versuche wurden die kritischen Testparameter, Chloridkonzentration, Stahlgüte, Prüfzeit und CO₂-Partialdruck ausführlich untersucht, um mit den daraus gewonnen Erkenntnissen die Inhibitortests bestmöglich durchzuführen. Die gewählten Versuchsparameter sind in Tabelle 8.1 wiedergegeben.

Tabelle 8.1: Gewählte Versuchsparameter zur Durchführung der Inhibitorevaluierung

Testparameter	Auswahl
[Cl ⁻]-Konzentration	0 %
Stahlgüte	L 80
Prüfzeit	72 h
CO ₂ -Partialdruck	15 bar

Bei den Versuchen im Kreislaufsystem zeigte sich, dass alle Inhibitoren, mit Ausnahme von Inhibitor B bei allen getesteten Geschwindigkeitsprofilen eine schützende Wirkung bei einer Dosierung von 100 ppm aufbauen können. Bei der Reduktion der Dosierung auf 30 ppm konnten nur mehr zwei der vier Inhibitoren, nämlich der Inhibitor C und D, eine schützende Wirkung erzeugen. Doch auch diese nahm mit zunehmender Rohrlänge ab, wobei die Abnahme beim Inhibitor C schneller als beim Inhibitor D erfolgte.

Die Effizienzabnahme, welche auf den Verbrauch der Inhibitormoleküle beruht und die Tatsache, dass kleinere Probenoberflächen besser von den Inhibitoren geschützt werden als größere Probenoberflächen, unterstreichen die Aussage, dass der Bedeckungsgrad der Inhibitormoleküle auf der Stahlprobe das entscheidendste Kriterium bezüglich Inhibitoreffizienz ist.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse ergibt folgende Reihung bezüglich der Schutzwirkung:

Inhibitor D > Inhibitor C > Inhibitor A > Inhibitor B

Diese Reihenfolge kann mit Hilfe der chemischen Zusammensetzungen erklärt werden.

Inhibitor B kann aufgrund von Mizellenbildung keine Schutzwirkung erzeugen.

Inhibitor A und D sind ähnlich aufgebaut, wobei jedoch Inhibitor D alkylierte Amine und Inhibitor A Phosphate besitzt. Die alkylierten Amine können einen höheren Bedeckungsgrad als die Phosphate auf der Stahloberfläche erreichen und schützen dadurch besser.

Inhibitor C enthält anstelle von Phosphaten und Aminen Imidazoline. Bei dieser Art der Inhibitoren ist aus der Literatur bekannt, dass sie eine höhere Dosierung als jene auf Aminbasis benötigen.

9 Ausblick

Bei dieser Arbeit konnte ein erster Einblick in die Verhaltensweisen der verschiedenen Inhibitoren gegeben werden. Wie diese Arbeit zeigt, gibt es große Unterschiede bezüglich der Wirkungsweise der einzelnen Wirkkomponenten der Inhibitoren. Aus diesem Grund ist es anzuraten, dass in einer nachfolgenden Arbeit, genau spezifizierte Inhibitoren mit exakt definierten Wirkkomponenten untersucht werden. Durch das systematische Ändern einzelner Moleküle sollte somit ein weiterer Schritt im Verständnis der Wirkungsweise von Inhibitoren möglich sein.

Bei den imidazolinhaltigen Inhibitoren sollten spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden, welche zum Verständnis bezüglich der Anlagerung des Imidazolinrings an der Oberfläche beitragen.

Sobald die genaue Wirkungsweise der einzelnen Inhibitormoleküle geklärt ist, sollten die nächsten Schritte in Richtung Änderung der Prüflösung und Probenbeschaffenheit getätigt werden, denn nur so ist es möglich, den Einfluss unterschiedlicher Materialbeschaffenheiten (korrodierte Rohre oder Schweißnähte), Bedingungen realer Gasfeldern, auf das Schutzverhalten von Inhibitoren im Labormaßstab zu analysieren.

10 Literaturverzeichnis

- [1] **IEA**, World Energy Outlook 2004, Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), Paris, 2004.
- [2] **K.D. Efird**, Petroleum, in: R. Baboian (Ed.), Corrosion Tests and Standards, Application and Interpretation, 2nd ed., ASTM International, Baltimore, 2005: pp. 425-499.
- [3] **T.J. Vogl**, Metallurgische Anforderungen in Bezug auf die Sauer gasbeständigkeit von Langprodukten, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2009.
- [4] **M.B. Kermani, D. Harrop**, The Impact of Corrosion on the Oil and Gas Industry, SPE Production & Facilities. (1996) 186-190.
- [5] **X. Hu, A. Neville**, CO₂ Erosion - Corrosion of Pipeline Steel (API X65) in Oil and Gas Conditions - A Systematic Approach, Wear 267 (2009) 2027-2032.
- [6] **N.E. Hamner**, Scope and Importance of Inhibitor Technology, in: C. Nathan (Ed.), Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, 1994: pp. 1-6.
- [7] **G. Schmitt, C. Werner, M. Schoning**, Microelectrochemical Efficiency Evaluation of Inhibitors for CO₂ Corrosion of Carbon Steel under High Shear Stress Gradients, in: Corrosion 2002, NACE, Houston, TX, 2002: paper 2280.
- [8] **G. Schmitt**, Fundamental Aspects of CO₂ Corrosion, in: Corrosion 1984, NACE, Houston, TX, 1984: paper 10.
- [9] **M.B. Kermani, L. M. Smith**, The Mechanism of CO₂ Corrosion, in: A.D. Mercer (Ed.), A Working Party Report on CO₂ Corrosion Control in Oil and Gas Production: Design Considerations (EFC 23), The Institute of Materials, London, 1997: pp. 4-5.
- [10] **E. Dayalan, G. Vani, J.R. Shadley, S.A. Shirazi, E.F. Rybicki**, Modeling CO₂ Corrosion of Carbon Steels in Pipe Flow, in: Corrosion 95, NACE, Houston, TX, 1995: paper 118.

