

Die Spreitungsinhibition

– ein neues Konzept für die Inhibition von Erdgaspipelines –

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch- Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom –Chemiker Marcel Scheepers

aus Heerlen (Niederlande)

Berichter: Priv. Doz. Prof. Dr. rer. nat. Günter Schmitt

Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Dr. h.c. Wilhelm Keim

Tag der mündlichen Prüfung: 20. April 2001

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online
verfügbar.

Meinen Eltern

Es wurde alles rascher,
damit mehr Zeit ist.

Es ist immer weniger Zeit

(Elias Canetti 1905-1994)

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH-Aachen und im Labor für Korrosionsschutztechnik an der Märkischen Fachhochschule in Iserlohn.

Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. rer. nat. Günter Schmitt für das interessante Thema. Durch seine gute Betreuung, Unterstützung und die motivierenden Diskussionen gab er mir den Freiraum für die Bearbeitung dieser Thematik.

Herrn Professor Dr. rer. nat. Dr. h.c. Wilhelm Keim danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Frank Kowaldt danke ich herzlich für die unkomplizierte Betreuung auch nach meinem Dienststellenwechsel. Dies war eine erhebliche Erleichterung für meine Arbeit.

Herrn Dipl.- Ing. Gerit Siegmund und Herrn Horst Mintus, beide BEB Erdöl und Erdgas GmbH, danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Großer Dank gilt der Werkstatt des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH-Aachen, ohne die der Aufbau der Hochdruckapparaturen nicht möglich gewesen wäre. Insbesondere danke ich an dieser Stelle Herrn Sigfrid Schwerdt (SAKL war auch der von mir bevorzugte Name für die Apparatur), Herrn Horst Kronenberg (oft habe ich die Ersatzteile erst heute gebracht und trotzdem waren sie gestern schon fertig), Herrn Stephan Gasterich (ich suche weiterhin nach neuen Quellen) und Herrn Daniel Ludger (die Zelle hält immer noch dicht). Alle haben mich immer schnell und tatkräftig auch bei Katastrophenbekämpfung unterstützt.

Weiter danke ich Herrn Günter Schröder (wie gerne hätte ich manchmal das „Don't Panic!“ Shirt geliehen), Herrn Michael Adams (es gibt nichts Wirksames, was ihr gegen mich tun könnt), Herrn Thomas Müller (das niederländische Festnetz ist was schönes) und Herrn Stefan Aey (Du hattest Recht, das Industriemuseum wollte auch

nichts von den Elektrogeräten, aber wir wollten es halt nicht wegschmeißen) für die Unterstützung bei der Erstellung der Steuerung und Messdatenerfassung.

Mein Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie, insbesondere der Altbauarbeitsgruppe. Frau Elisabeth Strobel-Effertz danke ich für die jahrelange fachliche und nahrhafte Betreuung (zu manchen Puddings kann man eben nicht nein sagen). Herrn Dipl.- Chem. Christoph Werner danke ich für die Hilfe bei der Niederschrift dieser Dissertation (Nein, sooo breit kannst Du Dich auf der Kartbahn gar nicht machen!).

Ferner möchte ich meinen Dank an allen Mitarbeitern des Labors für Korrosionsschutztechnik der Märkischen Fachhochschule für Ihre Unterstützung äußern, welche ein angenehmes Arbeiten in der letzten Phase meiner Doktorarbeit und einer Verbreitung niederländischer Esskultur ermöglicht haben. Herrn Dr. Bernd Sadlowsky danke ich für die interessante Diskussionen (das nächste Mal bleibt die Balkontür aber zu!) und Frau Dipl. Ing. Kirsten Möller danke ich für die Hilfe bei der Entwicklung der Messverfahren (irgendwie spreitet oder rauscht es immer weiter).

Herrn Prof. Dr. Ralf Feser danke ich herzlich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die Unterstützung während der Vorbereitungszeit auf meine Doktorprüfung.

Weiter danke ich Frau Dr. Thea Quadflieg für die Unterstützung und Motivation während meines Studiums und meinen Eltern, ohne deren finanzielle und moralische Betreuung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Auch gilt mein Dank den Herrn Dr. Maurice Klinkenberg (of Maryland en Oban ook geldige betaalmiddelen blijven na de invoering van de Euro?), Frau Jolanda Verhagen (weet je wat ertegen helpt?) für die motivierende Diskussionen und Anregungen und allen Bekannten die mich während meiner Arbeit fachlich und persönlich unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Stand des Wissens.....	3
2.1	Inhibition bei Transportgaspipelines.....	3
2.2	Top of the line Korrosion.....	6
2.2.1	CO ₂ -Korrosion.....	7
2.2.2	H ₂ S-Korrosion.....	8
2.2.3	Leangaskorrosion.....	10
2.3	Korrosionsschutz bei Top of the line Korrosion.....	10
2.4	Benetzung von Oberflächen.....	12
2.4.1	Allgemeines.....	12
2.4.2	Struktureigenschaften der Tenside.....	15
2.4.3	Mizellbildung.....	16
2.4.4	Einflussgrößen der Mizellbildung.....	19
2.4.4.1	Einfluss der hydrophoben Kette.....	19
2.4.4.2	Einfluss der hydrophilen Kopfgruppe.....	20
2.4.4.3	Einfluss des Elektrolyts.....	21
2.4.4.4	Einfluss von zugesetzten organischen Substanzen.....	23
2.4.4.5	Temperatureinfluss.....	23
2.4.4.6	Mizellbildung von gemischten Tensidsysteme.....	24
2.4.4.7	Mizellbildung in nicht-wässrigen Systemen.....	24
2.4.5	Solubilisierung in Mizellen.....	26
2.5	Grenzflächenphenomäne.....	28
2.5.1	Adsorption von Tensiden an der Grenzfläche Flüssig / Fest.....	29
2.5.1.1	Adsorption an unpolaren hydrophoben Oberflächen.....	30
2.5.1.2	Adsorption an polaren ungeladenen Oberflächen.....	31

2.5.1.3	Adsorption an geladenen Oberflächen.....	31
2.5.2	Einfluss der Adsorption von Tensiden auf die Feststoffoberfläche.....	32
2.6	Oberflächenausbreitung der Tenside.....	35
2.6.1	Bildung von Monoschichten und Spreitungsmechanismus.....	35
2.6.2	Mischfilmbildung durch Penetration von Tensiden in Monoschichten	37
2.6.3	Benetzung von Oberflächen.....	38
2.6.4	Diffusionsmechanismus.....	41
2.6.4.1	Diffusion kolloider Teilchen und Tensiden.....	41
2.6.4.2	Diffusion von Tensiden.....	42
3	Eigene Arbeiten.....	43
3.1	Einleitende Bemerkungen.....	43
3.2	Experimentelles.....	44
3.2.1	Die Acrylgasmesszelle.....	44
3.2.1.1	Messanordnung.....	44
3.2.1.2	Messungen in der Acrylgasmesszelle.....	46
3.2.2	Die Druckmesszelle.....	48
3.2.2.1	Messanordnung.....	48
3.2.2.2	Versuchsdurchführung.....	49
3.2.3	Die Horizontalkreislaufanlage.....	50
3.2.3.1	Beschreibung der Anlage.....	50
3.2.3.2	Vorbereitung und Durchführung der Messungen in der Horizontal spreitungsanlage.....	53
3.2.4	Beschreibung der untersuchten Systeme	59
3.2.4.1	Werkstoffe.....	59
3.2.4.2	Oberflächenzustände.....	60
3.2.4.3	Medienzusammensetzungen.....	60

3.2.4.4	Gaszusammensetzungen.....	61
3.2.4.5	Kondensationsbedingungen.....	61
3.3	Ergebnisse.....	65
3.3.1	Untersuchung der Spreitungseigenschaften wässriger tensidhaltiger Lösungen unter Normaldruck.....	65
3.3.1.1	Einfluss der Hydrophobierung auf die Spreitungsgeschwindigkeit.....	65
3.3.1.1.1	Einfluss des Befilmunglösemittels.....	65
3.3.1.1.2	Einfluss der Kettenlänge des Hydrophobierungsparaffinöls.....	68
3.3.1.2	Einfluss des Salzgehaltes und der Tensidkonzentration.....	71
3.3.1.3	Einfluss der Temperatur und der Salzkonzentration.....	75
3.3.1.4	Oberflächenspannungsmessungen zur Charakterisierung der Spreitungseigenschaften.....	78
3.3.1.5	Spreitungsversuche auf deckschichtbehafteter Stahloberfläche.....	79
3.3.1.6	Spreitungsversuche mit teilweise nicht-hydrophobierter Stahloberfläche.....	81
3.3.1.7	Spreitungstransport von Substanzen mit inhibierenden Eigenschaften.....	83
3.3.1.8	Spreitung bei größerem Rohrdurchmesser.....	84
3.3.1.9	Spreitungseigenschaften anderer Spreitungstenside.....	86
3.3.1.9.1	Fluortensid NIFT A.....	86
3.3.1.9.2	Fluortensid NIFT B.....	88
3.3.1.9.3	Lactobionsäure-Derivate.....	89
3.3.1.9.4	Dicarbonsäuren.....	93
3.3.1.9.5	Aliphatische Dicarbonsäuren mit n-Butanol-Zusatz.....	96
3.3.1.9.6	Laurinsäure.....	101
3.3.1.9.7	Alkanolamine.....	103

3.3.1.10	Einfluss von Inhibitoren auf die Spreitungsaktivität von Fluortenside.....	104
3.3.2	Untersuchung der Spreitungsinhibition unter Korrosionsbedingungen.....	107
3.3.2.1	CO ₂ -Korrosionsbedingungen.....	107
3.3.2.1.1	Blanke Stahloberfläche.....	107
3.3.2.1.2	Deckschichtbehaftete Stahloberfläche.....	110
3.3.2.1.3	Inhibition nach Vorkorrosion blanker Stahloberfläche.....	114
3.3.2.2	Leangas-Korrosionsbedingungen.....	116
3.3.3	Untersuchung der Spreitungsinhibition bei laminarer Strömung....	119
3.3.3.1	Einfluss laminarer Strömung auf die Spreitungsgeschwindigkeit...	120
3.3.3.2	Spreitungsinhibition unter CO ₂ -Korrosionsbedingungen bei laminarer Strömung.....	121
3.3.3.3	Einfluss der Einbauposition auf die Inhibitionseigenschaften.....	126
3.3.3.4	Spreitungsinhibition unter CO ₂ -Korrosionsbedingungen bei laminarer 2-phasiger Strömung.....	128
3.3.3.5	Spreitungsinhibition unter Leangas-Korrosionsbedingungen bei laminarer Strömung.....	131
3.3.3.6	Spreitungsinhibition unter Sauergaskorrosionsbedingungen bei laminarer Strömung.....	137
4	Zusammenfassung.....	141
5	Literatur.....	145
6	Anhang A.....	155

1 Einleitung

Die Möglichkeit, nasse unbehandelte Erdgase von Offshore oder aus anderen schwer zugänglichen Bereichen über Pipelines zu transportieren, spielt besonders für die Erschließung neuer Gasfelder eine immer wichtigere Rolle /1/.

Bei dem Transport nasser Ergase von der Förderstelle zu den Verarbeitungsanlagen wird vor allem bei niedriger Transportgeschwindigkeit und Shut-Down Situationen immer wieder Lokalkorrosion, sowohl bei Süßgas als auch bei Anwesenheit von H_2S , beobachtet /1-4/. Diese Lokalkorrosion findet sich zum einen verstärkt an Stellen, an denen sich eine wässrige Phase im unteren Bereich des Transportrohres ansammelt /5,6/, zum anderen wird Lokalkorrosion in Pipelineabschnitten mit starker, Temperaturgradient-bedingter Kondensation im oberen Bereich der Leitung (Top-of-the-line-Korrosion) angetroffen /7/. Dieser Bereich ist besonders gefährdet, da dieser schwierig zu inhibieren ist, ggf. vorhandener Inhibitor durch Kondensation abgewaschen wird und darüber hinaus schützende Deckschichten durch Unterschreiten der Sättigungskonzentration der deckschichtbildenden Salze abgebaut werden /8/.

Der Nassgastransport in Pipelines aus niedriglegierten Stählen ist ohne die Anwendung von Inhibitoren technisch nicht sicher durchzuführen /9/. Geeignete Inhibitoren sind grundsätzlich verfügbar, das technische Problem liegt in ihrer Verteilung auf die gesamte Innenoberfläche über große Streckenabschnitte, auch in hügeligem Gelände. Besondere Schwierigkeiten existieren bei langsamen Transportgeschwindigkeiten (laminare Strömung) und Shut-Down-Bedingungen (Stagnation) /10/. Eine Inhibition gerade der oberen Rohrleitungsbereiche ist dann nicht mehr gewährleistet /11/. Abhilfe kann dann nur durch wiederholtes Molchen mit inhibitorhaltigen Flüssigkeiten geschaffen werden /12-14/.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun, ein neues Konzept der Spreitungsinhibition zu verfolgen und experimentell zu erproben. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, dass der immer vorhandenen Solenflüssigkeit in Pipelines spreitungsaktive amphipathische Substanzen zugesetzt werden, welche entgegen der Schwerkraft aus der Solenlage heraus über die gesamte Innenoberfläche spreiten und hierbei ebenfalls anwesende Inhibitoren mitnehmen und in ausreichender Konzentration auf der Oberfläche gleichmäßig verteilen.

Es wurden daher die Spreitungseigenschaften verschiedener Substanzklassen in wässrigen Lösungen unter verschiedenen Systemsbedingungen und insbesondere bezüglich ihres Potentials zur Spreitungverteilung von Korrosionsinhibitoren unter Süß- und Sauergaskorrosionsbedingungen studiert.

2 Stand des Wissens

2.1 Inhibition bei Transportgaspipelines

Der Transport von Erdgas in Pipelines ist die wichtigste Art und Weise, wie der wohl bedeutendste Energieträger der Zukunft von der Lagerstätte zum Endverbraucher gelangt.

Seit im Jahre 1859 zum ersten Mal Pipelines für den Erdgastransport eingesetzt wurden /15/, ist die Gasförderung und der Transport kontinuierlich angestiegen. Prognosen zeigen, dass dieser Trend mindestens bis zum Jahr 2020 anhalten wird /16-18/. Um interne Korrosion in C-Stahlpipelines durch Kohlendioxid und/oder Schwefelwasserstoff zu unterbinden, wird das Gas üblicherweise vor dem Transport getrocknet. Hierzu werden bei der Erdgasproduktion Trocknungs- und Süßungsanlagen an praktisch jeder Produktionsstätte eingesetzt. Jedoch kann einerseits in bestimmten Fällen, sowie bei der Erschließung unterseeischer und marginaler Erdgasfelder eine Aufbereitung des Gases vor Ort unmöglich sein /19/. Andererseits besteht angesichts des Wettbewerbs der Gaspreise /16-18/ die Tendenz, immer mehr auf kostenintensive Trocknungsanlagen zu verzichten und Nassgas zu transportieren /19/. Dieses Nassgas kann erhebliche Mengen CO_2 , H_2S und Säuren beinhalten, welche, in Kombination mit freiem Wasser, korrosive Bedingungen in der Transportpipeline verursachen.

Der Erdöl- und Erdgasindustrie stehen verschiedene Methoden für die Korrosionskontrolle zur Verfügung. Die technisch wahrscheinlich naheliegendste Methode wäre der Einsatz von korrosionsbeständigen Stählen (CRA's). Jedoch tragen sich bei dieser Alternative die erheblichen Mehrkosten für das Material und die zusätzlichen Kosten bei der Verlegung der CRA-Rohre bei Pipelines über größeren Distanzen oder mit großem Querschnitt nicht. In Abbildung 1 wird die Summe aus Investitionskosten (capital expenditures; Capex) und die Betriebskosten (operating expenditures; Opex) unter den Bedingungen des Nasstransports bei Anwendung von CRA-Werkstoffen im Vergleich zu C-Stahl-Verlegungen (+ Inhibition) und der Länge der Pipeline verglichen /19/. Der Einsatz von Kohlenstoffstahl als Werkstoff für Transportpipelines kann demnach eine erhebliche Kosteneinsparung bedeuten. Der Transport von Nassgas wird in verschiedenen Teilen der Welt bereits erfolgreich

praktiziert (vgl. Tab. 1). Bei dem Transport von Nassgas ist es jedoch stets notwendig, Korrosionsschutz zu betreiben.

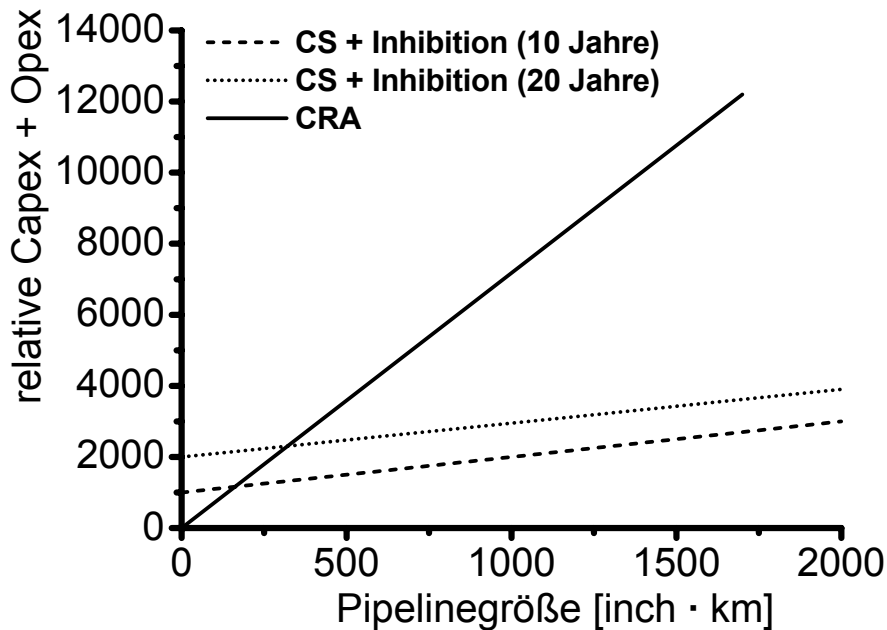


Abb. 1: Vergleich der Kosten von Erdgaspipelines aus C-Stahl (CS) und korrosionsbeständigem Stahl (CRA) abhängig von der Pipelinegröße /19/.