-
- [11] **E. Dayalan, F.D. Moraes, J.R. Shadley, S.A. Shirazi, E.F. Rybicki**, CO₂ Corrosion Prediction in Pipe Flow under FeCO₃ Scale-Forming Conditions, in: Corrosion 98, NACE, Houston, TX, 1998: paper 51.
- [12] **A. Dugstad**, Fundamental Aspects of CO₂ Metal Loss Corrosion Part I: Mechanism, in: Corrosion 2006, NACE, San Diego, CA, 2006: paper 06111.
- [13] **L.G.S. Grey, B.G. Anderson, M.J. Danysh, P.R. Tremaine**, Mechanisms of Carbon Steel Corrosion in Brines Containing Dissolved Carbon Dioxide at pH 4, in: Corrosion 89, NACE, New Orleans, LA, 1989: p 464.
- [14] **M.B. Kermani, A. Morshed**, Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production - A Compendium, Corrosion Science and Engineering 59 (2003) 659-683.
- [15] **D. Engels**, Einflussgrößen der Lokalkorrosion von Stahl in CO₂ - haltigen Medien, Dissertation, RWTH Aachen, 1986.
- [16] **M.F. Mohamed, A.M. Nor, M.F. Suhor, M. Singer, Y.S. Choi, S. Netic**, Water Chemistry for Corrosion Prediction in High Pressure CO₂ Environments, in: Corrosion 2011, 2011: p 11375.
- [17] **J. Morlet**, Contribution a l'etude de l'action corrosive du gaz de ville sur principaux metaux utilises dans la distribution en fonction de sa teneur en gaz carbonique, in: Congrès De l'Industrie Du Gaz 77, Association Technique de l'Industrie du Gaz en France, Paris, 1961: pp. 634-655.
- [18] **M. H. Chuang, M. Johannsen**, Characterization of pH in Aqueous CO₂ Systems, in: 9th International Symposium on Supercritical Fluids, ISASF, Arcachon, F, 2009: poster p004.
- [19] **S. Netic, S. Wang, J. Cai, Y. Xiao**, Integrated CO₂ Corrosion - Multiphase Flow Model, in: SPE International Symposium on Oilfield Corrosion, SPE, Aberdeen, 2004: paper 87555.
- [20] **S. Netic, S. Wang, J. Cai, Y. Xiao**, Integrated CO₂ Corrosion - Multiphase Flow Model, in: Corrosion 2004, NACE, Houston, TX, 2004: paper 4626.
- [21] **K. George, S. Wang, S. Netic, K.D. Waard**, High Pressure CO₂ Corrosion Electrochemistry and the Effect of Acetic Acid, in: Corrosion 2004, NACE, Houston, TX, 2004: paper 4375.
- [22] **S. Netic**, Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines - A Review, Corrosion Science 49 (2007) 4308-4338.
- [23] **S. Netic**, Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel, in: R.W. Revie (Ed.), Uhlig's Corrosion Handbook, 3rd ed., A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2011: pp. 229-245.
- [24] **S. Ehgartner**, Erosionskorrosion von Kohlenstoffstählen mit Inhibitoren, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2011.
- [25] **H. Fang, S. Netic, B. Brown**, General CO₂ Corrosion in High Salinity Brines, in: Corrosion 2006, NACE, San Diego, CA, 2006: paper 06372.

-
- [26] **P.H. Javora, M. Ke, R.F. Stevens, S.L. Berry**, The Chemistry of Formate Brines at Downhole Conditions, in: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers, Houston, TX, 2003: paper 80211.
- [27] **B.J. Moniz**, Metallurgy, 4th ed., American Technical Publisher, Inc, Homewood, IL, 2007.
- [28] **G. Zehethofer, S. Hönig**, Besprechungsprotokoll OMV, Gänserndorf, 2010.
- [29] **Y. Sun, S. Nestic**, A Parametric Study and Modeling on Localized CO₂ Corrosion in Horizontal Wet Gas Flow, in: Corrosion 2004, NACE, New Orleans, LA, 2004: paper 04380.
- [30] **H. Fang, B. Brown**, M. Technology, High Salt Concentration effects on CO₂ Corrosion and H₂S Corrosion, in: Corrosion 2010, NACE, San Antonio, TX, 2010: paper 10276.
- [31] **J. Han, J.W. Carey, J. Zhang**, A Coupled Electrochemical - Geochemical Model of Corrosion for Mild Steel in High-Pressure CO₂ - Saline Environments, International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 777-787.
- [32] **J. Han, J. Zhang, J.W. Carey**, Effect of Bicarbonate on Corrosion of Carbon Steel in CO₂ Saturated Brines, International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 1680-1683.
- [33] **H. Leth-Olsen**, CO₂ Corrosion of Steel in Formate Brines for Well Applications, in: Corrosion 2004, NACE, New Orleans, LA, 2004: paper 04357.
- [34] **H.H. Uhlig**, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 1985.
- [35] **H. Sarmiento, D. Laverde, C. Vasquez**, Evaluation of the Corrosion of UNS G10200 Steel in aerated Brines under Hydrodynamic conditions, Corrosion Science 50 (2008) 2718-2723.
- [36] **M. Fidaleo, M. Moresi**, Electrodialytic Desalting of Model Concentrated NaCl Brines as such or enriched with a Non-electrolyte Osmotic Component, Journal of Membrane Science 367 (2011) 220-232.
- [37] **W. Yan, S. Huang, E.H. Stenby**, Measurement and modeling of CO₂ solubility in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density, International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 1460-1477.
- [38] **S. Hassani, K. P. Roberts, S. A. Shirazi, J.R. Shadley, E.F. Rybicki, C. Joia**, Flow Loop study of Chloride Concentration Effect in Erosion, Corrosion and Erosion-Corrosion of carbon Steel in CO₂ Saturated Systems, in: Corrosion 2011, NACE, Houston, TX, 2011: paper 11237.
- [39] **M.B. Kermani, L. M. Smith**, CO₂ Corrosion Control, in: A.D. Mercer (Ed.), A Working Party Report on CO₂ Corrosion Control in Oil and Gas Production: Design Considerations (EFC 23), The Institute of Materials, 1997: pp. 24-25.

-
- [40] **G. Schmitt, M. Hörstemeier**, Fundamental aspects of CO₂ Metal loss Corrosion - Part II: Influence of different Parameters on CO₂ Corrosion Mechanisms, in: Corrosion 2006, NACE, 2006: paper 06112.
- [41] **K. Videm**, The Influence of Composition of Carbon Steels on Anodic- and Cathodic Reaction Rate in CO₂ Corrosion, in: Corrosion 98, NACE, Houston, TX, 1998: paper 11237.
- [42] **Y. Gunaltun**, Carbon Dioxide Corrosion in Oil Wells, in: SPE Middle East Oil Show, Society of Petroleum Engineers, Bahrain, 1991: paper 21330.
- [43] **P.A. Burke, A.I. Asphahani, B.S. Wright**, Advances in CO₂ Corrosion, 2nd ed., NACE, Houston, TX, 1986.
- [44] **T. Perez, C. Morales**, Materials Optimization in Hydrocarbon Production, in: Corrosion 2005, NACE, Houston, TX, 2005: paper 05111.
- [45] **C. Bosch, J. Jansen, R.K. Pöpperling**, Influence of Chromium Contents of 0.5 to 1.0 % on the Corrosion Behavior of Low Alloy Steel for Large-Diameter Pipes in CO₂ Containing Aqueous Media, in: Corrosion 2003, NACE, Houston, TX, 2003: paper 03118.
- [46] **E. Bardal**, Corrosion and Protection, Springer-Verlag, London, 2004.
- [47] **T. Chen, L. Xu, W. Chang, L. Zhang**, Study on Factory Affecting Low Cr Alloy Steels in a CO₂ Corrosion System, in: Corrosion 2011, NACE, Houston, TX, 2011: p. 11074.
- [48] **L. Hu, L. Zhang, W. Chang, L. Minxu, L. Xu**, Compare the Corrosion Resistance of 3 % Cr Steel with API X 65 Pipeline steel in CO₂ Corrosion Environment, in: Corrosion 2011, NACE, Houston, TX, 2011: p. 11073.
- [49] **C.F. Chen, M.X. Lu, D.B. Sun, Z.H. Zhang, W. Chang**, Effect of Chromium on the Pitting Resistance of Oil Tube Steel in a Carbon Dioxide Corrosion System, Corrosion 61 (2005) 594-601.
- [50] **M.B. Kermani, J.C. Gonzales, M. Dougan, R. Cochrane**, Development of low Carbon Cr-Mo steels with Exceptional Corrosion Resistance for Oilfield Applications, in: Corrosion 2001, 2001: paper 01065.
- [51] **M.B. Kermani, J.C. Gonzales, G.L. Turconi, D. Edmonds, G. Dicken, L. Scoppio**, Development of Superior Corrosion Resistance 3 % Cr Steels for Downhole Applications, in: Corrosion 2003, NACE, Houston, 2003: paper 03116.
- [52] **K. Nose, H. Asahi, P.I. Nice, J. Martin**, Corrosion Properties of 3 % Cr Steel in Oil and Gas Environments, in: Corrosion 2001, NACE, Houston, TX, 2001: paper 01082.
- [53] **K. Videm, T. Perez**, Surface Effects on the Electrochemistry of Iron and Carbon Steel Electrodes in Aqueous CO₂ Solutions, in: Corrosion 96, NACE, Houston, TX, 1996: paper 1.
- [54] **R. Nyborg**, Initiation and Growth of Mesa Corrosion Attack during CO₂ Corrosion of Carbon Steel, in: Corrosion 98, NACE, Houston, TX, 1998: paper 48.