Tab. 1: Übersicht der aktuellen Nassgas/Nassöl-Transportpipelines /19/.

Ort	Durchmesser [inch]	Länge [km]	pCO ₂ [bar]	pH ₂ S [mbar]	T [°C]	max. Korrosion [mm y ⁻¹]	Status
Norwegen Nassgas	36	2x70	0,4	0	50	2	in Betrieb
Australien offshore Gas	36	140	4	0	70	14	geplant
Mittleren Osten offshore Gas	34	100	3	700	80	10	Entwurf
Neu Seeland offshore Gas	24	36	4	0	60	7	in Betrieb
Malaysien offshore Gas	24	25	5	300	100	17	Entwurf
Nordsee offshore Gas	12	23	3	8	104	12	in Betrieb
Nordsee Gas und Öl	10	22	1,8	0	155	>30	in Betrieb
Thailand offshore Gas	14-18	3-30	6	0	>80	>30	in Betrieb
US offshore Sauggas	16	35	3	1000	100	20	in Betrieb
US South Texas Süssgas	6	10	40	0	120	50	in Betrieb

Für den Korrosionsschutz in C-Stahlpipelines gibt es kommerzielle Inhibitorpackages, welche die Innenoberfläche der Pipelines, sogar bei Anwesenheit von Wasser im unteren Bereich des Transportrohrs (Bottom of the Line; BOL), gegen Süß- oder Sauerstoffkorrosion schützen. Um eine Transportpipeline effektiv zu schützen, muss jedoch gewährleistet werden, dass der aktive Inhibitor sämtliche Bereiche des Stahlrohrs auch unter Transportbedingungen erreicht /3/.

Die Verteilung des Inhibitors in einer Pipeline stellt bei hohen Transportgeschwindigkeiten kein Problem dar /3,20/. Die injizierte Inhibitorflüssigkeit wird vernebelt und die Tröpfchen mit der Gasströmung durch das Rohr transportiert. Diese Tröpfchen setzen sich an der Wand ab und bilden so einen schützenden Inhibitorfilm auf der Rohrinneoberfläche /21-23/. Der Inhibitortransport bei Gasströmung funktioniert auch im unebenen Gelände.

Diese Methode der Inhibitorverteilung ist jedoch nicht unter laminaren Strömungsbedingungen oder Stagnation erfolgreich /20/. Injizierte Inhibitoren reichern sich unter diesen Bedingungen in BOL an oder werden in der BOL-Flüssigkeit entlang der Pipeline transportiert. Aufgrund des Fehlens von Inhibition ist vor allem der Korrosionsschutz des oberen Transportrohrbereichs nicht mehr gewährleistet. Bei unzureichendem Schutz kann sogar Lochkorrosion oder bei Sauerstoffkorrosionsbedingungen rissbildende Korrosion (HIC, SWC, SOHIC) auftreten /5, 25-29/. Diese Art von Korrosion wird auch mit 12-Uhr-Korrosion oder Top-of-the-line-Korrosion (TOL) beschrieben (vgl. Abb. 2).

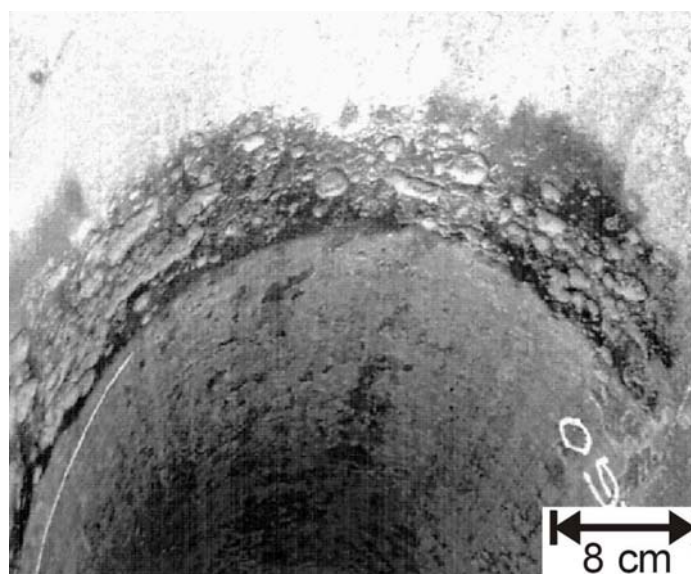


Abb. 2: Fallbeispiel von Top-of-the-line Korrosion /4/

2.2 Top- of - the - line Korrosion

Seit 1960 erstmals von TOL-Korrosion berichtet wurde /25,26/, wurde in der Literatur bekannt, dass bei einphasigem nassem Gas oder bei mehrphasigem Gas bei laminaren Strömungsbedingungen TOL-Korrosion verstärkt auftritt /10/. Besonders Abschnitte der Pipeline, an welchen große Temperaturunterschiede herrschen, bieten die höchsten TOL-Gefahrenpotentiale. Große Temperaturunterschiede treten beispielsweise beim Fluss- bzw. Meerwasserdurchgang von Pipelines, sowie in Kaltluftzonen auf /10/. Auch fehlende oder defekte Isolierung, wie auch nicht isolierte Seitenrohre führen zu einer Häufung von TOL-Korrosion /4/.

Durch geringere Gasgeschwindigkeiten in der Pipeline (stratified flow) sammelt sich die dort befindliche Flüssigkeit in Senken an /2/. Die Flüssigkeit besteht u.a. aus Kohlenwasserstoffen (C_{5+}), Wasser und Alkoholen, wie z.B. Methanol (Zugabe zur Vorbeugung der Gashydratbildung) oder Glykole (Zugabe als Korrosionsinhibitor oder Übertrag aus der Dehydratisierungsanlage).

Bei Temperaturdifferenzen kann aus der BOL verdampfendes Wasser an der kälteren Rohrwand kondensieren (vgl. Abb. 3). Falls die Kondensationsrate an der Rohrwand zu hoch ist (kritische Wasserkondensationsrate $0,15$ bis $0,25 \text{ ml m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ /1/), so kann sich keine schützende Deckschicht ausbilden oder eine vorhandene Deckschicht wird sogar abgetragen /2,7/.

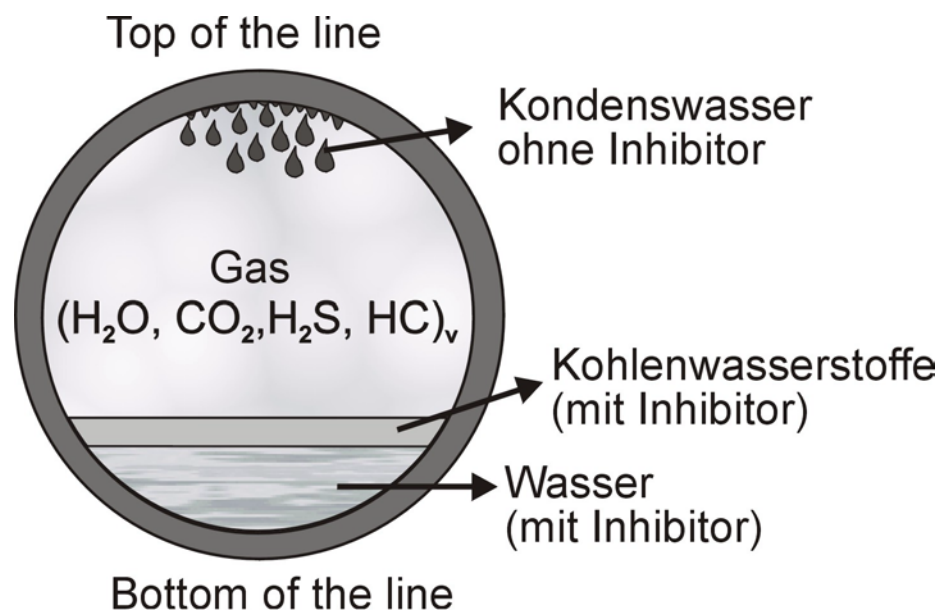
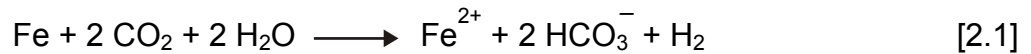


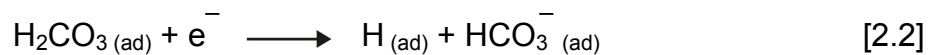
Abb. 3: Top-of-the-line Korrosion bei niedriger Gasgeschwindigkeit und Kondensationsbedingungen

2.2.1 CO₂-Korrosion

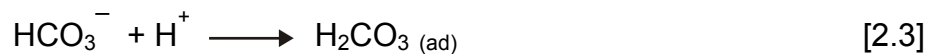
Die Reaktion an der Innenoberfläche von Süssgasnasstransportleitungen kann bei der TOL-Korrosion mit der folgenden Gesamtreaktion von CO₂-haltigen sauerstofffreien Wasserkondensattröpfchen mit der Stahloberfläche beschrieben werden:



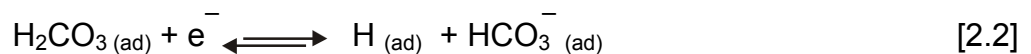
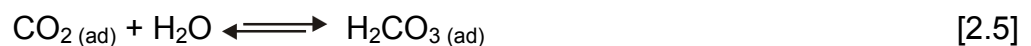
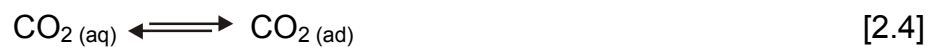
Diese Gesamtreaktion setzt sich aus der anodischen Eisenauflösung und der kathodischen Wasserstoffabscheidung zusammen. Für die kathodische Teilreaktion kann man einen katalysierten Mechanismus angeben /30/, der auf der direkten Reduktion von an der Phasengrenze Metall/Medium adsorbierter, undissozierter Kohlensäure basiert, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist:



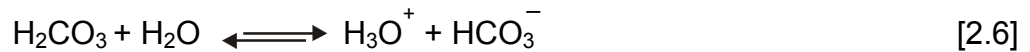
Die Säure wird durch Protonierung des im Phasengrenzbereich entstehenden Bicarbonats regeneriert:



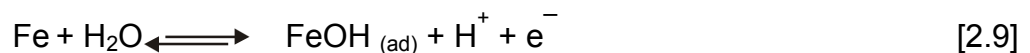
Andererseits wird die heterogen katalysierte Hydratation von Kohlendioxid als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion formuliert /31, 32/:



Die dabei entstehende Kohlensäure (Gl. 2.5) kann entweder direkt reduziert werden (Gl. 2.2), oder sie liefert nach deren Dissoziation (Gl. 2.6) Protonen, die dann nach Adsorption an der Phasengrenze (Gl. 2.7) reduziert werden:



Die für die Reduktion der an der Phasengrenze adsorbierten und oxidierend wirkende Spezies erforderlichen Elektronen liefert die anodische Eisenauflösung, welche unkatalysiert abläuft (Bockris-Mechanismus) /22, 33, 34/ und folgendermaßen formuliert werden kann /32/:



Bei Überschreiten des Löslichkeitsprodukts bilden sich carbonathaltige Deckschichten, deren chemische Zusammensetzung und Morphologie von verschiedenen Parameter wie Temperatur, CO_2 -Partialdruck, pH des Mediums, Strömungsgeschwindigkeit, Anwesenheit von Hilfsstoffen usw. beeinflusst werden /22, 24, 35-41/.

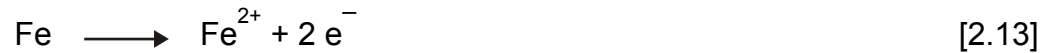
2.2.2 H_2S -Korrosion

Die Korrosion der Innenoberfläche von Sauerogasstransportleitungen kann durch die folgende Gesamtreaktion werden:

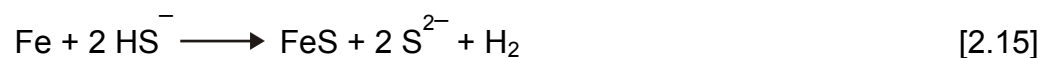


Die grundlegenden Korrosionsreaktionen in wässrigen H_2S -haltigen Lösungen kann man in folgende Bereiche einteilen /42/: Oberhalb $\text{pH} = 5$ bestimmt überwiegend die Reduktion von Hydrogensulfid die kathodische Teilreaktion. Unterhalb $\text{pH} = 5$ wird

diese Teilreaktion durch die Wasserstoffabscheidung aus H_2S bestimmt. In polysulfidfreien Medien kann man somit bei pH-Werten > 5 folgende Reaktions-schritte beschreiben:



und damit die Gesamtreaktion:



Der geschwindigkeitsbegrenzende Teilschritt der HS^- -Reduktion (Gl. 2.14) hängt von der HS^- Konzentration und damit vom Schwefelwasserstoffpartialdruck ab.

In polysulfidhaltigen Lösungen ist der geschwindigkeitsbestimmender Schritt nicht die Reduktion von Hydrogensulfid, sondern die Reduktion von Polysulfid /43/ (Gl. 2.16):



Somit gilt für die Gesamtreaktion:



Es wird somit Eisensulfid mit unstöchiometrischer Zusammensetzung gebildet. Die Stöchiometrie hängt beispielsweise von der Zusammensetzung des Mediums, der Temperatur, der Schwefelwasserstoffdruck und der Strömungsgeschwindigkeit ab. Die korrosionsschützende Wirkung von Eisensulfiden hängt von der Morphologie und chemischer Zusammensetzung der Deckschicht ab /44/. Eisenreiche Sulfide besitzen nur eine geringe Korrosionsschutzwirkung, schwefelreiche Sulfide (z.B. FeS_2 , Markasit oder Pyrit) bieten einen wirksameren Korrosionsschutz.

2.2.3 Leangaskorrosion

Nach der amerikanischen Norm MR-0175-97 wird ein Gas mit einer Schwefelwasserstoffpartialdruck $> 0,004$ bar als Sauergas und mit einem $P_{\text{H}_2\text{S}} < 0,004$ bar als Süßgas bezeichnet /45/. Gase mit kleinen Schwefelwasserstoffgehalten ($P_{\text{H}_2\text{S}}$ bis $0,001$ bar) werden in der Praxis auch als Leangas bezeichnet. In dieser Definition findet der CO_2 -Gehalt des Erdgases keine Berücksichtigung, obwohl CO_2 in Gegenwart von Feuchtigkeit Kohlensäure bildet.

Spuren von H_2S können die Korrosionswirkung von CO_2 erheblich beschleunigen. Durch die Reaktionen des Schwefelwasserstoffs wird einerseits die kathodische H^+ -Reduktion beschleunigt, andererseits erfolgt auch eine schnellere anodische Auflösung des Eisens. Bei sehr kleinen H_2S -Partialdrücken bildet sich eine Eisensulfidschicht unter der Carbonatdeckschicht /46/.

2.3 Korrosionsschutz bei Top - of - the - line Korrosion

Zur Vermeidung oder Unterdrückung der Innenkorrosion von Pipelines können grundsätzlich zwei Ansätze verfolgt werden:

- 1) Einsatz von korrosionsbeständigen Stählen (CRA)
- 2) Einsatz von Inhibitionsverfahren zum Schutz von Kohlenstoffstahl (CS).

Da korrosionsbeständige Stähle hohe Kosten verursachen (vgl. 2.1), werden meistens C-Stähle in Kombination mit Inhibitionsverfahren als Korrosionsschutz eingesetzt /9/. Um eine gute Verteilung des Inhibitors zu gewährleisten, kann das Inhibitorpackage im Batchverfahren in der Pipeline verteilt werden. Dabei wird eine ausreichende Menge an inhibitorhaltiger Flüssigkeit zwischen zwei Molche mittels Gasdrucks durch die Leitung transportiert (vgl. Abb. 4 und 5). Während des Transport des Molchs durch die Pipeline wird die inhibierende Substanz gleichmäßig auf der Innenoberfläche des Stahlrohres verteilt. In bestimmten Fällen muss vor der Batchinhibition die Rohrrinnenwand mittels eines vorgeschalteten Molchprozess von Anlagerungen (z.B. Korrosionsprodukt, Deckschicht usw.) befreit werden, um eine Befilmung mit Inhibitor zu gewährleisten /12-14/. Ein weiterer Nachteil bei einer Molchung ist, dass der normale Transportbetrieb für den Zeitraum der Molchung unterbrochen werden muss /47/. Der Molchprozess ist

somit ein kostenintensives Verfahren, das zudem nur dann durchgeführt werden kann, wenn die betreffende Pipeline mit den notwendigen Vorrichtungen ausgelegt ist.