-
- [55] **R. Nyborg**, Mesa Corrosion Attack in Carbon Steel and 0.5 % Chromium Steel, in: Corrosion 98, NACE, Houston, TX, 2007: paper 29.
- [56] **G. Mori**, Korrosionskunde, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [57] **H.X. Guo, B.T. Lu, J.L. Luo**, Interaction of Mechanical and Electrochemical Factors in Erosion - Corrosion of Carbon Steel, Electrochimica Acta 51 (2005) 315-323.
- [58] **B.T. Lu, J.L. Luo, J.F. Lu**, Chemo-Mechanical Effect in Erosion-Corrosion Process of Carbon Steel, in: Corrosion 2004, NACE, Houston, TX, 2004: paper 04659.
- [59] **J. Feyerl**, Erosionskorrosion in Öl- und Gasfördersystemen, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2006.
- [60] **J. Haberl**, Erosionskorrosion an hochlegierten Werkstoffen in der Öl- und Gasproduktion, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2009.
- [61] **W. Matek, D. Muhs, H. Wittel, M. Becker**, Roloff/ Matek Maschinenelemente Tabellen, 13th ed., Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, D, 1995.
- [62] **G. Mori, T. Vogl, J. Haberl, W. Havlik, T. Schöberl**, Erosion Corrosion and Synergistic Effects under High Velocity Multiphase Conditions, in: Corrosion 2010, NACE, San Antonio, TX, 2010: paper 10382.
- [63] **M. Ueda, A. Ikeda**, Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on CO₂ Corrosion, in: Corrosion 96, NACE, Houston, TX, 1996: paper 13
- [64] **P.I. Nice, H. Takabe, M. Ueda**, The Development and Implementation of a New Alloyed Steel for Oil and Gas Production Wells, in: Corrosion 2000, NACE, Houston, TX, 2000: paper 00154.
- [65] **M. Ueda, H. Takabe**, Effect of Environmental Factor and Microstructure on Morphology of Corrosion Products in CO₂ Environment, in: Corrosion 99, NACE, Houston, TX, 1999: paper 13.
- [66] **B. Mishra, D.L. Olson, M.M. Salama**, Effect of Microstructure on Corrosion of Steels in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide, Corrosion 54 (1998) 480-491.
- [67] **E. Gulbrandsen, R. Nyborg, T. Loland, K. Nisancioglu**, Effect of Steel Microstructure and Composition on Inhibition of CO₂ Corrosion, in: Corrosion 2000, NACE, Houston, TX, 2000: paper 00023
- [68] **A. Dugstad, H. Hemmer, M. Seiersten**, Effect of Steel Microstructure on Corrosion Rate and Protective Iron Carbonate Film Formation, Corrosion 57 (2001) 369.
- [69] **A. Dugstad, H. Hemmer, M. Seiersten**, Effect of Steel Microstructure on Corrosion Rate and Protective Iron Carbonate Film Formation, in: Corrosion 2000, NACE, Houston, TX, 2000: paper 00024.
- [70] **D.A. Lopez, T. Perez, S.N. Simison**, The Influence of Microstructure and Chemical Composition of Carbon and Low Alloy Steels in CO₂ Corrosion. A State-of-the-Art Appraisal, Materials and Design 24 (2003) 561-575.

-
- [71] **H. Takabe, M. Ueda**, The Formation Behavior of Corrosion Protective Films of Low Cr Bearing Steels in CO₂ Enviroments, in: Corrosion 2001, NACE, Houston, TX, 2001: paper 01066.
- [72] **J.R. Thome**, Two-Phase Flow Patterns, in: Engineering Data Book III, Wolverine Tube, Inc, Lausanne, CH, 2004: pp. 1-34.
- [73] **C.E. Brennen**, Fundamentals of Multiphase Flows, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [74] **O. Baker**, Design Of Pipelines for the Simultaneous Flow Of Oil and Gas, in: Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME, Society of Petroleum Engineers, Dallas, TX, 1953: paper 323-G.
- [75] **J. Weisman, S.Y. Kang**, No Flow Pattern transitions in Vertical and Upwardly Inclined Lines, International Journal of Multiphase Flow. 7 (1981) 271-291.
- [76] **C.A. Palacios, J.R. Shadley**, CO₂ Corrosion of N-80 Steel at 71 ° C in a Two-Phase Flow System 8, Corrosion 49 (1993) 686-693.
- [77] **C. Shiqian, H. Toral, J. Qiu, J.S. Archer**, Neural Network Based Objective Flow Regime Identification in Air-Water Two Phase Flow, The Canadian Journal of Chemical Engineering 72 (1994) 440-445.
- [78] **E.A. El-Sebakhy**, Flow Regimes Identification and Liquid-Holdup Prediction in Horizontal Multiphase Flow based on Neuro-Fuzzy Inference Systems, Mathematics and Computers in Simulation 80 (2010) 1854-1866.
- [79] **I.S. Cole, D.A. Paterson, P. Corrigan, S. Sim, N. Birbilis**, State of the Aqueous Phase in Liquid and Supercritical CO₂ as Relevant to CCS Pipelines, International Journal of Greenhouse Gas Control 7 (2012) 82-88.
- [80] **T.S. Mayor, V. Ferreira, A.M.F.R. Pinto, J.B.L.M. Campos**, Hydrodynamics of Gas-Liquid Slug Flow along Vertical Pipes in Turbulent Regime-An Experimental Study, International Journal of Heat and Fluid Flow 29 (2008) 1039-1053.
- [81] **T. Furukawa, T. Fukano**, Effects of Liquid Viscosity on Flow Patterns in Vertical Upward gas-liquid two-phase Flow, International Journal of Multiphase Flow 27 (2001) 1109-1126.
- [82] **M. Sankey, Z. Yang, L. Gladden, M.L. Johns, D. Lister, B. Newling**, SPRITE MRI of Bubbly Flow in a Horizontal Pipe., Journal of Magnetic Resonance 199 (2009) 126-135.
- [83] **J.M. Mandhane, G.A. Gregory, A. Aziz**, A Flow Pattern Map for Gas-Liquid flow in Horizontal Pipes, Interanational Journal of Multiphase Flow 1 (1974) 557-553.
- [84] **Y. Taitel, A.E. Dukler**, A Model for Predicting Flow Regime Transitions in Horizontal and Near Horizontal Gas-Liquid Flow, AIChE Journal 22 (1976) 47-55.
- [85] **W.P. Jepsont, R.. Taylor**, Slug Flow and its Transitions in Large-Diameter Horizontal Pipes, Interanational Journal of Multiphase Flow 19 (1993) 411-420.

-
- [86] **K.D. Efrid**, Flow Effects on Corrosion, in: Uhlig's Corrosion Handbook, 2011: pp. 203-214.
- [87] **K.D. Efrid**, Disturbed Flow and Flow Accelerated Corrosion in Oil and Gas Production, Journal of Energy Resources Technology 120 (1998) 72-77.
- [88] **E. Heitz**, Mechanistically based Prevention Strategies of Flow-Induced Corrosion, Electrochimica Acta 41 (1996) 503-509.
- [89] **A. Munoz, J. Genesca, R. Duran, J. Mendoza**, Mechanism of FeCO₃ Formation on API X70 Pipeline Steel in Brine Solutions Containing CO₂, in: Corrosion 2005, NACE, Houston, TX, 2005: paper 05297.
- [90] **P. Roberge**, Corrosion Testing Made Easy Erosion-Corrosion, NACE International, Houston, TX, 2004.
- [91] **W.A. Glaeser**, Erosion, Cavitation, and Fretting, in: Robert Baboian (Ed.), Corrosion Tests and Standards, Application and Interpretation, 2nd ed., West Conshohocken, PA, 2005: pp. 273-277.
- [92] **R. Barker, X. Hu, A. Neville, S. Cushnaghan**, Flow-Induced Corrosion and Erosion-Corrosion Assessment of Carbon Steel Pipework in Oil and Gas Production, in: Corrosion 2011, NACE, Houston, TX, 2011: paper 11245.
- [93] **G. Schmitt, M. Mueller, M. Papenfuss**, Understanding Localized CO₂ Corrosion of Carbon Steel from Physical properties of Iron Carbonate Scales, in: Corrosion 99, NACE, Houston, TX, 1999: paper 38.
- [94] **K.D. Efrid, E.J. Wright, J.A. Boros, T.G. Hailey**, Wall Shear Stress and Flow Accelerated Corrosion of Carbon Steel in Sweet Production, in: 12th International Corrosion Congress, Houston, TX, 1993. p. 2662 - 2679
- [95] **J.R. Davis**, Corrosion, Understanding the Basic, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [96] **L. Yang**, Techniques for Corrosion Monitoring, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2008.
- [97] **J.R. Davis**, Corrosion - Understanding the Basics, ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [98] **K.K. Chokshi**, A Study of Inhibitor - Scale Interaction in Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel, Ohio University, 2004.
- [99] **L.W. Jones**, Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers, Oil & Gas Consultants International, Inc., Tulsa, OK, 1988.
- [100] **N. Hackerman, E.S. Snavely**, Inhibitors, in: A. de S. Brasunas (Ed.), Corrosion Basics, NACE International, 1984: pp. 127-146.
- [101] **P.R. Roberge**, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill Professional, New York, 1999.

-
- [102] **P.R. Burgmayer, W.S. Carey, S.B. Anderson, R.D. Moulton**, Methode zur Sauerstoffbeseitigung aus einem wässrigen Medium, Patent: DE69507863T2, 1999.
- [103] **G. Zavala Olivares, M.J. Hernández Gayosso, J.L. Mora Mendoza**, Corrosion Inhibitors Performance for Mild Steel in CO₂ Containing Solutions, *Materials and Corrosion* 58 (2007) 427-437.
- [104] **L. Guomin**, Inhibition of CO₂ Corrosion of Carbon Steel by Rosin Amide, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 50 (2003) 410-413.
- [105] **J. Buchweishaija**, Corrosion Inhibitor of Carbon Steel by an Amine-Fatty Acid in Acidic Solution, *Tanzania Journal of Science* 29 (2002) 99-108.
- [106] **L. Tiwari**, Design and Development of Quaternary Amine Compounds: Corrosion Inhibitors With Improved Environmental Profiles, in: *SPE International Symposium on Oilfield Corrosion*, Society of Petroleum Engineers, Aberdeen, 2005: paper 95081.
- [107] **U. Ruhberg, G. Schmitt**, Impedanzspektrometrische Untersuchungen zur Wirkungsweise von Inhibitoren und Tensiden bei der CO₂-Korrosion von Stahl unter Erdgasforderbedingungen, *Materials and Corrosion* 48 (1997) 631-639.
- [108] **P.R. Petersen**, The Use of Corrosion Inhibitors in the Refining Industry, in: *Corrosion 96*, NACE, Houston, TX, 1996: paper 594.
- [109] **A. Yildirim, M. Çetin**, Synthesis and Evaluation of new long Alkyl Side Chain Acetamide, Isoxazolidine and Isoxazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors, *Corrosion Science* 50 (2008) 155-165.
- [110] **V.S. Sastri**, An Overview of Corrosion Inhibitors, in: *Corrosion Inhibitors - Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, 1998: p. 41.
- [111] **G. Trabanelli, F. Zuchi, G. Gullini, V. Carassiti**, Inhibierung der Korrosion von Eisen in Säuren mit Hilfe von organischen Schwefelverbindungen, *Werkstoffe und Korrosion* 20 (1969) 1012-1015.
- [112] **D. Klenerman, J. Hodge, M. Joseph**, Second Harmonic Generation at Surfaces Applied to Corrosion Inhibition, *Corrosion Science* 36 (1994) 301-313.
- [113] **A. Edwards, C. Osborne, S. Webster, D. Klenerman, M. Joseph, P. Ostovar**, et al., Mechanistic Studies of the Corrosion Inhibitor Oleic Imidazoline, *Corrosion Science* 36 (1994) 315-325.
- [114] **S. Ramachandran, B. Tsai, M. Blanco, H. Chen, Y. Tang, W.A. Goddard**, Atomistic Simulations of Oleic Imidazolines Bound to Ferric Clusters, *The Journal of Physical Chemistry* 101 (1997) 83-89.
- [115] **S. Ramachandran, V. Jovancevic**, Molecular Modeling of the Inhibition of Mild Steel Carbon Dioxide Corrosion by Imidazolines, *Corrosion* 55 (1999) 259-267.
- [116] **M. Foss, E. Gulbrandsen, J. Sjöblom**, Effect of Corrosion Inhibitors and Oil on Carbon Dioxide Corrosion and Wetting of Carbon Steel with Ferrous Carbonate Deposits, *Corrosion* 65 (2009) 3-14.