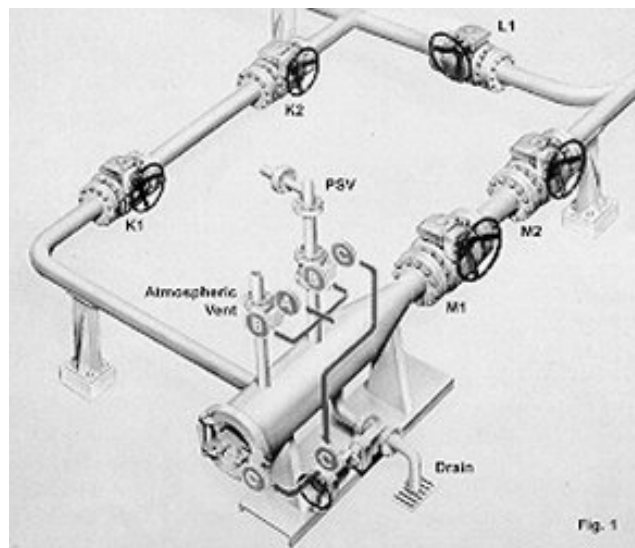


Abb. 4: Schematische Darstellung einer Molch-Lanzierinstallation

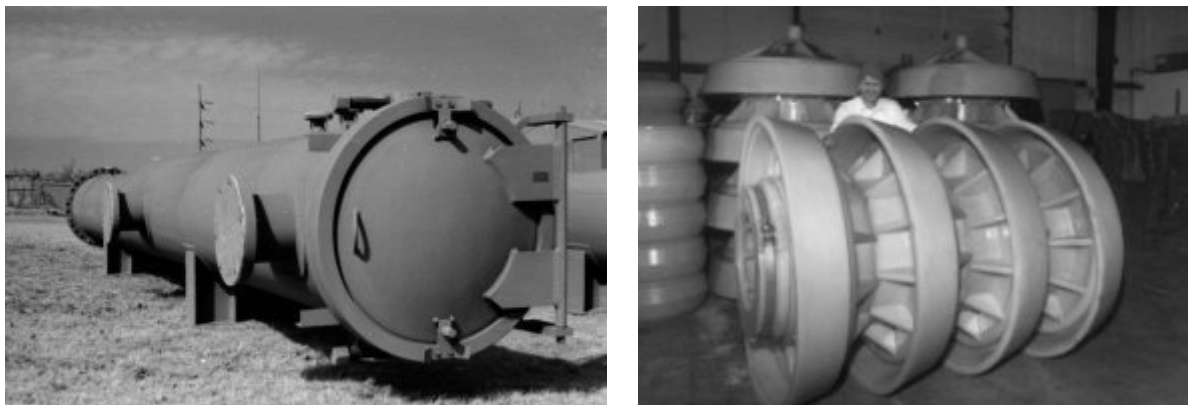


Abb. 5: Foto einer Molch-Lanzierinstallation (links) und eines Molchs (rechts)

Eine andere Methode verteilt die aktive Inhibitorsubstanz mittels Schaum über die Innenrohrfläche der Pipeline /48/. Diese Methode benötigt jedoch eine Mindestgasgeschwindigkeit, um eine Verteilung zu gewährleisten. Bei längeren Stagnationszeiten und/oder laminarer Gasströmung kann die Verteilung des Inhibitors, vor allem im TOL-Bereich unzureichend sein. In diesem Fall ist also eine Wiederholung des Inhibitionsverfahrens für einen ausreichenden Schutz der Pipeline notwendig.

Seit langem werden Untersuchungen zur Optimierung eines Inhibitionsverfahrens durchgeführt, welches einen ausreichenden Korrosionsschutz von C-Stahl Pipelines für den Transport von Nassgas unter laminaren Strömung oder Stagnationsbedingungen bietet. Diese Methode sollte auch bei Rohrverlegung in unebenem Gelände anwendbar sein. Ein Konzept ist der Einsatz von Gasphaseninhibitoren (Volatile Corrosion Inhibitor, VCI). Diese Gasphaseninhibitoren sind Substanzen mit inhibierenden Eigenschaften, deren Dampfdrücke hoch genug sind, um die Substanz in der Pipeline zu verteilen. Bei dieser Methode sind einige prinzipielle Hürden noch nicht überwunden. Eine Substanz mit relativ hohem Dampfdruck besitzt üblicherweise auch eine relativ niedrige molare Masse. Jedoch besitzen diese Substanzen im allgemeinen wenig ausgeprägte Inhibitionseigenschaften. Um mit diesen Substanzen einen ausreichenden Schutz zu gewährleisten, müssen relativ hohe Konzentrationen eingesetzt werden. Aus diesen Gründen wurden VCI's bis jetzt nur erfolgreich eingesetzt, wenn nur wenig Wasser und wenig Flüssigphase im Pipelinegasmedium vorhanden waren /49/. In wirtschaftlich akzeptablen Mengen konnte mit VCI's bis jetzt nur unzureichender Korrosionsschutz erreicht werden /50,51/. Außerdem kann durch hohe Konzentrationen an VCI die Gasqualität und die Eigenschaften des zu transportieren Gases negativ beeinflusst werden. In dieser Arbeit soll eine neue Methode zur effektiven Inhibition von Nassgastransportpipelines unter Bedingungen der laminaren Strömung und Stagnation vorgestellt werden. Bei dieser Methode wird der Inhibitor mittels einer spreitungsaktiven Substanz über die Innenrohroberfläche der Stahlpipeline verteilt. Dies funktioniert sogar unter Kondensationsbedingungen.

2.4 Benetzung von Oberflächen

2.4.1 Allgemeines

Die Oberflächenspannung oder Oberflächenenergie einer Substanz, vor allem einer Flüssigkeit, kann durch Zugabe von kleinen Mengen eines Stoffes signifikant geändert werden. Im allgemeinen ändert die Zugabe einer solchen Substanz die Oberflächenspannung dann, wenn die Anwesenheit dieser Substanz an der Oberfläche eine Abnahme der Benetzungsenergie bewirkt. Die Auswirkung dieses Effekts zeigt sich vor allem bei Substanzen mit einer relativ hohen Oberflächenspannung,

wie z.B. Wasser ($72\text{-}73 \text{ mN m}^{-1}$) (vgl. Abb. 6). Genauere Betrachtungen werden in Kap. 2.6 vorgestellt.

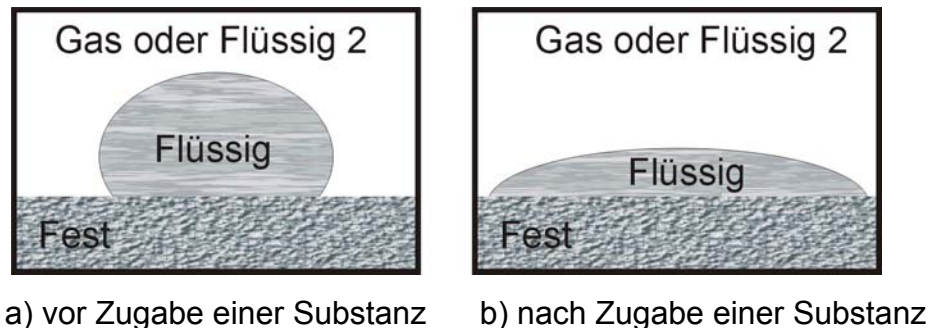


Abb. 6: Änderung der Oberflächenspannung durch Zusatzstoffe

Maßnahmen, welche eine Änderung der Oberflächenspannung zwischen einer Flüssigphase und einer Dampfphase bewirken, verursachen normalerweise auch eine Änderung der Grenzflächenenergie zwischen zwei Flüssigphasen oder einer Flüssigphase und einer festen Phase. Normalerweise kann jedoch keine direkte Korrelation zwischen der Änderung der Oberflächenspannung und der Grenzflächen-
spannung beschrieben werden /52/.

Atome oder Moleküle an der Grenzfläche besitzen normalerweise eine höhere potentielle Energie als die Moleküle im Inneren der betreffenden Phase. Durch Ihre Anwesenheit an der Phasengrenze bewirken die Moleküle, im Vergleich zu den Molekülen im Phaseninneren, signifikant unterschiedliche Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen. Bei zwei nicht mischbaren Phasen ist die Wechselwirkung der grenzflächennahen Moleküle mit den Molekülen im inneren der Phase größer als die Wechselwirkungen mit den Molekülen der angrenzenden Substanz. Wegen der höheren Energie der Grenzflächenmoleküle muss also Arbeit aufgewendet werden, um Moleküle aus dem Phaseninneren an die Grenzfläche zu transportieren.

Oberflächenaktive Substanzen absorbieren bereits in kleinen Konzentrationen bevorzugt an der Grenzfläche und ersetzen hierbei die energiereicheren Grenzflächenmoleküle. Hierbei wird die freie Wechselwirkungsenergie des Gesamtsystems erniedrigt.

Oberflächenaktive Substanzen besitzen eine charakteristische Struktur, bei der ein Teil des Moleküls wenig Affinität (lyophob) und der andere Teil des Moleküls eine starke Affinität (lyophil) zum Lösemittel zeigt (vgl. Abb. 7).

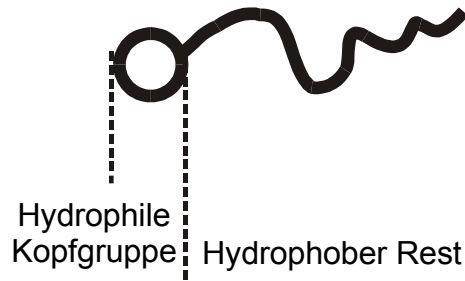


Abb. 7: Schematische Darstellung der Struktur von oberflächenaktiven Molekülen.

In wässrigen Systemen spricht man vom hydrophoben und hydrophilen Molekülteil. Das Molekül als ganzes besitzt amphipathischen Charakter. Löst man eine amphipathische Substanz in einem Lösemittel, stören die hydrophoben Gruppen der Moleküle die Lösemittelstruktur und erhöhen damit die Gesamtenergie des Systems. Durch diese Energieerhöhung wird die für den Transport der Tensidmoleküle an die Grenzfläche benötigte Arbeit erniedrigt. Die Tensidmoleküle ordnen sich daher vorzugsweise an Grenzflächen an oder versuchen durch Aggregation (z.B. Mizellbildung) im Inneren der Flüssigphase die Energie des Systems zu senken. Die zur Ausbildung neuer Grenzfläche benötigte flächenbezogene Arbeit wird mit der freien Oberflächenenergie oder Oberflächenspannung γ beschrieben (vgl. 2.6.3).

Die lyophile Gruppe des Tensidmoleküls verhindert die komplette Verdrängung des gelösten Tensidmoleküls durch Ausbildung einer separaten Phase aus der Lösung. Die amphipathische Struktur der Tensidmoleküle verursacht nicht nur deren Anreicherung an die Phasengrenze und damit eine Änderung der Oberflächenenergie, sondern auch eine solche Orientierung an der Phasengrenze zu einer hydrophoben Flüssigkeit, dass der lyophobe Teil des Moleküls von der Oberfläche der hydrophilen Flüssigkeit weg in Richtung der hydrophoben Flüssigkeit gerichtet ist (vgl. Abb. 8).

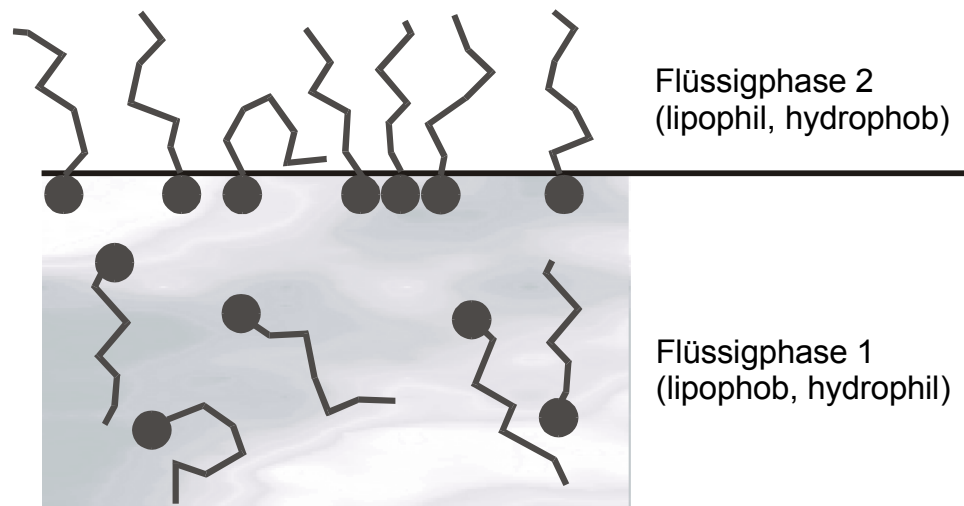


Abb. 8: Räumliche Orientierung von Tensidmolekülen an der Grenzfläche zweier Flüssigphasen.

2.4.2 Struktureigenschaften der Tenside

Die Tenside werden allgemein in 4 Gruppen eingeteilt:

- a) Anionische Tenside: mit einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe (z.B. Carboxyl- (RCOO^-), Sulfonat- (RSO_3^-) oder Sulfatgruppe (ROSO_3^-)).
- b) Kationische Tenside: mit einer positiv geladenen hydrophilen Kopfgruppe (z.B. quartären Ammoniumsalze ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$)).
- c) Nichtionische Tenside: mit einer ungeladenen Kopfgruppe, deren Löslichkeit auf der Anwesenheit von hoch polaren Gruppen (z.B. Polyethoxylate- ($\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) oder Polyolgruppen ($\text{R}(\text{CHOH})_n\text{R}$)) beruht.
- d) Amphothere und zwitterionische Tenside, in denen das Molekül je nach pH-Wert eine positive oder eine negative Ladung besitzen kann (z.B. Sulfobetaine ($\text{R}_3\text{N}^+\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$)).

Für den hydrophoben Rest gibt es eine Vielfalt an Strukturen, z.B. unverzweigte oder verzweigte langkettige Alkylgruppen (C_8 - C_{20}), Alkylbenzole (C_6H_5 -R mit $\text{R} = \text{C}_8$ bis C_{15}), Alkylnaphtene (Alkylkette C_3 oder größer), teil- oder perfluorierte Alkylgruppen, Polyoxypropylen-Derivate mit hohen Molekülmassen usw.

Es gibt also eine große Auswahl an Tensiden, aus der man für die jeweilige Anwendung diejenigen mit den geeigneten chemischen und physikalischen Eigenschaften auswählen muss.

2.4.3 Mizellbildung

Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben erniedrigen die in einer Flüssigkeit gelösten Tensidmoleküle die Energie des System durch Anlagerung an Oberflächen und Grenzflächen. Sind bei höheren Tensidkonzentrationen alle Grenzflächenplätze besetzt, wird die Reduzierung der Gesamtenergie nach einem anderen Mechanismus bewirkt. Ein Mechanismus zur Erniedrigung der Systemenergie ist die Bildung von Mizellen /53/.

In 1914 wurde bekannt, dass amphipathische Substanzen ab einer bestimmten Konzentration, der sog. Kritischen Mizellbildungskonzentration (KMK), zu Kluster der Einzelmoleküle (Mizellen) aggregieren /54/.

Man kann die Anordnung der Tensidmoleküle in einer Lösung generell in 3 konzentrationsabhängige Zustandsgebiete einteilen.

Im ersten Gebiet bilden die Tensidmoleküle bei kleinen Konzentrationen Adsorptionsschichten an Grenzschichten (vgl. 2.4.1).

Im zweiten Zustandsgebiet, also mit zunehmender Tensidkonzentration, bilden sich in der Volumenphase Mizellen. Die Mizellbildung ist von der chemischen Struktur der oberflächenaktiven Substanzen entscheidend abhängig. Die Mizellen können kugel-, scheiben- oder stäbchenförmig sein (vgl. Abb. 9).

Im dritten Gebiet mit sehr hohen Tensidkonzentrationen kommt es zur Ausbildung von lyotropen Mesophasen und von Gelen. Hierbei handelt es sich um Zusammenlagerung kugelförmiger und stäbchenförmiger Mizellen zu Überstrukturen in Form von kubischen, hexagonalen oder lamellaren Phasen (vgl. Abb. 9).

Nach der klassischen Literatur kann der Prozess der Mizellbildung thermodynamisch mit dem Massenmodell beschrieben werden /55/. Bei dieser Modellbetrachtung wird das chemische Gleichgewicht zwischen den Monomeren und den Mizellen beschrieben. Bei nichtionischen Tensiden wird das Gleichgewicht Monomere/Mizelle mit der Gleichung beschrieben:



daraus folgt die zugehörigen Gleichgewichtskonstante:

$$K_M = [M] / [S]^n \quad [2.19]$$

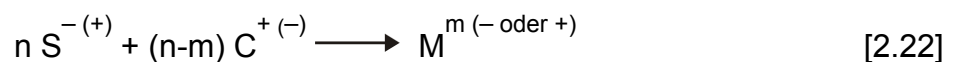
bei der n die Zahl der Monomeren in der Mizelle, die sog. Aggregatzahl, ist. In einem solchen System kann die Aktivität der oberflächenaktiven Moleküle mit dem Erhöhung der Konzentration oberhalb der KMK ansteigen. Der Betrag dieses Anstiegs ist aber im allgemeinen vernachlässigbar klein /55, 56/. Da die KMK bei sehr niedrigen Konzentrationen erreicht wird, kann man annehmen, dass die Aktivitäten gleich den Konzentrationen gesetzt werden können. Gibt man die Tensidkonzentration in der Lösung mit c, den Teil der Monomere im Mizellaggregatzustand mit x und die Zahl der Monomereinheiten in der Mizelle mit n an, so folgt aus Gl. 2.19:

$$K_M = [c x / n] / [c (1-x)]^n \quad [2.20]$$

Die freie Mizellbildungsenergie pro Tensidmolekül kann dann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\Delta G_M = R T / n \{n \ln [S] - \ln [M]\} \quad [2.21]$$

Führt man die gleiche Betrachtung für ionische Tenside durch, so ändert sich Gl. 2.18 in:



mit: m = Konzentration der freien Gegenionen

C = nicht an der Mizelle gebundene Tensidionen

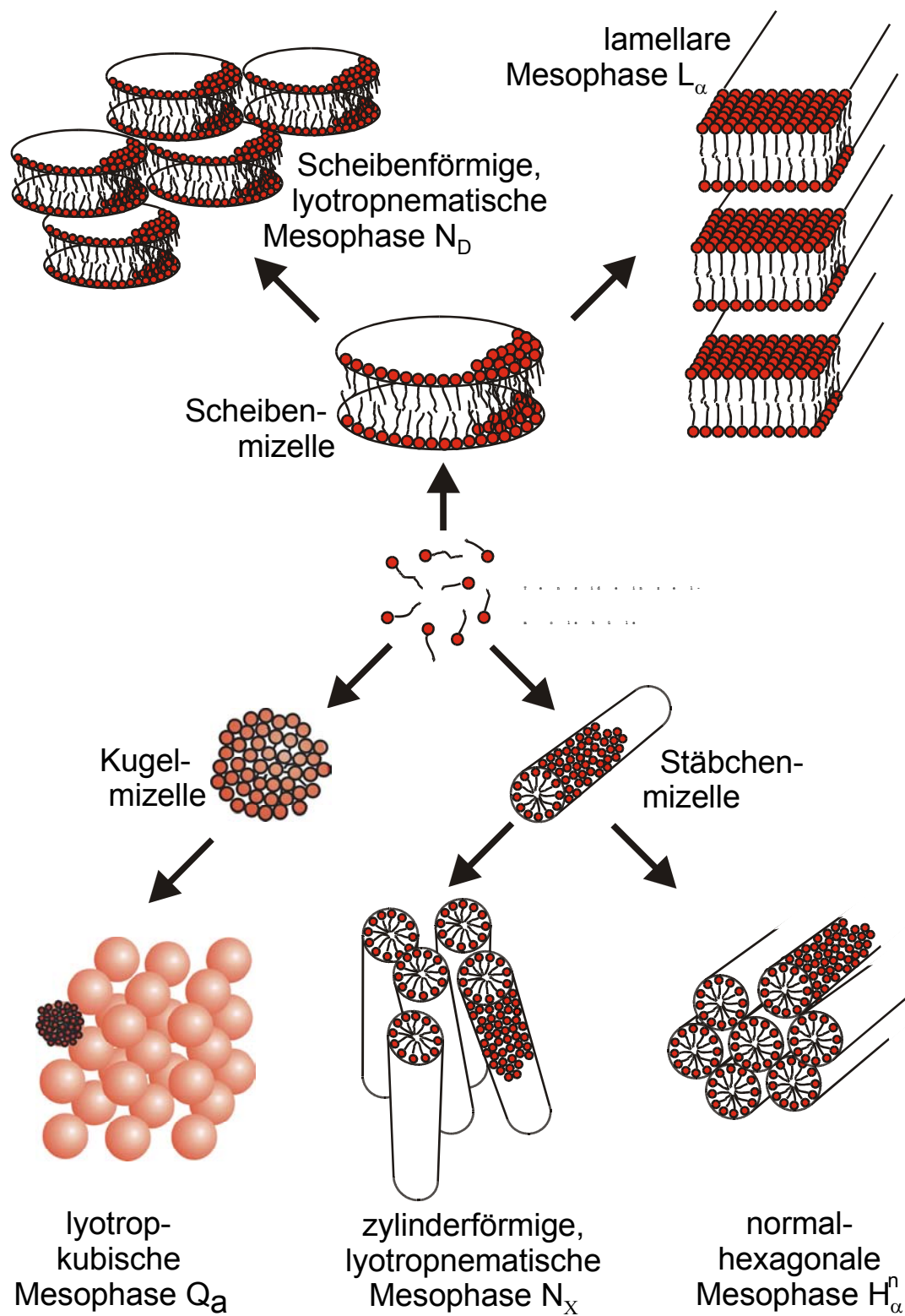


Abb. 9: Zusammenfassende Darstellung der molekularen Selbstorganisation in Tensidlösungen (Einzelmoleküle – Mizelle – lyotrope Mesophase).