-
- [117] **M. Foss, E. Gulbrandsen, J. Sjöblom**, CO₂ Corrosion Inhibition and Oil wetting of Carbon Steel with Ferric Corrosion Products, in: Corrosion 2009, NACE, Atlanta, GA, 2009: paper 09563.
- [118] **V. Jovancicevic, S. Ramachandran, P. Prince**, Inhibition of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors, Corrosion 55 (1999) 449-455.
- [119] **V. Jovancicevic, S. Ramachandran, P. Prince**, Inhibition of CO₂ Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors, in: Corrosion 98, NACE, Houston, TX, 1998: p. 18.
- [120] **F. Peral, E. Gallego**, Self-Association of Imidazole and its Methyl Derivatives in Aqueous Solution. A study by Ultraviolet Spectroscopy, Journal of Molecular Structure 415 (1997) 187-196.
- [121] **T.J. Lane, I. Nakagawa, J.L. Walter, A. J. Kandathil**, Infrared Investigation of Certain Imidazole Derivatives and their Metal Chelates, Inorganic Chemistry 1 (1962) 267-276.
- [122] **S. Nešić, W. Wilhelmsen, S. Skjerve, S.M. Hesjevik**, Testing of Inhibitors for CO₂ Corrosion using the Electrochemical Techniques, in: 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors (8 SEIC), Ann. Univ. Ferrara, N.S. Sez. V, Suppl. N. 10, Ferrara, 1995: pp. 1163-1192.
- [123] **H. Malik**, Influence of C16 Quaternary Amine on Surface Films and Polarization Resistance of Mild Steel in Carbon Dioxide-Saturated 5 % Sodium Chloride, Corrosion Engineering 51 (1995) 321-328.
- [124] **E. Gulbrandsen, S. Nestic, A. Stangeland, T. Burchardt**, Effect of Precorrosion on the Performance of Inhibitors for CO₂ Corrosion of Carbon Steel, in: Corrosion 98, NACE, Houston, TX, 1998: paper 13.
- [125] **S. Papavinasam, R.W. Revie, M. Bartos**, Testing Methods and Standards for Oil Field Corrosion Inhibitors, in: Corrosion 2004, NACE, New Orleans, LA, 2004: paper 04424.
- [126] **K.D. Efird, E.J. Wright, J.A. Boros, T.G. Hailey**, Experimental Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Laboratory Tests, in: Corrosion 1993, NACE, Houston, TX, 1993: paper 81.
- [127] **A.D. Mercer**, Test Methods for Corrosion Inhibitors, British Corrosion Journal 20 (1985) 61-70.
- [128] **S. Papavinasam**, Evaluation and Selection of Corrosion Inhibitors, in: R.W. Revie (Ed.), Uhlig's Corrosion Handbook, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2011: pp. 1121-1128.
- [129] **S. Papavinasam, R.W. Revie, M. Attard, A. Demoz, K. Michaelian**, Comparison of Laboratory Methodologies to Evaluate Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Pipelines, Corrosion 59 (2003) 897-911.
- [130] **O. Klein, H. Hoffmeister, J.U. Brandt**, Investigation of the Effects of Multiphase Fluid Parameters on Corrosion Currents in Rotating Disc Crevices, in: Corrosion 2005, NACE, Houston, TX, 2005: paper 05119.

- [131] **G. Schmitt, M. Bakalli**, A Critical Review of Measuring Techniques for Corrosion Rates under Flow Conditions, in: Corrosion 2006, NACE, San Diego, CA, 2006: paper 06593.
- [132] **R.H. Hausler, G. Schmitt**, Hydrodynamic and Flow Effects on Corrosion Inhibition, in: Corrosion 2004, NACE, New Orleans, LA, 2004: paper 04402.
- [133] **S. Nešić, G.T. Solvi, J. Enerhaug**, Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe Flow Tests for Flow-Sensitive Carbon Dioxide Corrosion, Corrosion 51 (2007) 773-787.
- [134] **N.A. Vlachos, S.V. Paras, A.J. Karabelas**, Liquid-to-Wall Shear Stress Distribution in Stratified/Atomization Flow, International Journal of Multiphase Flow 23 (1997) 845-863.
- [135] **ASTM**, ASTM 1898-1998, A Century of Progress, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1998.
- [136] **NACE Publication 5A195**, State-of-the-Art Report on Controlled Flow Laboratory Corrosion Tests, NACE International, Houston, TX, 1995.
- [137] **NACE Standard TM0270-72**, Method of Conducting Controlled Velocity Laboratory Corrosion Tests, NACE International, Houston, TX, 1972.
- [138] **ASTM Standard G170-06**, Standard Guide for Inhibitors in the Laboratory, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- [139] **ASTM Standard G184-06**, Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- [140] **ASTM Standard G185-06**, Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- [141] **NACE Publication 1D196**, Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors, NACE International, Houston, TX, 1996.
- [142] **NACE Publication 1D182**, Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors, NACE International, Houston, TX, 2005.
- [143] **X. Jiang, Y.G. Zheng, W. Ke**, Corrosion Inhibitor Performances for Carbon Dioxide Corrosion of N80 Steel Under Static and Flowing Conditions, Corrosion 61 (2005) 326-334.
- [144] **A.A. Hashem, J. Carew, A.-B. A., B. Brown**, Laboratory Evaluation Study of Continuous Corrosion Inhibitors for West Kuwait Oil Field Injection Systems, in: Corrosion 2005, NACE, Houston, TX, 2005: paper 05286.
- [145] **A. Neville, C. Wang**, Erosion - corrosion of engineering steels – Can it be managed by use of chemicals?, Wear 267 (2009) 2018-2026.