Das Maß der Dissoziation a der Tensidmoleküle in der Mizelle und die daraus folgende Ladung der Mizelle wird beschrieben mit $a = m / n$. Das Äquivalent zu Gl. 2.19 lautet dann für ionische Tenside:

$$K_m = [M] / [S^{- (+)}]^{n-m} [C^{+ (-)}]^{n-m} \quad [2.23]$$

Damit kann man die freie Mizellbildungsenergie beschreiben mit:

$$\Delta G_M = R T / n \{ n \ln [S^{- (+)}] + (n-m) \ln [C^{+ (-)}] - \ln [M] \} \quad [2.24]$$

Bei der kritischen Mizellbildungskonzentration $[S^{- (+)}] = [C^{+ (-)}] = \text{KMK}$ für ein vollständig dissoziiertes Tensid kann Gl. 2.24 annähernd ersetzt werden durch:

$$\Delta G_M = R T / (1 + m / n) \ln [\text{KMK}] \quad [2.25]$$

2.4.4 Einflussgrößen der Mizellbildung

2.4.4.1 Einfluss der hydrophoben Kette

Die Länge der Kohlenstoffkette eines Kohlenwasserstofftensids ist die wichtigste Einflussgröße für die kritische Mizellbildungskonzentration (KMK). In einer homologen Reihe von Tensiden nimmt die KMK logarithmisch mit der Zahl der Kohlenstoffatome aus der hydrophoben Kette ab /57/. Dieser Effekt zeigt sich besonders stark bei nichtionischen Tensiden /58/. Bei verzweigten Kohlenwasserstoffresten beeinflusst jedes zusätzliche Kohlenstoffatom der Seitenkette die KMK halb so stark wie ein Kohlenstoffatom der Hauptkette /59/. Bei stellungs-isomeren Tensiden besitzt das Isomer die niedrigste KMK, bei welchem sich die hydrophile Kopfgruppe am Anfang der Kette befindet. Die KMK nimmt mit zunehmendem Abstand der hydrophilen vom Kettenanfang zu /60,61/.

Besitzt die hydrophobe Kette einen aromatischen Substituenten, zeigt sich der hydrophilere Charakter des Ringssystems. Ein Phenylsubstituent besitzt ungefähr den gleichen Einfluss wie etwa 3 C-Atome in der Kohlenstoffkette. Ungesättigte

Kohlenstoffbindungen in der C-Kette erhöhen die KMK um den Faktor 3 - 4 in Vergleich zur gesättigten Verbindung. Bei den ungesättigten Verbindungen besitzt das cis-Isomer aus sterischen Gründen eine höhere KMK als das trans-Isomer.

Polare Atome (z.B. Sauerstoff oder Stickstoff) in der Seitenkette bewirken in der Regel eine Erhöhung der KMK. Die Substitution eines Wasserstoffs in einer C-Kette (z.B. durch eine Hydroxylgruppe) reduziert den hydrophoben Charakter dieser zwischen Substitutionslage und hydrophiler Kopfgruppe befindlichen C-Kettenbereichs um etwa die Hälfte bezogen auf die unsubstituierte C-Kette. Wenn die Kopfgruppe und der polare Substituent am gleichen Kohlenstoffatom sitzen, liefert dieses Kohlenstoffatom keinen Beitrag zum hydrophoben Charakter der C-Kette /52/.

Kommerziell sind eine Reihe oberflächenaktiver Substanzen erhältlich, deren hydrophober Charakter auf der Anwesenheit von Polyoxypropylengruppen beruht. Jede Oxypropylengruppe liefert einen äquivalenten Beitrag von etwa 0,4 C-Atomen /62/.

Die Nachfrage nach neuen Tenside für spezielle Anwendungen hat zur Entwicklung neuer Klassen oberflächenaktiver Substanzen geführt. Hierzu gehört die Klasse der Fluorotenside. Durch die Substitution der Wasserstoffatome in der C-Kette mit Fluoratomen bekommen die Substanzen interessante neue Eigenschaften. Außerdem wird die KMK im Vergleich zu den analogen Kohlenwasserstoffverbindungen drastisch verringert. Die CF_2 -Gruppe zeigt, im Einklang mit der niedrigeren kohäsiven Energiedichte der CF_2 -Gruppe, einen wesentlich signifikanteren Effekt auf die KMK als eine CH_2 -Gruppe. Diese geringere kohäsive Energiedichte ist eine Folge der unterschiedlichen Eigenschaften der C-F- und C-H-Bindungen und gibt den Unterschied in der Elektronegativität der Bindungsarten wieder /63/. Von den heute angewandten Tensiden senken die Fluorotenside die Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen am stärksten.

2.4.4.2 Einfluss der hydrophilen Kopfgruppe

Wie in Abschnitt 2.4.4.1 beschrieben, übt die Länge und Struktur der hydrophoben C-Kette einen signifikanten Einfluss auf die KMK der Tenside aus. Auch die hydrophile Kopfgruppe besitzt einen gravierenden, wenn auch weniger starken Einfluss auf die KMK von oberflächenaktiven Substanzen. Während z.B. die KMK eines ionischen Tensids mit einem hydrophoben Rest der Kettenlänge C_{12} etwa

1 mmol l⁻¹ beträgt, liegt die KMK eines nichtionischen Tensids mit gleichen Kettenlänge bei etwa 0,1 mmol l⁻¹. Der weniger stark ausgeprägte Einfluss der Kopfgruppe hat seinen Grund in der Mizellbildung als treibende Kraft. Der hydrophobe Teil des Tensidmoleküls bewirkt eine Erniedrigung der Systemenergie durch Reduktion der Wechselwirkungen zwischen Wasser und dem hydrophoben Molekülteil, wohingegen die Kopfgruppe dieser Reduktion entgegenwirkt. Besonders wichtig ist ihr Einfluss auf die Wasserlöslichkeit.

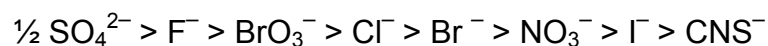
Eine Tensidklasse, die in den letzten 20 Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen hat, ist die Gruppe der Alkyl- und Alkylphenoxyethelen(OE)-sulfate. Aus der Sicht der physikalischen Chemie erwartet man, dass eine Addition von Oxyethylengruppen an der benachbarten Sulfatfunktion die Hydrophilie des Moleküls erhöht. Bei nicht-ionischen OE-Tensiden bewirkt die Addition von Oxyethylengruppen eine Erhöhung der KMK als Folge von größeren sterischen Ansprüchen der hydratisierten Ethergruppen und erhöht die freie Energie durch die partielle Dehydratation der Etherfunktionen im Mizelleninneren. Bei ionischen OE-Tensiden wird jedoch beobachtet, dass bei Addition von weiteren Oxyethylenfunktionen die KMK abnimmt, also das Maß an Hydrophobie der Moleküle zunimmt. Weiter wurde festgestellt, dass eine Zugabe von Elektrolyt in die Lösung nicht die erwartete Abnahme, sondern eine Zunahme der KMK zu Folge hat /64/. Grund für diese Eigenschaften ist die verminderte Hydratation der OE-Gruppen durch die benachbarte Sulfatfunktion und als Folge der größeren Raumansprüche, eine geringere Arbeit für die Näherung der hydrophilen Kopfgruppen bei der Mizellbildung /65/.

Wie dieses Beispiel zeigt, kann man also nicht durch Kombination von Struktureinheiten gewünschte Tensidmoleküle auf dem Papier maßschneidern. Durch eine solche Kombination können neue, möglicherweise unerwünschte Tenseigenschaften zum Tragen kommen.

2.4.4.3 Einfluss des Elektrolyts

Den größten Einfluss auf die KMK bei ionischen Tensiden zeigen Elektrolyte. Bei nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen ist der Einfluss weniger stark ausgeprägt. Bei ionischen Tensiden nimmt die KMK bei Elektrolytzugabe ab. Dies ist eine Folge der Abnahme der elektrostatischen abstoßenden Kräfte zwischen den

Kopfgruppen und damit eines kleineren Beitrags an die gegen die Mizellbildung wirkende freie Energie des Systems /66/. Für nichtionische und zwitterionische Tenside können solche elektrostatischen Effekte nicht auftreten. Die Änderungen der KMK dieser Tenside wird durch die Änderungen der Lösungseigenschaften durch die Elektrolytzugabe bewirkt. In Abhängigkeit von den Elektrolyteigenschaften kann durch die Elektrolytzugabe eine Abnahme (Aussalzen) oder eine Zunahme (Einsalzen) der Löslichkeit erfolgen. Unterstützt die Elektrolytzugabe die Struktur des Lösemittels (z.B. Wasser), so wird die Arbeit für eine Solubilisierung des Tensids höher als beim reinen Lösungsmittel sein. Die für die Lösung des Tensids benötigte Arbeit nimmt ab, wenn die Lösemittelstruktur durch Elektrolytaddition gestört wird /67,68/. So nimmt z.B. die KMK in wässriger Lösung um so mehr ab, je kleiner der Hydratationsradius ist, also je weniger die Wasserstruktur gestört wird. Nach Ray nimmt der Einfluss der Anionen auf die Abnahme der KMK in der Reihenfolge ab /68/:



Eine starke Beeinflussung zeigt sich bei oberflächenaktiven Substanzen, welche durch Wechselwirkung mit dem Elektrolyt andere Mizelleigenschaften bekommen. Beispielsweise bilden die Ethoxylatstrukturen der Polyoxyethylentenside Pseudokronenether, in dem das Ethoxygebilde sich ringförmig um die Kationen des Elektrolyts anordnet (vgl. Abb. 10). Der Raumanspruch der Monomeren steigt demnach stark an und beeinflussen somit auch Mizellbildung und Mizellstruktur.

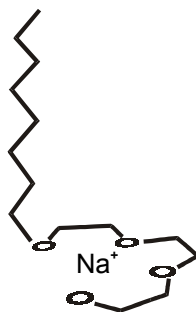


Abb. 10: Schematische Darstellung der Pseudokronenetherstruktur

Im Normalfall kann man eine pH-Änderung als eine „normale“ Elektrolytänderung betrachten. Lediglich bei Tensiden, bei denen eine Änderung des pH-Wertes eine Verschiebung des Gleichgewichtes bezüglich des pK-Wertes verursacht (Carboxylate, kationische Alkylammoniumsalze), kann die KMK sich durch die Änderung des Dissoziationsgrades ändern.

2.4.4.4 Einfluss von zugesetzten organischen Substanzen

Durch die Zugabe von wasserunlöslichen organischen Substanzen kann sich die Aggregatgröße der Mizelle vergrößern. Die Wechselwirkung zwischen den Kopfgruppen und auch den hydrophoben Resten der Tenside wird von den in den Mizellen eingebauten Substanzen beeinflusst, was sich normalerweise in einer leichten Abnahme der KMK äußert. Eine Beeinflussung der KMK wird vor allem bei langkettigen Tensiden beobachtet /52/.

Organische Substanzen mit einer gewissen Wasserlöslichkeit (kurzkettige Alkohole, Aceton, Glykol etc.) haben in kleinen Konzentrationen nur einen geringen Einfluss auf die Mizellbildung /52/. In hohen Konzentrationen wirken sie als Cosolvens und beeinflussen über die Lösemittleigenschaften die Mizellbildung. Haben die zugegebenen Substanzen dieser Klasse eine größeren Kettenlänge ($>C_3$), so zeigen sie einen signifikanteren Einfluss auf die Mizellbildung. So besitzen länger-kettige Alkohole oberflächenaktive Eigenschaften und zeigen damit die Tendenz, sich an Oberflächen und Grenzflächen anzureichern. Durch diese Eigenschaften treten Wechselwirkungen mit den Tensidmolekülen auf, so dass länger-kettige Alkohole mit den Tensidmolekülen bevorzugt gemischte Mizellen bilden /69/.

2.4.4.5 Temperatureinfluss

Die Effekte von Temperaturänderungen auf die KMK von wässrigen Tensidlösungen sind relativ komplex. Aus der Literatur ist bekannt, dass die KMK von Tensiden normalerweise in einem Temperaturbereich zwischen 0 und 70°C ein Minimum aufweist /70/.

Wegen der Temperaturempfindlichkeit der Wasserstruktur nimmt die Hydratation der hydrophilen Kopfgruppen bei einer Temperaturzunahme ab und begünstigt so die Mizellbildung. Jedoch nehmen auch die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Wassermolekülen bei einem Temperaturanstieg ab und begünstigen ihrerseits die Löslichkeit der Tensidmoleküle in der Lösung. Eine Zu- oder Abnahme der KMK wird also bestimmt von dem Faktor, der bei der entsprechenden Temperatur den größten Beitrag zu der freien Energie des Systems liefert.

2.4.4.6 Mizellbildung von gemischten Tensidsystemen

Oft wird für die praktische Anwendung von Tensidsystemen eine Mischung aus verschiedenen Tensiden eingesetzt. Bedingt durch den Herstellungsprozess setzt sich im Normalfall auch ein Tensid aus mehreren Homologen zusammen. Bei Tensidmixturen verschiebt sich die KMK der hydrophileren Substanz in Richtung der KMK des hydrophoberen, damit meistens länger-kettigen, Tensids. Oberhalb der KMK bilden sich Mizellen, bei denen die Tensidmoleküle der Substanz mit der geringeren Konzentration eingebaut werden (Mischmizellen, vgl. Abb. 11). Sind die Unterschiede in der Kettenlänge der beiden Tenside sehr groß, so können aufgrund des Raumanspruches die langkettigen Moleküle nicht in die Mizellen eingebaut werden. In solchen Fällen beteiligen sich die kurzkettigen Tensidmoleküle nicht an der Mizellbildung und verhalten sich wie ein Elektrolyt in der Lösung (vgl. 2.4.4.3) /52/.

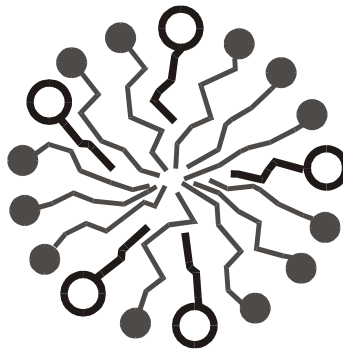


Abb. 11: Schematische Darstellung einer Mischmizelle (hier Kugelmizelle).

Eine für die vorliegende Arbeit interessante Beobachtung ist die Tatsache, dass Fluorotenside im Gegensatz zu anderen Tensidgemischen keine Mischmizellen bilden. Aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen der Fluorotenside findet man bei Kombination dieser Tenside mit anderen oberflächenaktiven Substanzen in einer Lösung die Ausbildung von zwei Mizellsysteme nebeneinander /71/.

2.4.4.7 Mizellbildung in nicht-wässrigen Systemen

Oberflächenaktive Substanzen bilden auch in nicht-wässrigen Systeme große Aggregate, welche bis zum gewissen Grad mit der Mizellbildung bei wässrigen

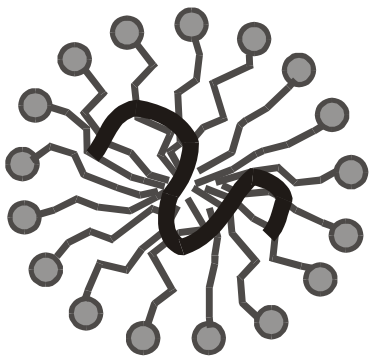
Tensidlösungen vergleichbar sind /73/. Jedoch unterscheiden sich die bei der Aggregatbildung bestimmenden Einflussgrößen von der treibenden Kraft der Mizellbildung in wässrigen Systemen. Die Orientierung der Tensidmoleküle im Aggregatzustand ist im Vergleich zu den Mizellen genau entgegengesetzt (inverse Mizelle). Ferner liegen die Moleküle der Mizelle in unpolaren Solvens undissoziiert vor und besitzen demnach keine ausgeprägten elektrischen Eigenschaften bezüglich der Lösemittelphase. Die treibende Kraft der Mizellbildung ist die Reduktion der abstoßenden ionischen, dipolaren oder durch die Wasserstoffbrückenbindung verursachten Wechselwirkungen zwischen den hydrophilen Kopfgruppen der Tenside und den unpolaren Lösemittelmolekülen. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die Substanzklassen der Silikon- und auch der Fluorotenside eine Ausnahme bilden. Bei diesen Substanzen gibt es auch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem hydrophoben Rest und den Molekülen des Lösemittels /52/.