- [146] **M. Tandon, K.P. Roberts, J.R. Shadley, S. Ramachandran**, Flow Loop Studies of inhibition of Erosion-Corrosion in CO₂ Eviroments with Sand, in: Corrosion 2006, NACE, San Diego, CA, 2006: paper 06597.
- [147] **API Specifiation 5CT**, Specification for Casing and Tubing, American Petroleum Institute, Washington, D.C., 2001.
- [148] **Champions Technologies**, Sicherheitsdatenblatt Cortron CK337, (2008) 1-5.
- [149] **Champions Technologies**, Sicherheitsdatenblatt Cortron CK352, (2009) 1-5.
- [150] **Mi Swaco**, Sicherheitsdatenblatt KI-3205, (2009) 1-5.
- [151] **Champions Technologies**, Sicherheitsdatenblatt Cortron CK929-G, (2004) 1-5.
- [152] **ASTM Standard G5-94**, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polsarization Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.
- [153] **R. Danzl, F. Helmli, S. Scherer**, Focus Variation - A new Technology for High Resolution Optical 3D Surface Metrology, in: 10th International Conference of Slovenian Society for Non-Destructive Testing, Slovenian Society for Non-Destructive Testing, Leibach, 2009: pp. 1-10.
- [154] **J. Haberl, G. Mori, P. Wagner, T. Vogl, W. Havlik**, Erosion Corrosion Behaviour of Materials used in Oil and Gas Production, in: Eurocorr 2009, DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Nizza, F, 2009: pp. 1-14.
- [155] **Buehler GmbH**, Sicherheitsdatenblatt 1907/2006 Dr. Vogels Sparbeize, (2010).
- [156] **W. Wegscheider**, Chemie 1, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2009.

Anhang

#

Versuch - Nr.: _____

Probenvorbereitung

Probenvormaterial:	Länge [mm]:
Datum:	Gerieben:

Einstellparameter

Beginn	Ende
Datum:	Datum:
Uhrzeit:	Uhrzeit:
Gas:	Gasdurchfluss [m ³ /h]:
Flüssigkeit:	Fluiddurchfluss [l/h]:
Temperatur:	Druck [bar]:
Inhibitor:	Inhib-dosierung [ppm]:
Feststoff:	Soliddosierung [g/h]:
Beize: 12% HCl+Inhi.	Durchflussrate [kg/h]:

Probenabmessungen ErCo II

Zeit-gesamt [h]:	Temperatur [°C] (extern):
------------------	---------------------------

Probe B:

Probengew. Start [g]:	Probengewicht-Ende [g]:
max. Abtragstiefe [µm]:	Probengew.-gebeizt [g]:

Probe C:

Probengew. Start [g]:	Probengewicht-Ende [g]:
max. Abtragstiefe [µm]:	Probengew.-gebeizt [g]:

Bemerkung:

Abb. A - 1: Probenbegleitschein der Rohrproben

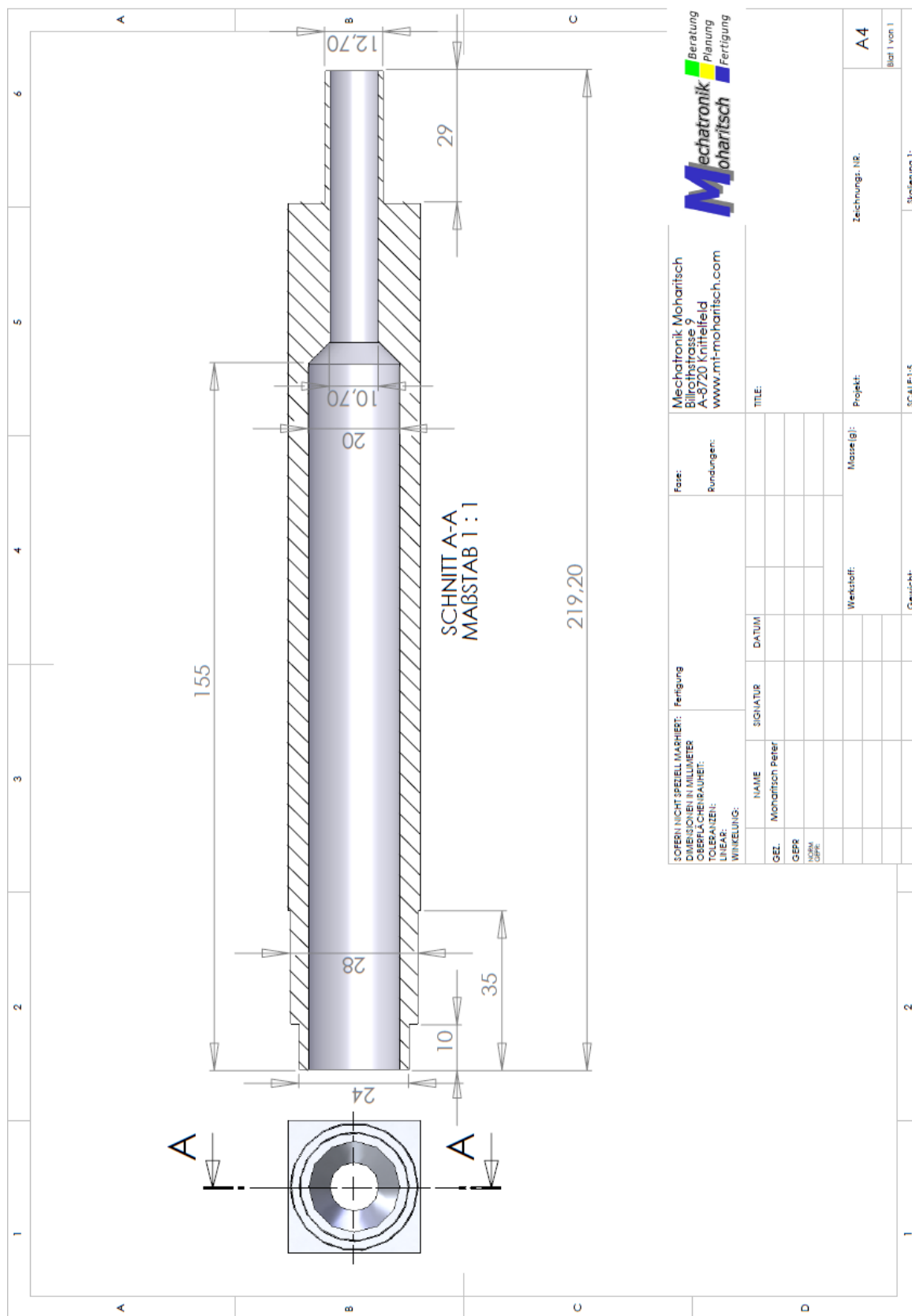
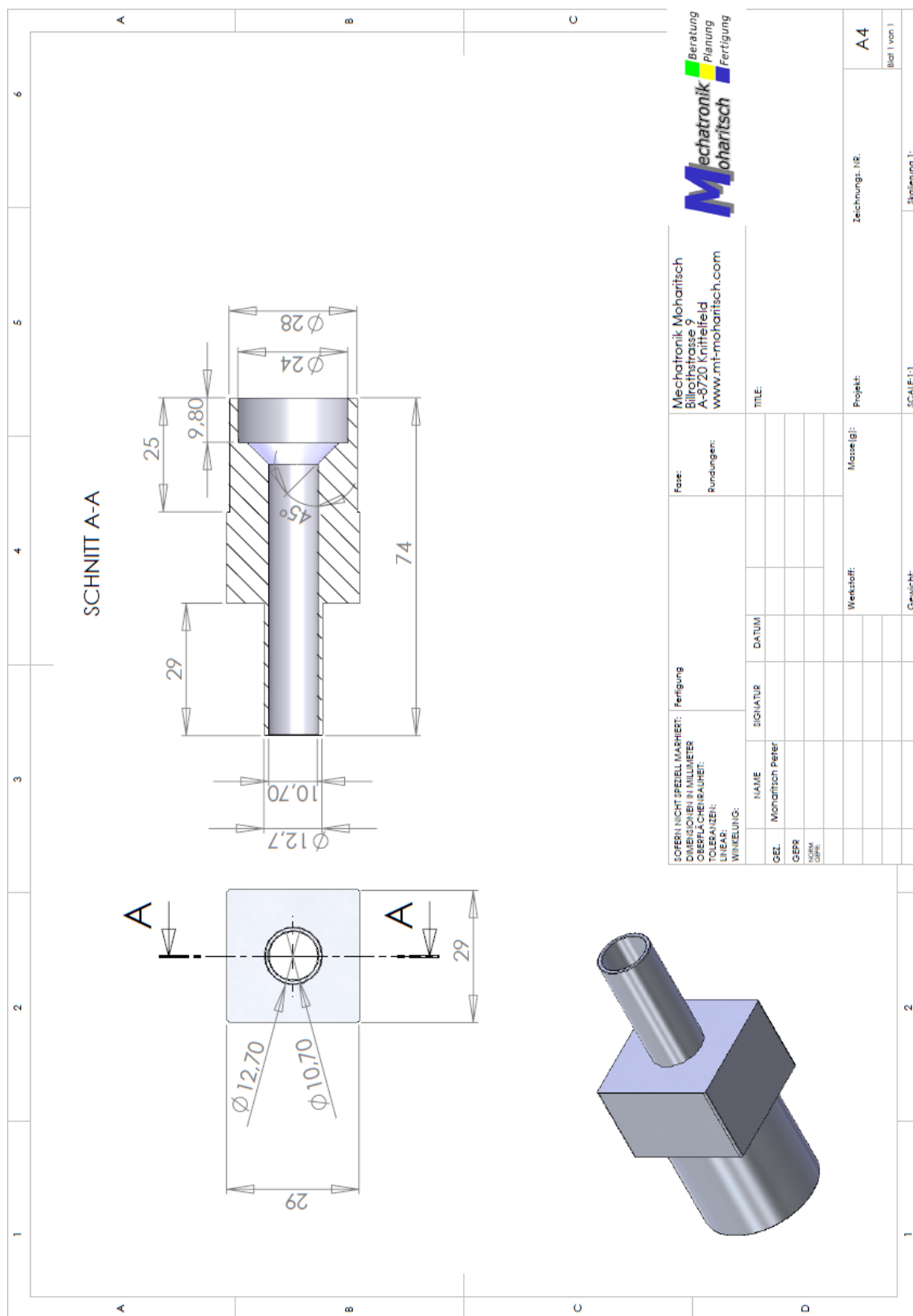


Abb. A - 2: Einlasstück A des Prüfrohrstrangs



SOFERN NICHT SPEZIELL MARIERT: DIMENSIONEN IN MILLIMETER OBERFLÄCHENRAUHEIT: TOLERANZEN: WINKEL: WINKELUNG:		Fertigung		Mechatronik Moharitsch Billrothstrasse 9 A-8720 Knittelfeld www.mt-moharitsch.com	
GEL: GEPR: NAME: MOHR: GEPR:		SIGNATUR: DATUM:		TITEL: Matrikel-Nr.: Projekt: Zeichnungs-Nr.:	
GEWICHT: MATERIAL: WERKSTOFF:		GEWICHT: MATERIAL: WERKSTOFF:		SCALE: 1:1 Blatt 1 von 1	



Abb. A - 4: Endstück C des Prüfrührstrangs