Die Zahl der Messmethoden, welche für eine Untersuchung von Tensiden in nichtwässrigen Medien zur Verfügung steht, ist beschränkt und viele Methoden, die bei wässrigen Systeme angewandt werden, können durch schlechte Leitfähigkeit oder hohe Ionisierungsenergie der Lösung nicht eingesetzt werden. Jedoch kann durch Bestimmung der Oberflächenspannung festgestellt werden, dass sich die Tensidmoleküle an Grenzflächen anlagern. Bei nicht wässrigen Lösungen orientiert sich die hydrophobe C-Kette in die Lösung und die hydrophile Kopfgruppe ist bezüglich der Grenzfläche nach außen gerichtet. Diese Beobachtung bestätigt sich in einem Anstieg der Oberflächenspannung der Lösung. In diesem Zusammenhang fallen die Tenside aus der Klasse der Fluorotenside und den Silikonem wieder durch ihre besondere Eigenschaften auf. Diese Tenside besitzen die Eigenschaft, die Oberflächenspannung sowohl der wässrigen als auch der Kohlenwasserstoff-Phase zu vermindern /52/.

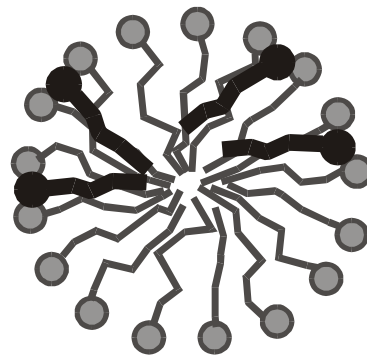
Entgegen den vielen Mizellaggregaten in wässrigen Lösungen bilden sich in nicht-wässrigen Systeme vorzüglich kleine Kugelmizellen. In KW-Lösungen hat die hydrophile Kopfgruppe den größten Einfluss auf die Mizellbildung. Weiter ist bekannt, dass ionische Tenside größere Aggregate als nichtionische bilden /73/.

2.4.5 Solubilisierung in Mizellen

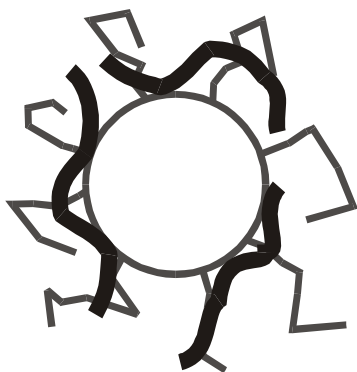
Die Möglichkeit, für eine bestimmte Phase unlösliche Substanzen durch Solubilisierung in Mizellen in Lösung zu bringen, wird in vielen technischen Anwendungen (z.B. Katalyse, Polymerisation, Flotation) genutzt. Die Art, wie eine zugegebene Substanz von einem Tensid in Lösung gebracht werden kann, ist sowohl von der Struktur des Tensids als auch von der Struktur der zu lösenden Substanz abhängig (vgl. Abb. 12). In wässriger Lösung werden unpolare Substanzen in der Mitte der Mizelle (vgl. Abb. 12a) und wenig polare Substanzen (z.B. Alkohole) zwischen Mizellenmitte und Palisadengrenzschicht geordnet (vgl. Abb. 12b), wobei die Orientierung der Moleküle mehr oder weniger radial in Richtung des Mizellenzentrums gerichtet ist.



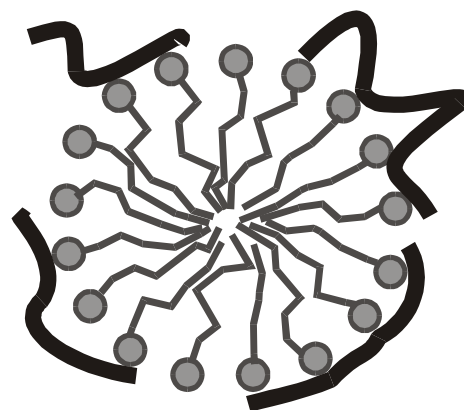
a) im Zentrum der Mizelle



b) im Zentrum / an der Palisadengrenzfläche



c) in der Palisadenschicht



d) auf der Mizelloberfläche

Abb. 12: Mögliche Anordnungen von solubilisierten Substanzen in Mizellen.

Andere strukturelle Faktoren, wie z.B. die Ladung der ionischen Kopfgruppe, bestimmen die Anordnung bei der Solubilisierung. Beispielsweise werden Substanzen mit aromatischen Gruppen durch die Polarisierungswechselwirkungen zwischen dem Aromaten und der Kopfgruppe im Zentrum von anionischen, jedoch in der Palisadenschicht von kationischen Tensidmizellen angelagert /74,75/.

Zusätzlich beigefügte Substanzen können sich komplett in der Palisadenschicht anlagern. Ist die hydrophile Kopfgruppe relativ lang (wie z.B. bei den Polyoxyethylenen), so orientieren sich diese Gruppen von der Mizelle in die Lösung (vgl. Abb. 12c). Die sterischen Ansprüche der Ethoxylatgruppen sind relativ groß. Sie lassen somit keinen Platz für Hydratationswasser. In solchen Mizellen nimmt die Hydrophilie vom Mizellenzentrum in Richtung der Lösung zu. Es entsteht eine Umgebung, die den Lösungseigenschaften von Polyethern entspricht. Additive mit guten Lösungseigenschaften in Polyethern können sich demnach bevorzugt in der Palisadenschicht anordnen /52/.

Es sollte jedoch beachtet werden, dass sowohl die Solubilisierung als auch die Bildung von Mizellen dynamische Vorgänge darstellen. Sowohl die Anordnungstelle als auch die Anordnung der zugefügten Substanz an der Mizelle sind zeitabhängig /76,77/.

Die inversen Mizellen in unpolaren Lösemitteln lösen Wasser im Mizellenzentrum. Geringe Wassermengen sind als Hydrathüllen relativ stark an der Kopfgruppe gebunden. Zusätzliche Wassermoleküle im Inneren der Mizelle haben die Eigenschaften von freiem Wasser. Die Menge an gelöster Substanz ist von der Mizellengröße und damit von der Kettenlänge des hydrophoben Restes abhängig. Je größer das Aggregat, um so größer ist die Menge, die in der Mizelle gelöst werden kann (vgl. 2.4.4.3 und 2.4.4.4). Es zeigt sich weiterhin ein Einfluss der Tensidklasse. Als Folge der Packungsdichte der Tensidmoleküle nimmt die lösliche Menge in der Reihenfolge: nichtionische > kationische > anionische Tenside ab. Bei nichtionischen Tensiden läßt die kleinere Packungsdichte mehr Freiraum für die Einlagerung addierter Substanzen in die Mizelle. Bei Additiven, die sich in der Palisadenschicht anordnen, ist die lösliche Menge von der Kopfgruppe der Tensidmoleküle abhängig. Eine Voraussage der löslichen Substanzmenge ist deutlich schwieriger. Durch eine Verlängerung der hydrophilen Kopfgruppe (z.B. EO-Zahl bei Polyoxyethylenen)

nimmt die lösliche Menge zwar zu, andererseits nimmt die Aggregatzahl der Mizellen und damit die lösliche Menge an Additiv ab.

Der Einfluss des zu lösenden Additivs hängt erstens von seiner Polarität und zweitens vom Raumanpruch ab. Je größer der Raumanpruch der Substanz, um so weniger kann in der Mizelle gelöst werden. Weiterhin bevorzugen polare Additive ionische Tenside und werden demnach in nichtionischen Tenside in geringeren Mengen gelöst. Andere Einflussgrößen, wie Temperaturänderungen, Elektrolytzusatz usw. beeinflussen das Lösevermögen hauptsächlich über die Mizelleigenschaften (z.B. Aggregatgröße, Packungsdichte) und wurden in Teil 2.4.4 beschrieben.

2.5 Grenzflächenphänomene

Für die Beurteilung, welche Grenzflächenphänomene einen Einfluss auf den in dieser Arbeit untersuchten Spreitvorgang von Tensiden unter den Bedingungen von Gastransportpipelines haben, sollte man zuerst die möglichen Situationen auf der Pipelineinnenoberfläche betrachten. So kann die Rohrwand eine blanke oder deckschichtbehaftete Metalloberfläche sein. Die Deckschicht setzt sich zusammen aus Eisencarbonaten, -oxiden, -sulfiden oder Kombinationen dieser Verbindungen. Außerdem kann die Innenwand mit einem dünnen Kohlenwasserstofffilm bedeckt sein.

Die in einer Senke des Rohrs gesammelte Flüssigphase besteht aus einer wässrigen Phase, welche ggf. mit einer organischen Phase mit unterschiedlicher Dicke überschichtet ist. Daraus ergeben sich folgende Grenzflächensysteme:

- a) organische Phase / Metall / Deckschicht
- b) wässrige Phase / organische Phase und
- c) wässrige Phase / Metall oder Deckschicht.

In Anbetracht der Tatsache, dass in dieser Arbeit der Nassphasentransport oberflächenaktiver Substanzen auf die Feststoffoberfläche untersucht wird, sei für die Betrachtungen der Grenzfläche Flüssigphase / Gasphase auf einschlägige Literatur verwiesen /52,78/.

2.5.1 Adsorption von Tensiden an der Grenzfläche Flüssig / Fest

Die Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen an einer festen Grenzfläche ändert die Eigenschaften der belegten Oberfläche. Bei der Adsorption sind die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbent, Adsorptionsgrad, Art der Adsorption (Monolayer oder Multilayer), die Wechselwirkung zwischen Flüssigphase und feste Phase, sowie die Anordnung der Tensidmoleküle auf der Oberfläche bestimmend für die Änderungen der Oberflächeneigenschaften.

Die Adsorption wird durch die chemische Natur der adsorbierten Substanz (Kopfgruppe und hydrophobe Kette), die Eigenschaften der festen Phase, auf der das Tensid adsorbiert (geladen, unpolar etc.), und die Eigenschaften der Flüssigphase bestimmt. So wie Dispersionskräfte die Ordnung der wässrigen Phase stören und zu Mizellbildung führen (vgl. 2.4), wird auch die Adsorption an einer festen Phase begünstigt. Ferner wird die Adsorption begünstigt, wenn eine Komponente des adsorbierten Systems eine elektronenreiche Gruppe und die andere Komponente polarisierende Stellen (z.B. positive Ladungen) besitzt. In diesem Fall kann sich ein Dipol ausbilden, welcher die Energiebilanz der Adsorption signifikant senkt /79/. Die Säure/Base-Wechselwirkungen und die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Adsorbent und Wasser oder Tensid zeigen einen großen Einfluss auf die Adsorption in wässrigen Systemen. Die Anwesenheit solcher Wechselwirkungen kann die Rate und die Art der Adsorption und damit die makroskopischen Einflüsse des Prozesses deutlich ändern. Als letzter Adsorptionsmechanismus soll die von elektrisch geladenen Tensidmolekülen und einer festen Phase beeinflussten Anlagerung vorgestellt werden. Dieser Mechanismus wird auch als Ionenpaar-Bildung /80/ oder Ionenaustausch /81/ beschrieben. Im Falle des Ionenaustausches ersetzt das Tensidmolekül ein Gegenion mit der gleichen Ladung. Im Gegensatz dazu wird bei der Ionenpaar-Bildung das Tensidmolekül an einer Position mit entgegengesetzter Ladung, die vorher unbesetzt war, adsorbiert. Wie oben beschrieben, hängt der Mechanismus, die Effektivität und die Adsorptionsrate des Adsorptionsvorgangs von der Oberflächenbeschaffenheit ab. Unter Effektivität versteht man die für das Erreichen einer bestimmten Adsorptionsmenge benötigte Gleichgewichtskonzentration des Tensids in der Flüssigphase. Unter Adsorptionsrate versteht man die tatsächlich an einer Oberfläche adsorbierte Tensidmenge bei einer vorgegebenen Konzentration in der Lösung.

Man kann bei der Adsorption mit Bezug auf die Anordnung der Tensidmoleküle 3 Oberflächenzustände unterscheiden:

- a) Unpolare und hydrophobe Oberflächen
- b) Polare Oberflächen ohne diskrete Oberflächenladungen
- c) Polare Oberflächen mit geladenen Positionen

Der Einfluss der Oberflächenzustände auf die Tensidadsorption wird im einzelnen näher betrachtet.

2.5.1.1 Adsorption an unpolaren hydrophoben Oberflächen

Die Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen wird hauptsächlich von Dispersionskräften bestimmt. Die adsorbierten Moleküle lagern sich aus wässrigen Lösungen mit der Kopfgruppe an die Oberfläche und ordnen ihre hydrophoben Ketten in Richtung der Wasserphase. Bei kleinen Tensidkonzentrationen liegen die Moleküle flach oder gewinkelt auf der Oberfläche (vgl. Abb. 13a und b). Wenn die Adsorptionsrate steigt, ordnen sich die Tensidmoleküle senkrecht an die Oberfläche an und formen bei Sättigung ein dicht gepacktes Aggregat (vgl. Abb. 13c).

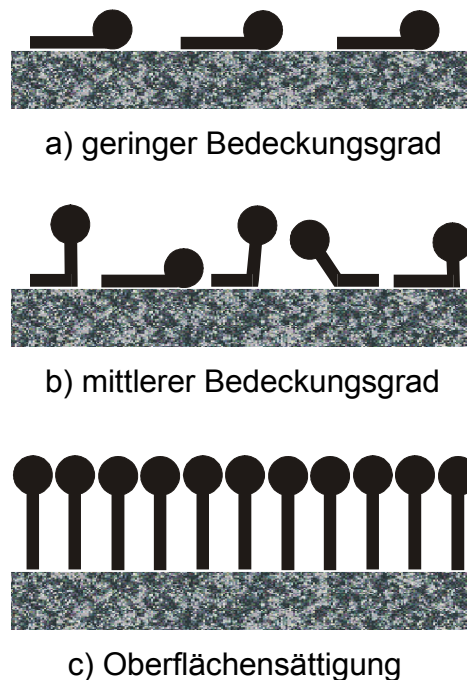


Abb. 13: Anordnungen von Tensiden auf einer unpolaren Oberfläche als Funktion des Bedeckungsgrades.

Der Übergang der Tensidanordnung bei mittlerem Bedeckungsgrad zur senkrechten Anordnung bei Oberflächensättigung findet über einen relativ kleinen Besetzungsbereich statt und zeigt sich somit als ein Sprung in der Adsorptionsisotherme (vgl. Abb. 14). Bei Adsorption von Tensidmolekülen aus einer nicht-wässrigen unpolaren Flüssigkeit bleibt die Molekülanordnung normalerweise parallel zur Oberfläche (vgl. Abb. 14a) und eine Aufrichtung der Moleküle entfällt in der Regel /52/.



Abb. 14: Beschreibung des Bedeckungsgrades durch eine Adsorptionsisotherme.

2.5.1.2 Adsorption an polaren ungeladenen Oberflächen

Der Adsorptionsmechanismus von Tensiden auf polaren ungeladenen Oberflächen ist komplexer als auf unpolaren Oberflächen. Außer Dispersionskräfte beeinflussen dipolare Wechselwirkungen, Wasserstoffbindungskräfte und andere Säure/Basen-Wechselwirkungen den Vorgang. Das Gleichgewicht zwischen Dispersionskräften und polaren Wechselwirkungen bestimmen die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche. Überwiegen die Dispersionskräfte, so ordnen sich die Moleküle wie bei unpolaren Oberflächen an (vgl. Abb. 13). Wenn jedoch die polaren Wechselwirkungen die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche prägen, so können sich die Moleküle in entgegengesetzter Richtung, also mit der Kopfgruppe an die Oberfläche und dem hydrophoben Rest in der Lösung anordnen /52/.

2.5.1.3 Adsorption an geladenen Oberflächen

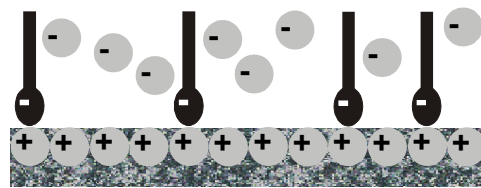
Bei Adsorption von Tensiden an geladene Oberflächen (z.B. deckschichtbehaftete Oberflächen) können alle in 2.5.1 beschriebenen Mechanismen auftreten. Durch den Einfluss der Ladungswechselwirkungen reagiert der Adsorptionsmechanismus verstärkt auf äußere Bedingungen wie pH, Elektrolytzusatz oder Cosolvens. Durch die große Vielfalt an möglichen Wechselwirkungen bei geladenen Oberflächen und

ionischen Tensiden können verschiedene Mechanismen während des Adsorptionsprozesses dominieren. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Adsorptionsprozess in drei aufeinander folgenden Teilschritten abläuft /82,83/.

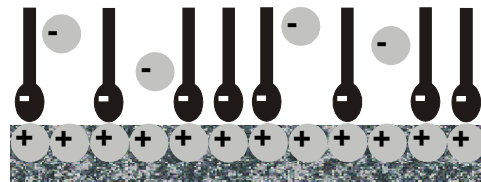
Im ersten Teilschritt der Adsorption werden adsorbierte Gegenionen durch Tensidmoleküle ersetzt (vgl. Abb. 15a) und das Oberflächenpotential ändert sich nicht. Im zweiten Schritt nimmt die Besetzungsdichte signifikant zu, die Ionenpaarbildung dominiert den Adsorptionsmechanismus (vgl. Abb. 15b) und demzufolge nimmt das Oberflächenpotential ab. Elektrische Oberflächeneigenschaften, wie z.B. das Zeta-potential, gehen dann gegen null. Die Zunahme der Besetzungsdichte ist eine Folge der synergistischen Effekte, der elektrostatischen Anziehungskräfte und lateralen Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen der Tensidmolekülen bei zunehmender Packungsdichte. Im dritten Schritt nimmt die Packungsdichte weiter zu und die Ladung auf der Oberfläche wird von den Tensidmolekülen vollständig neutralisiert. Die Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Resten bestimmen den Prozess und es bilden sich Hemimizellen (vgl. Abb. 15c) /81,84/. Sind die Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen jedoch zu schwach, um die abstoßende Kräfte zwischen den hydrophilen Kopfgruppen zu überwinden, so findet die Zunahme der Besetzungsdichte (Bereich II) und die Ausbildung von Hemimizellen (Bereich III) nicht statt. Bei hohen Elektrolytkonzentrationen ist die Menge an stark an die Oberfläche gebundenen Gegenionen so groß, dass außer der Dispersion und den hydrophoben Wechselwirkungen nur der Prozess des Ionenaustausches zum tragen kommt. Durch die starke Bindung der Elektrolytionen wird die Anziehungskraft auf die Tensidmoleküle abgeschwächt.

2.5.2 Einflüsse der Adsorption von Tensiden die Feststoffoberflächen

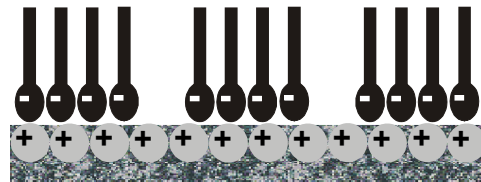
Der Adsorptionseffekt oberflächenaktiver Substanzen auf die Oberflächeneigenschaften wird hauptsächlich vom Adsorptionsmechanismus bestimmt. Bei einer geladenen Oberfläche wird z.B. die elektrochemische Natur nicht signifikant geändert, wenn die Adsorption über den Mechanismus des Ionenaustausches verläuft (vgl. 2.5.1.3). Jedoch wenn der Mechanismus der Ionenpaarung dominiert, verliert die Oberfläche ihre Ladung. In dispersen Systemen, deren Stabilität auf ihren



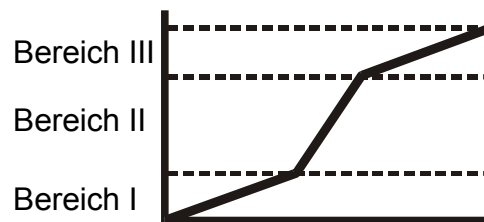
a) Bereich I: Ionenaustausch



b) Bereich II: Ionenpaar-Bildung



c) Bereich III: Ladungsneutralisierung und Bildung von Hemimizellen



d) zugehörige Adsorptionsisotherme

Abb. 15: Mechanismen der Tensidadsorption als Funktion des Bedeckungsgrades an geladenen Oberflächen /52/.

elektrostatischen Wechselwirkungen beruht, kann dies zu einer Flokulation der Teilchen führen. Ferner kann durch die Tensidadsorption über Ionenaustausch oder Ionenpaar-Bildung die Orientierung der hydrophoben Kette in Richtung der wässrigen Phase erfolgen und so eine Hydrophobie der Oberfläche verursachen (vgl. Abb. 16). Nach Hydrophobierung der Oberfläche können durch Dispersionskräfte weitere Tensidmoleküle adsorbiert werden. Durch Anlagerung weiterer Tensidmoleküle baut sich eine zweite Molekülschicht auf, bei der die hydrophilen Kopfgruppen der zweiten Schicht zur Flüssigphase orientiert sind. Bei diesem

Vorgang erhält die Oberfläche eine zum Originalzustand entgegengesetzte Ladung (vgl. Abb. 16).

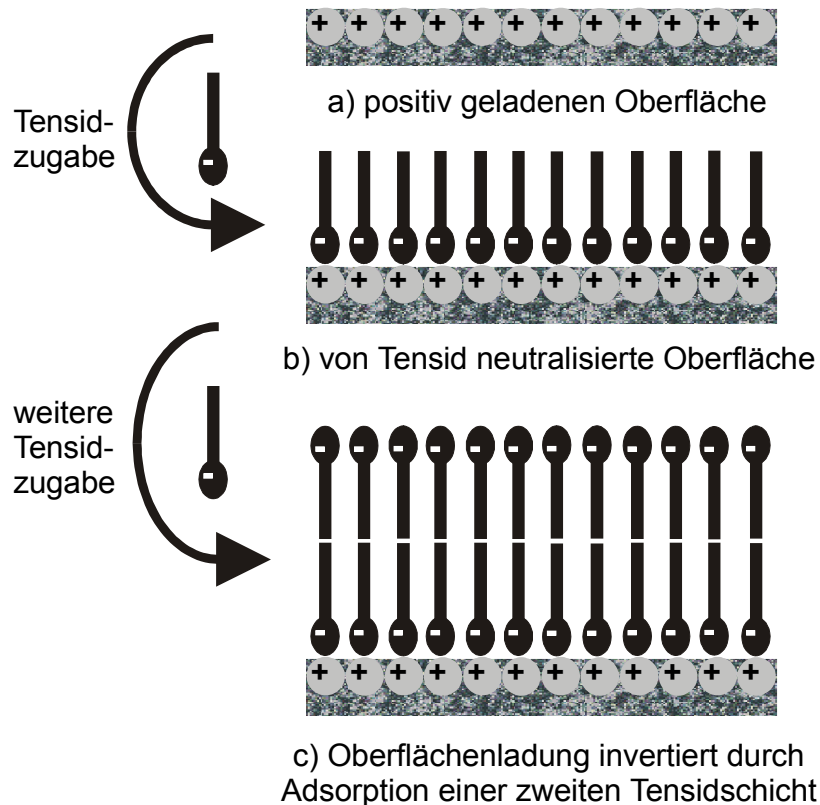


Abb. 16: Schematische Darstellung der Ladungsumkehr einer Oberfläche durch Tensidzugabe /52/.

Durch die Anordnung von Doppelschichten wird die Benetzbarkeit der Oberfläche reduziert, die Ausbildung größere Aggregate gefördert und die Solubilisierung von ansonsten unlöslichen Substanzen ermöglicht (vgl. 2.4.5).

Obwohl mit nichtionischen Tensiden keine Ladungsumkehrung des Absorbens realisiert werden kann, wird die Benetzbarkeit der Oberfläche signifikant geändert. Die Adsorption einer Schicht nichtionischer Tenside kann die abstoßende Kraft zweier sich nähernder Grenzflächen verstärken (sterische oder Entropiestabilisierung) /52/. Adsorption von Tensiden auf nicht polaren Oberflächen führt zu einer Erhöhung der Hydrophilie und einer leichteren Dispersion von Fremdstoffen in der Tensidschicht.

2.6 Oberflächenausbreitung der Tenside

2.6.1 Bildung von Monoschichten und Spreitungsmechanismus

Monoschichten sind zweidimensionale Schichtsysteme, welche aus einer Molekülschicht bestehen. Sie entstehen durch Spreitung einer auf eine Flüssigphase aufgetragenen Substanz. Im Gegensatz zur Adsorption, bei der sich ein Gleichgewicht zwischen Volumenphase und Adsorbens einstellt, gibt es kein direktes Gleichgewicht zwischen der Substanz der Monoschicht und dem Substrat. Nach der Spreitung sind die Moleküle bestrebt, durch Diffusion in die Volumenphase zu desorbieren. Die Spreitbewegung ist die Ausbreitung einer flüssigen oder festen Phase auf einer Flüssigkeitsoberfläche, welche bis zu einer monomolekularen Schicht gehen kann.

Die treibende Kraft für eine Spreitung ist die Differenz der Oberflächenspannung des filmtragenden Substrats (σ_1) und der Summe der Oberflächenspannung der spreitenden Flüssigkeit (σ_{12}) und der Grenzflächenspannung der neu entstandenen Fläche (γ_{12}), also der sgn. Spreitungsdruck (Π_s) (vgl. Gl. 2.26).

$$\Pi_s = \sigma_1 - (\sigma_2 + \gamma_{12}) \quad [2.26]$$

Die Spreitungsbewegung tritt dann auf, wenn der Betrag des Spreitungsdrucks einen positiven Wert annimmt. Die Ausbildung des monomolekularen Films ist abhängig von dem chemischen Aufbau des Moleküls. Analog zu den Tensidmolekülen muss das Molekül durch einen amphiphatischen Aufbau, also eine polare Kopfgruppe und einen hydrophoben Rest gekennzeichnet werden. Die Wassermoleküle aus dem Substrat wechselwirken mit den hydrophilen Kopfgruppen der spreitenden Substanz über Wasserstoffbrücken und verankern so die Monoschichten auf der Oberfläche. Die Dispersionskräfte zwischen den Alkylketten des hydrophoben Rests bestimmen die Feinstruktur der Monoschicht.

Nach Gleichung 2.26 führt die Ausbildung einer Monoschicht zu einer Erniedrigung der Oberflächenspannung, welche von der Konzentration und damit vom Kompressionszustand abhängt. Der Kompressionszustand wird mit einer

Π/A -Isotherme beschrieben und gibt die Zahl der Moleküle pro Oberfläche A an (vgl. Abb. 17). Bei Ausbildung der Monoschicht ist die Kompression relativ gering, durch äußere Einflüsse (mechanische Verkleinerung der Oberfläche, Einbau von anderen Molekülen in der Schicht) nimmt die Kompression zu, bis die maximale Kompressionsdichte der Monoschicht erreicht ist. Steigt der Kompressionsdruck weiter an, so tritt ein Filmkollaps ein und es bildet sich eine weniger strukturierte polymolekulare Schicht aus (vgl. Abb. 18).

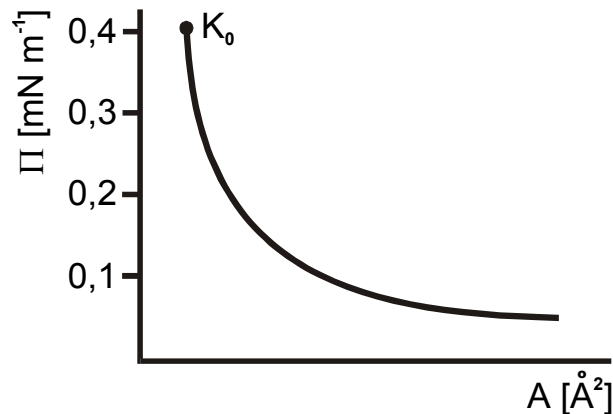


Abb. 17: Π/A -Isotherme der Monoschichtbildung, Filmkollaps bei K_0 .

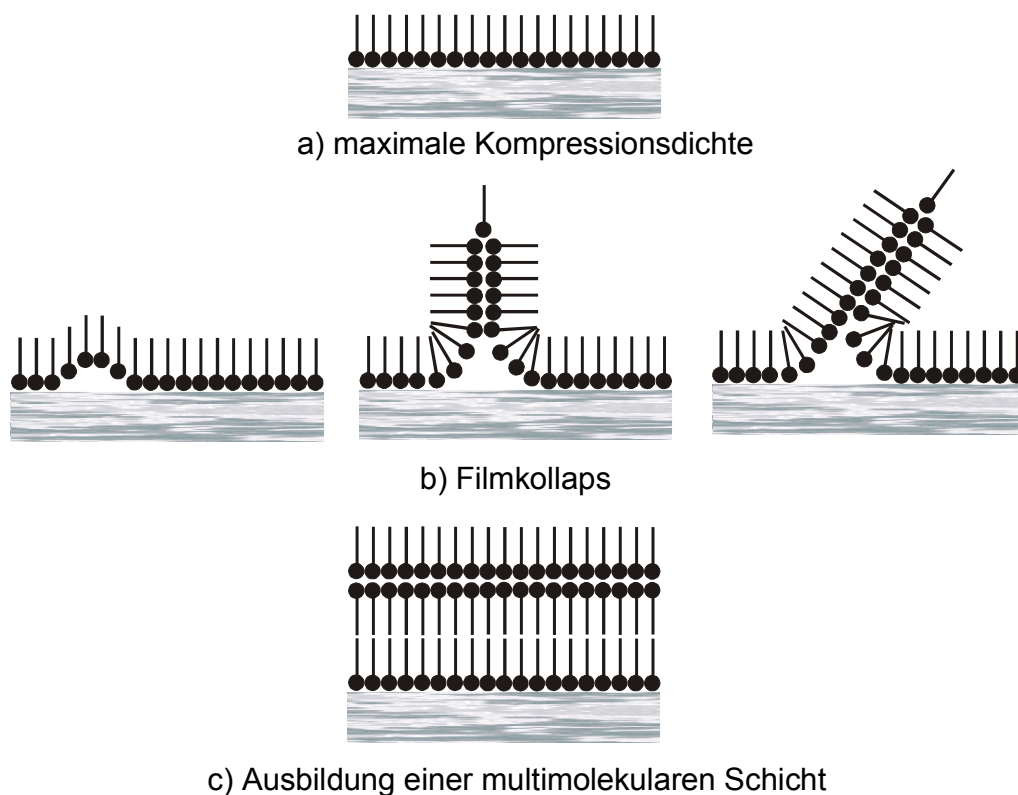


Abb. 18: Schematische Darstellung der Ausbildung einer multimolekularen Schicht bei Anstieg des Kompressionsdrucks.

2.6.2 Mischfilmbildung durch Penetration von Tensiden in Monoschichten

Die Penetration ist das Eindringen der in der Flüssigphase gelösten Tensidmoleküle in die Monoschicht. Die Penetration von oberflächenaktiven Substanzen in die Monoschicht ist ein zeitabhängiger Vorgang, der je nach Tensidkonzentration viele Stunden in Anspruch nehmen kann /78/. Durch die Penetration von Tensidmolekülen bildet sich ein Mischfilm an der Oberfläche. Die höhere Packungsdichte an der Oberfläche führt zu einem höheren Spreitungsdruck (vgl. Abb. 19).

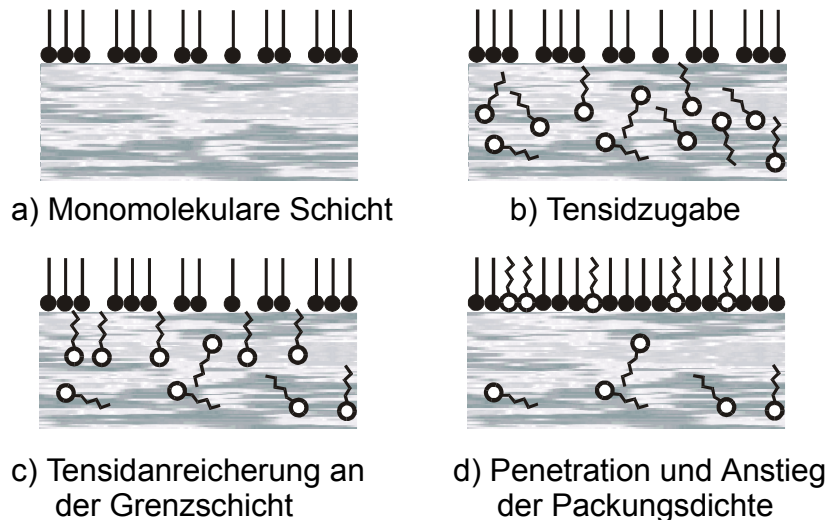


Abb. 19: Schematische Darstellung der Penetration von Tensidmolekülen in die monomolekulare Schicht.

Die Penetrationskinetik zeigt sich in der Gleichgewichtseinstellung der Tensidpenetration in die Monoschicht. Aus der Zeitabhängigkeit des Penetrationsdrucks können die Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Nach Bartholomé und Schäfer gilt /78/:

$$\Pi_p(t) = \frac{C}{B\sqrt{t} + 1} \quad [2.27]$$

mit Π_p = Penetrationsdruck [mN m^{-1}]

t = Zeit [s]

B, C = Konstanten

Die Konstante C ist der Gleichgewichtswert des Penetrationsdrucks Π_p . Es wurde gezeigt, dass die Diffusion des Tensids in die Schicht unterhalb der Monoschicht die bestimmende Größe ist [78]. Die Konzentration unmittelbar unterhalb der Monoschicht ist konstant. Der Zusammenhang zwischen Penetrationsdrucks Π_p und Oberflächenkonzentration des Tensids Γ_s , kann als beschrieben werden:

$$\Pi_p = K_w R T \sqrt{\Gamma_s} \quad [2.28]$$

mit: K_w = Wechselwirkungskonstante
 R = Gaskonstante
 T = absolute Temperatur

Die Konstante B in Gl. 2.27 hängt über folgende Beziehung mit dem Diffusionskoeffizienten des Tensids D_T zusammen:

$$B = \frac{\Pi_p (3,14)^{1/2}}{2C_0 K_w T \sqrt{D_T}} \quad [2.29]$$

Die Diffusionswerte sind von der chemischen Struktur der oberflächenaktiven Substanz und den Eigenschaften der Monoschicht abhängig.

2.6.3 Benetzung von Oberflächen

Die Benetzung ist die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche. Je nach Eigenschaften der Grenzphase breitet sich die Flüssigkeit mehr oder minder aus. Phasenbezogen betrachtet, handelt es sich hier um eine feste Phase, auf der eine flüssige Phase liegt, wobei beide von einer Gasphase oder eine zweiten Flüssigphase umgeben sind. Beim Benetzungsvorgang werden drei Arten unterschieden:

- a) Adhäsionsbenetzung
- b) Spreitungsbenetzung
- c) Immersionsbenetzung

Unter **Adhäsionsbenetzung** versteht man den Vorgang bei der eine Feststoffoberfläche, welche mit einer Gasphase in Berührung steht, in Kontakt mit einer Flüssigkeit gebracht wird. Bei diesem Prozess wird ein definierter Teil der Phasengrenzfläche fest/gasförmig durch eine gleich große Phasengrenzfläche fest/flüssig ersetzt. Die Änderung der freien Energie $-\Delta G$ kann dann beschrieben werden als:

$$-\Delta G = A (\gamma_{fg} + \gamma_{lg} - \gamma_{fl}) \quad [2.30]$$

mit: γ_{fg} = Grenzflächenspannung fest / gasförmig

γ_{lg} = Grenzflächenspannung flüssig / gasförmig

γ_{fl} = Grenzflächenspannung fest / flüssig

A = Oberfläche

Daraus folgt nach Gl. 2.31 die Adhäsionsarbeit W_{ad} , also die Arbeit, die nötig ist, Flüssigkeit vom Festkörper in glatter Fläche abzuheben:

$$W_{ad} = (\gamma_{fg} + \gamma_{lg} - \gamma_{fl}) \quad [2.31]$$

Aus der Formel ist ersichtlich, dass eine Abnahme der Grenzflächenspannung fest/flüssig sowie eine Zunahme der Grenzflächenspannung fest/gasförmig oder flüssig/gasförmig eine Zunahme der Adhäsionsarbeit bedeutet.

Im Falle der **Spreitungsbenetzung** übt eine auf der Oberfläche befindliche Flüssigkeit eine Kraft auf eine zweite Flüssigkeit aus, die während der Benetzung kontaktiert wird (vgl. Abb. 20).



Abb. 20: Schematische Darstellung der Spreitungsbenetzung.

Bei der Spreitungsbenetzung nimmt die Grenzfläche der ersten Flüssigkeit mit dem Feststoff zu und die der zweiten Flüssigkeit um den gleichen Betrag ab. Die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten nimmt in diesem Prozess ebenfalls zu. Die Abnahme der Energie ($-\Delta G$) des Systems kann man somit beschreiben als:

$$-\Delta G = A (\gamma_{f12} - \gamma_{f11} - \gamma_{112}) \quad [2.32]$$

mit: γ_{f12} = Grenzflächenspannung fest/Flüssigkeit2

γ_{f11} = Grenzflächenspannung flüssig/Flüssigkeit1

γ_{112} = Grenzflächenspannung Flüssigkeit1/Flüssigkeit2

A = Oberfläche

Daraus folgt Spreitungskoeffizient S, welcher mit Formel [2.33] beschrieben werden kann:

$$S = (\gamma_{f12} - \gamma_{f11} - \gamma_{112}) \quad [2.33]$$

Ist der Betrag von S positiv, so verdrängt die Flüssigkeit 1 die zweite Flüssigkeit und spreitet spontan über die gesamte Oberfläche. Die Benetzung verläuft nicht mehr spontan, wenn S einen negativen Wert annimmt. Die Benetzung kann über die Kontaktwinkelmessung bestimmt werden [85, 86]. Der Kontaktwinkel θ hängt nach Young mit der Grenzflächenspannung zusammen gemäß [87]:

$$\cos \theta = (\gamma_{f12} - \gamma_{f11}) / \gamma_{112} \quad [2.34]$$

und damit:

$$S = \gamma_{112} (\cos \theta - 1) \quad [2.35]$$

Für $\theta > 0$ kann der Spreitungskoeffizient keinen positiven Betrag annehmen und damit keine spontane Benetzung erfolgen.

Bei der **Immersionsbenetzung** ist die feste Phase nicht in Kontakt mit der Flüssigkeit 1 und wird dann komplett in die Flüssigkeit getaucht. Bei der Verdrängung

von Flüssigkeit 2 durch Flüssigkeit 1, wird die freie Energie im Gleichgewichtszustand durch die Grenzflächen fest/flüssig 2 und fest/flüssig 1 bestimmt. Die freie Energie kann somit beschrieben werden als:

$$-\Delta G = A (\gamma_{f12} - \gamma_{f11}) \quad [2.36]$$

In welcher Weise ein System reagiert, ist also von den Grenzflächenspannungen der fest/flüssig-Phasen und weiterhin durch die der Flüssigphasen untereinander abhängig.

2.6.4 Diffusionsmechanismus

Da Tenside in der Praxis überwiegend unter Nichtgleichgewichtsbedingungen zur Wirkung kommen, haben dynamische Eigenschaften der Grenzphase eine große Bedeutung. Zu diesen Eigenschaften gehört auch die Tensidadsorption an der Grenzfläche. Durch die Brown'sche-Bewegung erfolgt die kinetische Erscheinung der Diffusion, die auch für kolloide Teilchen typisch ist und sich im Diffusionskoeffizienten widerspiegelt.

2.6.4.1 Diffusion kolloider Teilchen und Tensiden

Die Diffusion von Teilchen ist eine allgemeine Eigenschaft der Materie, die jedoch bei kolloiden Partikel mit einer wesentlich geringeren Geschwindigkeit erfolgt, als bei Ionen oder kleineren Molekülen /78/. Die Diffusion ist die selbständige Vermischung der Komponenten einer Phase, die dann beendet ist, wenn sich überall die gleiche Konzentration eingestellt hat.

Allgemein gilt nach dem ersten Fickschen Gesetz:

$$\frac{dN}{dt} = -Dq \frac{da}{dx} \quad [2.37]$$

mit: N = Substanzmenge

t = Zeit

- D = Diffusionskoeffizient
- q = Querschnitt
- a = Aktivität
- x = Diffusionsstrecke

Man sollte beachten, dass der Diffusionskoeffizient bei kolloiden Teilchen wegen der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen von der Aktivität abhängig ist und auf diese Weise die Fortbewegung der Teilchen beeinflussen. Im Diffusionskoeffizient ist also der spezifische Diffusionswiderstand des Kolloids enthalten. Demnach sind die Diffusionswerte hauptsächlich von der Größe und der Gestalt der Aggregate, aber auch von den Ladungen und dem Viskositätskoeffizienten des Dispersionsmittel abhängig. Ferner ist im Normalfall der Konzentrationsgradient von der Zeit abhängig. Deshalb gilt für reale Diffusionsprozesse das zeitabhängige zweite Diffusionsgesetz mit dem Laplace-Operator Δ :

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} = D \Delta c \quad [2.37]$$

2.6.4.2 Diffusion von Tensiden

Die Grundvorstellungen zur Beschreibung der Adsorptionskinetik von Tensiden geht vom Subsurface-Modell aus /78/. Bei der Bildung einer Oberfläche oder Grenzfläche ist die Adsorption der adsorbierten Komponenten geringer als beim Gleichgewichtszustand. Daher werden oberflächennahe Tensidmoleküle an der Grenzfläche adsorbiert und verursachen so einen Konzentrationsgradient von der Oberfläche in Richtung der angrenzenden Volumenphase. Der oben beschriebene Konzentrationsgradient wird durch Diffusion ausgeglichen. Die Adsorption von Tensiden ist also ein Prozess, der in zwei Schritten verläuft. Im ersten Schritt werden die Moleküle durch Diffusion von der Volumenphase an die Grenzfläche transportiert (vgl. 2.6.4.1). Der zweite Schritt wird von dem Übergang der Tensidmoleküle aus dem gelösten Zustand in den adsorbierten Zustand bestimmt (vgl. 2.6.2). Je nach Geschwindigkeit der Einzelschritte kann der Prozess demnach kinetikkontrolliert, diffusionskontrolliert oder diffusionskinetikkontrolliert sein.

3 Eigene Arbeiten

3.1 Einleitende Bemerkungen

Ziel dieser Arbeit war es, ein Inhibitionsverfahren für den Korrosionsschutz von Nassgastransportpipelines zu entwickeln. Eine Forderung dieses neuen Konzeptes war die Gewährleistung eines effektiven Korrosionsschutzes auch unter Kondensationsbedingungen bei Stagnation und laminarer Strömung. Angesichts der Tatsache, dass Top-of-the-line-Korrosion verstärkt im Bereich von Flüssigkeitsansammlungen auftreten und bei fehlender Strömung eine Verteilung einer inhibierenden Substanz nur schwer möglich ist, wurde eine Inhibitorverteilung über die Rohrinneoberfläche aus der Solenlage angestrebt (vgl. Kap. 2.1 bis 2.3).

Bei der vorgestellten Methode soll der Inhibitor durch einen Transport mittels eines Spreitungstensids aus der Solenlage auf der Wand verteilt werden. Durch Kombination von Diffusion und Spreitungsdruck (vgl. Kap. 2.6) soll ein Spreitungstensid die Rohrinneoberfläche benetzen. Dabei wird eine dem Tensid- oder Tensidaggregat angelagerte korrosionsschützende Substanz (vgl. Kap. 2.4.5) bis in die besonders gefährdete 12-Uhr-Position transportiert (vgl. Abb. 21).

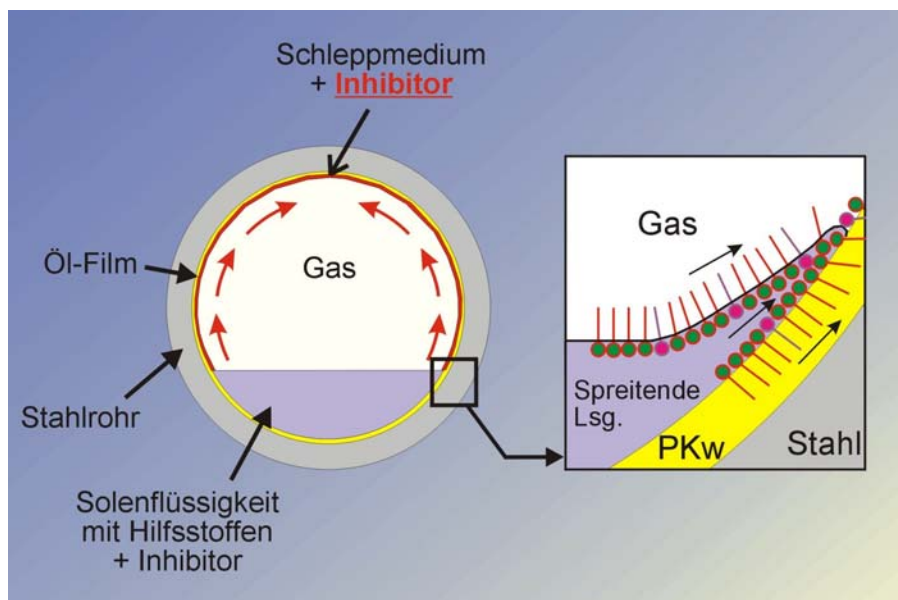


Abb. 21: Schematische Darstellung der Methode der Inhibitorverteilung über Nassphaseninhibition.

3.2 Experimentelles

Zur Realisierung der Methode des Inhibitor Nassphasentransports wurde in dieser Arbeit zunächst die Spreitungsaktivität verschiedener Tensidsysteme in Abhängigkeit verschiedener Versuchsparameter (Konzentration, Temperatur, Salzgehalt usw.) untersucht.

Anschließend wurden spreitungsaktive Systeme auf die Gewährleistung des Korrosionsschutzes unter Korrosions- und Kondensationsbedingungen bei Stagnation untersucht. Weiterhin wurden geeignete Spreitungssysteme unter Korrosions- und Kondensationsbedingungen in einer speziell dafür konstruierten Horizontalkreislaufanlage bei laminarer Strömung betriebsnah getestet.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die Benetzungsvorgänge mittels Nassphasentransport bei der Beschreibung der eigenen Arbeiten allgemein als Spreitungsvorgang bezeichnet werden. Diese Beschreibung korreliert nicht mit der Definition der Spreitung bei Monoschichten, so wie sie in Kap. 2.6.1 beschrieben wurde.

3.2.1 Die Acrylglassmesszelle

3.2.1.1 Messanordnung

Die Untersuchungen der Spreitungseigenschaften von Solenflüssigkeiten wurden in eigens dafür konstruierten Versuchszellen durchgeführt. Bei der Acrylglasszelle wurde ein 4 cm langer Rohrabschnitt aus dem austenitisch-ferritischen Stahl AF-22 (W.-Nr. 1.4462) mit einem Innendurchmesser von 50 mm eingesetzt, dessen Öffnungen beidseitig mit Acrylglasscheiben verschlossen wurden. Der Rohrabschnitt wurde von einer aus Polypropylen gefertigten Temperierkammer umschlossen. Sowohl Stahlrohrabschnitt als auch die Temperierkammer wurden mit einem O-Ring an der Acrylglasscheibe abgedichtet (vgl. Abb. 22).

Mittels der Temperierkammer wurde über einen Thermostaten (Firma Haake, Typ D2) die Temperatur in den Versuchszellen auf Werte im Bereich von 10 - 50°C eingestellt.

Durch Regelung der Temperatur in der zweiten Temperierkammer, die sich zwischen den beiden vorderen Acrylglascheiben befand, konnte die Temperatur der vorderen Acrylglascheibe durch einen Thermostaten (Firma Haake, Typ D1) so eingestellt werden, dass eine aufgrund der Temperaturdifferenz mit der Umgebung auftretende Kondensation an der Acrylglasoberfläche vermieden werden konnte.

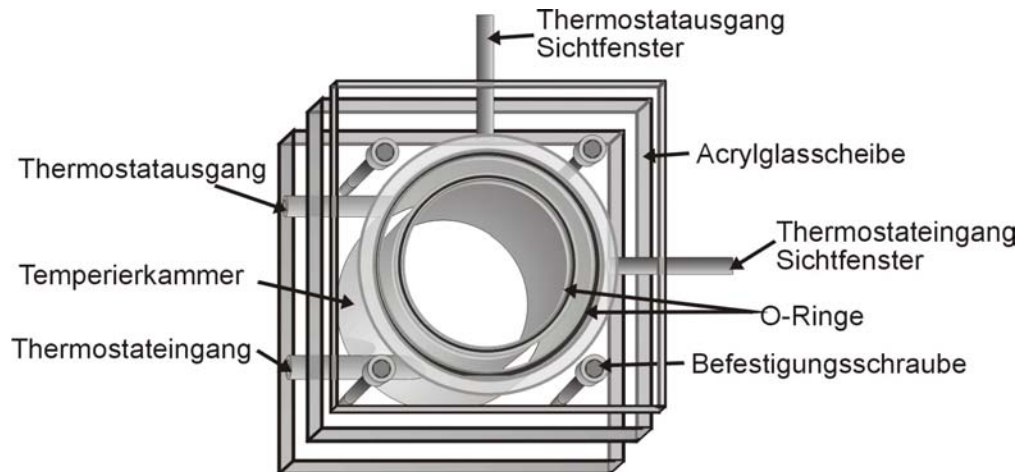


Abb. 22: Standardacrylglaszelle für die Untersuchung der Spreitungseigenschaften.

Durch Zusammenschalten mehrerer Standardacrylglaszellen (Abb. 23) konnten bis zu 4 Zellen gleichzeitig betrieben werden.

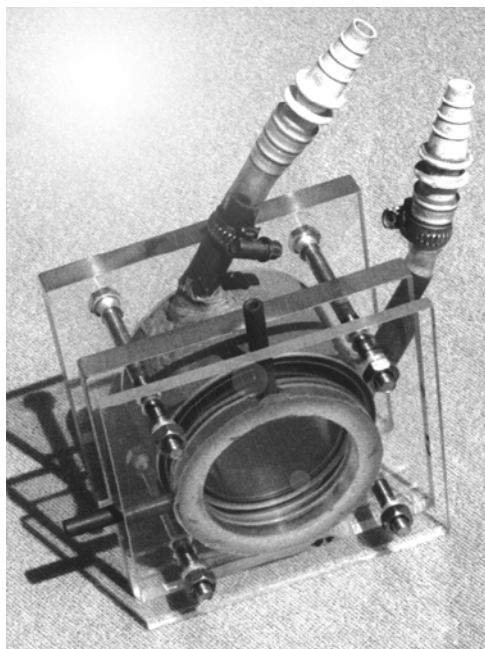


Abb. 23: Fotografie der Messzelle zur Untersuchung des Spreitungsverhalten tensidhaltiger wässriger Lösungen.

Mit einer weiteren Messzelle des gleichen Messprinzips wurde die Übertragbarkeit der Spreitungseigenschaften auf einen größeren Rohrdurchmesser untersucht. Ein Rohrabschnitt aus AF-22 Stahl (W.-Nr. 1.4462) mit einem Innendurchmesser von 152 mm und einer Länge von 6 cm wurde beidseitig mit Acrylglascheiben verschlossen (Abb. 24). Die Oberflächen der Rohrabschnitte in den kleinen und der großen Messzelle wurden nach derselben Vorschrift vorbereitet (vgl. 3.2.1.2).

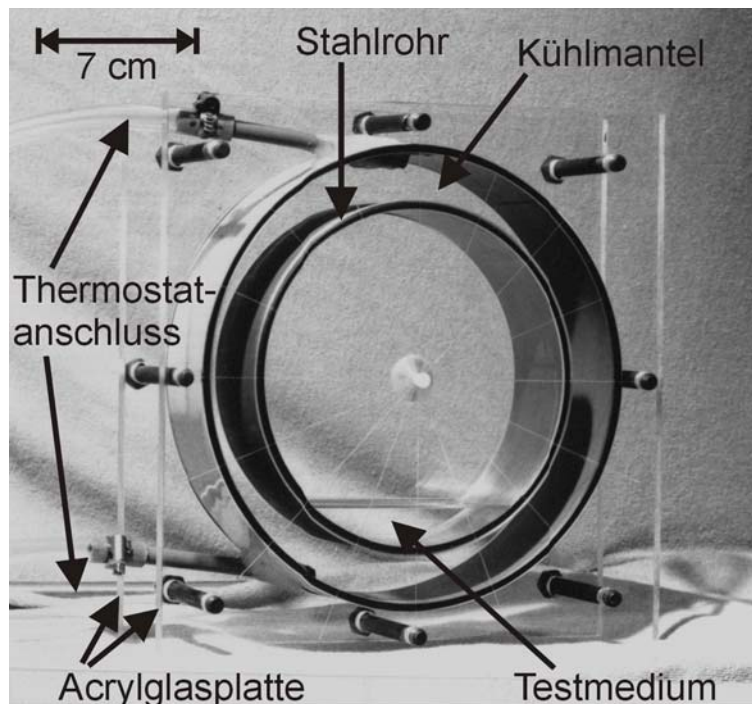


Abb. 24: Fotografie der Messzelle (Durchmesser 152mm) zur Untersuchung des Spreitungsverhalten tensidhaltiger wässriger Lösungen.

3.2.1.2 Messungen in der Acrylglasmesszelle

Zur Versuchsvorbereitung wurden zunächst die Rohrinneisen entölt. Die Stahloberfläche wurde zuerst mit Scheuersand von groben Verunreinigungen gesäubert. Anschließend wurde die Probe mit destilliertem Wasser gespült und nacheinander je 5 Minuten mit Petrolether, Aceton und 10 Minuten mit Methanol im Ultraschallbad behandelt. Danach wurde die Probe mit Methanol abgespült und mindestens 10 Stunden im Exsikkator getrocknet.

Vor Messungen mit hydrophobierter Oberfläche wurde die Stahloberfläche mit einer gleichmäßig dünnen Schicht aus Paraffinkohlenwasserstoffen befilmt. Hierzu wurden beide Enden des Rohrabschnittes mit den Acrylglascheiben verschlossen und durch die Befüllungsöffnung in einer Acrylglascheibe 20 ml der betreffenden Lösung

eingefüllt. Die Füllöffnung wurde nun mit einem Silikonstopfen verschlossen und die Innenoberfläche durch Dreh- und Kippbewegungen des gesamten Probenringes mit der Lösung befilmt. Nach Beendigung der 5-minütigen Hydrophobierungsphase wurde die überschüssige Paraffinöllösung aus der Zelle entfernt, der Ring 10 Minuten an die Luft getrocknet und danach in die Temperierkammer eingebaut.

5 ml der zu untersuchenden Lösung wurde nun durch die Füllöffnung bei horizontaler Achse des Probenringes in die Messzelle gegeben, die Füllöffnung verschlossen und die Lage des Spreitungsfilms in dem hydrophobierten Probenring in Abhängigkeit der Zeit dokumentiert. Zur genauen Lokalisierung der Spreitungsfrent wurden die Positionen im Probenring entsprechend Abb. 25 gekennzeichnet.

Die möglichen Positionen wurden im Uhrzeigersinn benannt. Der Startpunkt kennzeichnet die Phasengrenze Medium/paraffinierte Rohroberfläche. Durch das Befüllen der Zelle mit 5 ml des Prüfmediums entstand ein Startpunkt in einem Winkel von 40° . Der Innendurchmesser des Rohrsegmentes betrug 52,4 mm. Hieraus berechnet sich eine Laufstrecke von 0,457 mm pro Grad. Für die Positionen 3:00, 1:30 und 12:00 berechnen sich demzufolge Laufstrecken von 23 mm, 43 mm bzw. 64 mm (vgl. Abb. 25).

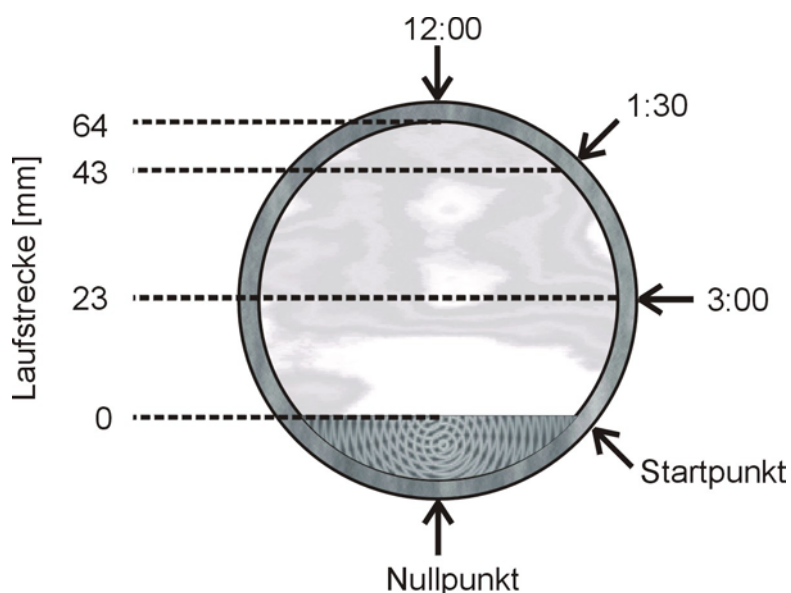


Abb. 25: Kennzeichnung der Positionen der Lauffront in der Messzelle.

3.2.2 Die Druckmesszelle

3.2.2.1 Messanordnung

Mit einer druckfesten Variante der Spreitungsmesszelle (vgl. Abb. 26) konnte das Spreitungsverhalten unter Korrosionsbedingungen (Süßgas, Leangas und Sauer gas) bei einem maximalen Gesamtdruck bis 5 bar untersucht werden. Die Zelle wurde aus hochlegiertem Stahl des Werkstoffs 1.4571 gefertigt.

Wie bei der Normaldruckvariante konnte die Temperatur an der Wand des Rohrabschnitts über einen Mantel auf Werte im Bereich von 10-50°C eingestellt werden. Ein Eintauchen der kompletten Zelle in ein Thermostatisierbad erlaubte eine Einstellung der Zellentemperatur von 10-80°C.

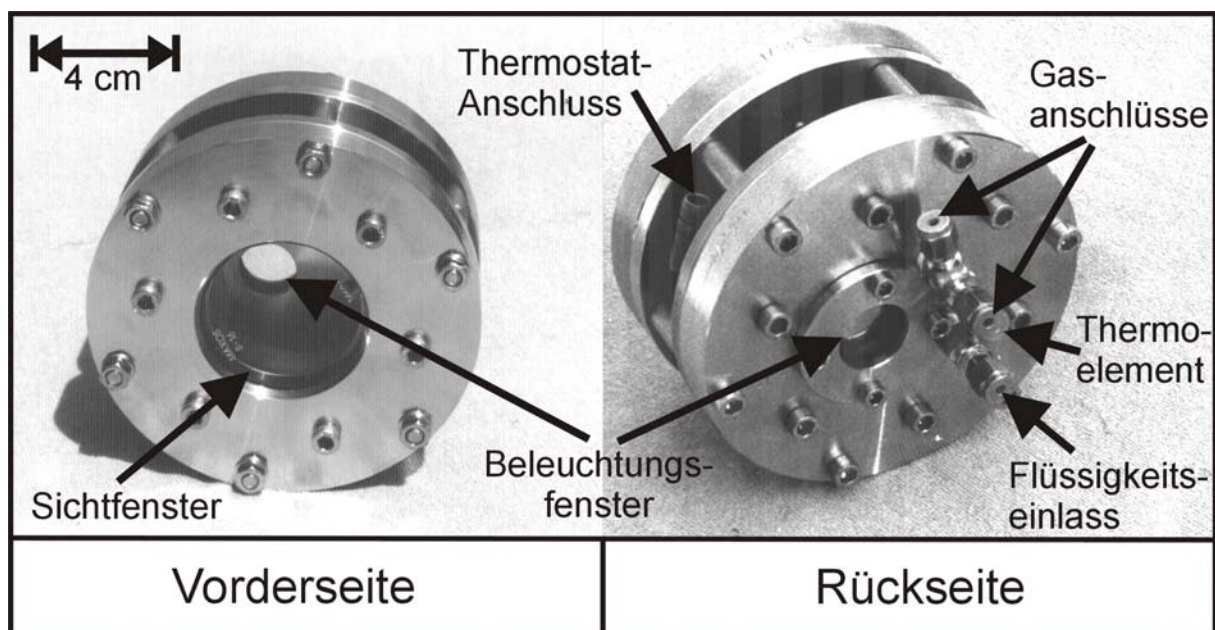


Abb. 26: Fotografie der Druckmesszelle.

Für Spreitungsversuche unter Korrosionsbedingungen wurde ein blanker Rohrabschnitt aus dem Werkstoff AF22 (W.-Nr. 1.4462) oder ein vorkorrodiertes Rohrabschnitt aus dem niedriglegierten Kohlenstoff-Manganstahl 38Mn6 eingesetzt. Zur Beurteilung des Korrosionsangriffs konnte jeweils in 6-Uhr- und 12-Uhr-Position ein Coupon aus Pipeline-Stahl des Typs X65 (HIC-beständig, Zusammensetzung und mechanische Kenndaten vgl. Tab. 2) oberflächenfluchtig eingebaut werden. Zu diesem Zweck wurden in den jeweiligen Positionen des AF22-Rohrabschnitts bzw.

38Mn6-Rohrabschnitts (Länge: 40 mm, Innendurchmesser: 52 mm) axiale Nuten mit einer Tiefe von 2 mm und einer Breite von 4 mm eingefräst. Die dort eingesetzten C-Stahl-Coupons füllten die Nut gerade aus (vgl. Abb. 27). Mit dem Coupon in 6-Uhr-Position wurde die Wirksamkeit eines Inhibitors in der Solenflüssigkeit getestet. Mit dem Coupon in 12-Uhr-Position wurde die Spreitung des Inhibitors und dessen Wirksamkeit in diesem Rohrbereich gemessen.

3.2.2.2 Versuchsdurchführung

Die Vorbehandlung eines Rohrabschnitts wurde für den Fall blanker, hydrophobierter AF22-Stahloberfläche analog zu Abschnitt 3.2.1.2 durchgeführt. Bei der Untersuchung der Spreitung auf einer vorkorrodierten C-Stahloberfläche wurde die deckschichtbehaftete Oberfläche lediglich mit trockenem Methanol abgespült und anschließend getrocknet.

Die Probencoupons aus dem C-Stahltyp X65 wurden vor dem Versuch zuerst mit Scheuersand gesäubert und dann nacheinander mit den Korngrößen 600, 1200 und 2500 geschliffen. Anschließend wurden die Coupons 10 Minuten im US-Bad in einer nicht-inhibierten 10%igen Salzsäurelösung abgebeizt, die Oberfläche danach in verdünnter NaOH-Lösung neutralisiert, mit Wasser abgespült und nach Eintauchen in Methanol an der Luft getrocknet. Nach der Wägung wurden die Probencoupons mit der blanken Oberfläche in die Nuten des Rohrabschnittes eingebaut.

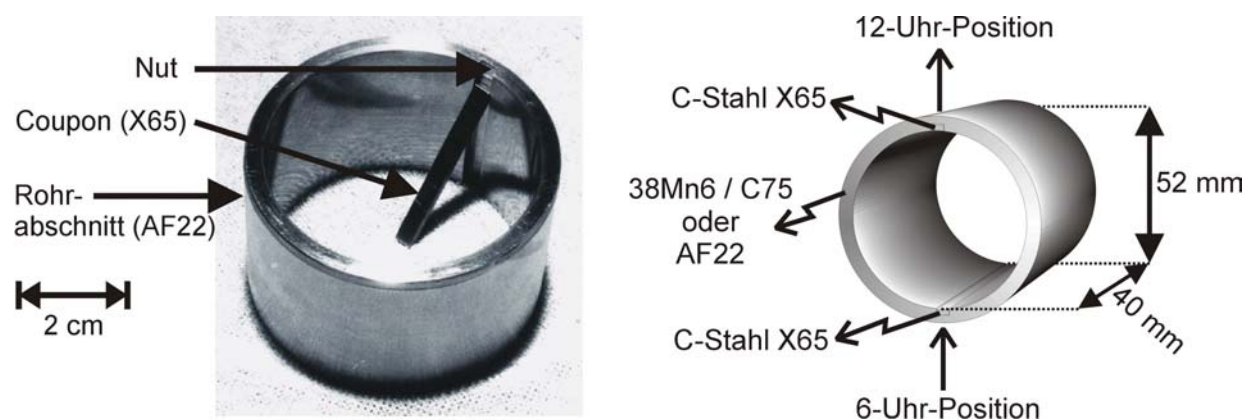


Abb. 27: Fotografie und schematische Darstellung des Rohrabschnitts mit eingebauten Probencoupons.

Für Versuche mit hydrophobierter Oberfläche wurde die Stahloberfläche mit einer gleichmäßig dünnen Schicht aus Paraffinkohlenwasserstoffen befilmt (vgl. Kap. 3.2.1.2). Hierzu wurden beide Enden des Rohrabschnittes mit eingebauten Coupons durch Acrylglascheiben verschlossen und über die Befüllungsöffnung in einer Acrylglascheibe 20 ml der betreffende Hydrophobierungslösung eingefüllt, bevor die Füllöffnung mit einem Silikonstopfen verschlossen wurde. Die Innenoberfläche wurde durch Dreh- und Kippbewegungen des gesamten Probenringes mit der Lösung befilmt. Nach Beendigung der 5-minütigen Hydrophobierungsphase wurde die überschüssige Paraffinöllösung aus der Zelle entfernt, der Ring 10 Minuten an der Luft getrocknet und in die Druckmesszelle eingebaut.

Nach einer Druckprüfung wurde die Zelle mit dem entsprechenden Prüfgas gespült und auf Versuchstemperatur temperiert.

5 ml der zu untersuchenden Lösung wurden dann durch den Flüssigkeitseinlass (vgl. Abb. 26) in die Messzelle gegeben, der Kugelhahn des Flüssigkeitseinlasses geschlossen und der Versuchsdruck eingestellt. Bei Versuchen unter Süßgas- und Sauer gasbedingungen wurde der Versuchsdruck alle 24 Stunden justiert. Bei den Versuchen unter Leangasbedingungen wurde das Gasmedium alle 24 Stunden ausgetauscht, um eine Verminderung des Schwefelwasserstoffpartialdrucks zu vermeiden. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde der Rohrabschnitt aus der Zelle ausgebaut und die Proben aus ihren Nuten entfernt. Anschließend wurde der Massenverlust der Proben bestimmt und ihre Oberfläche unter dem Lichtmikroskop abgemustert.

3.2.3 Die Horizontalkreislaufanlage

3.2.3.1 Beschreibung der Anlage

Um die aus den Druckmesszellen-Versuchen gewonnenen Erkenntnisse der Spreitungsinhibition unter laminaren Strömungsbedingungen und praxisnäheren Bedingungen beurteilen zu können, wurde eine Horizontalkreislaufanlage konstruiert.

Abb. 28 zeigt eine schematische Darstellung dieser Anlage. Alle medienberührenden Teile wurden aus dem Werkstoff 1.4571 hergestellt, so dass auch Versuche unter Lean- und Sauer gasbedingungen bei Temperaturen bis 60°C und Gesamtdrücken

bis 10 bar durchführbar waren. Der Rohrkreislauf (DN 52) ist in Abb. 29 sowohl schematisch als auch bildlich dargestellt. Die Abb. 30 und 31 zeigen wesentliche Einzelbauteile, insbesondere die eigentliche Messstrecke (Abb. 31).

Um in der Anlage Versuche sowohl mit hydrophobierter als auch mit nicht-hydrophobierter Stahloberfläche durchführen zu können, wurden im Kreislauf zwei Kugelhähne eingebaut, mit denen sich der flüssigkeitsbeschickte Teil der Rohrstrecke vollkommen abschließen ließ. Die betreffende Rohrstrecke wurde mit der Hydrophobierungsflüssigkeit befüllt und so die Rohrwand mit einem PKW-Film überzogen. Die Kugelhähne erlaubten ferner die Höheneinstellung der Flüssigphase in der Solenlage während des Versuchs (**2** in Abb. 28, **3** in Abb. 29). Nach der Befilmung konnte die Hydrophobierungsflüssigkeit über einen Kugelhahn (**9** in Abb. 29) abgelassen werden, bevor die Sperrventile geöffnet wurden, um die Rohrinnenoberfläche mit Inertgas zu trocknen.

Nach dem Einbau der zu untersuchenden Rohrprobenstücke (**1** in Abb. 31) in die Probenstrecke (**1** in Abb. 29, Abb. 31) wurde die Inhibitorlösung eingespeist. Die Probenstrecke war so konstruiert, dass sie als Einheit in den Rohrkreislauf eingebaut werden konnte. An einer Probenseite befand sich ein Schauglas für die Ausleuchtung der Probe (**3** in Abb. 31), auf der anderen Seite der Probe ein Schauglas, welches die Beobachtung der Spreitungsfront und eine Überwachung der Flüssigkeitshöhe in der Rohrstrecke ermöglichte (**2** in Abb. 31).

Die Anlage wurde mit dem Versuchsgas gespült und die vorgewärmte Versuchslösung mit einer Zahnradpumpe (**17** in Abb. 29) aus dem Vorratsbehälter (Abb. 30) in den Kreislauf gefördert. Mit Hilfe der Pumpe konnte eine Fördermenge von 0,1 bis 2 Ltr. Min^{-1} eingestellt werden. Dies entspricht einer Geschwindigkeit der Solenflüssigkeit von 0,015 bis 0,27 m s^{-1} . Die Gasgeschwindigkeit über dem Flüssigkeitsspiegel konnte mit einem Gasventilator (**23** in Abb. 29) in der gleichen Größenordnung eingestellt werden.

Die Versuchslösung wurde in einem Vorratskessel mittels einer Heizmanschette (**14** in Abb. 30) vorgeheizt und mit einem Rührer (**16** in Abb. 30) gut durchmischt.

Die Versuchstemperatur wurde im Rohrkreislauf mit einer Bandheizung (**7** in Abb. 29) konstant gehalten und über Thermoschalter auf 80°C Maximaltemperatur begrenzt. Es war ferner möglich, die Probenrohrabschnitte mit einem Kühlmantel (**4** in Abb. 31) auf eine niedrigere Temperatur zu kühlen. Damit waren auch Versuche bei einer wassernassen Rohrrinnenoberfläche möglich.

Eine Überwachung des pH-Wertes war sowohl im Kessel (**12** in Abb. 30) als auch im Flüssigkeitsablass der Rohrstrecke (**12** in Abb. 29) möglich, um so eine eventuelle Änderung des pH-Wertes in der Versuchsstrecke beobachten zu können. Als pH-Elektrode wurde eine Gelelektrode des Typs Sensolyt SE eingesetzt.

Eine Überwachung der Temperatur erfolgte an zwei Stellen der Rohraußenwand des Kreislaufs, nach jeder Probenstrecke in der Sole, im Vorratsbehälter und in den Kühlmänteln des Probenrohrstücks. Außerdem wurde der Druck sowohl am Rohrkreislauf als auch am Kessel überwacht. Alle Versuchsparameter, inklusive der Drehzahlen des Gasventilators und vom Rührer des Kessels, wurden mittels eines Datenerfassungssystems registriert.

Zur Sicherheit wurde ein Überdruckventil in die Apparatur eingebaut, welches bei einem Druck von 15 bar öffnet. Beide Probenstrecken waren mit einem Splitterschutz aus Makrolon ausgestattet und der Rohrkreislauf mit zwei Thermoschaltern, welche bei 80°C die Heizung abschalten, gegen Überhitzung der Solenflüssigkeit gesichert. Darüberhinaus wurden über das Datenerfassungssystem Alarmfunktionen gesteuert, welche bei Überhitzung oder Temperaturabfall, Überdruck oder Druckabfall und bei einem Ausfall der Rühr- oder Pumpfunktionen eine Notausschaltung auslösen konnten.

Die Pumpe, die das Testmedium vom Kessel in die Anlage fördert, wurde über den Füllstandssensor geschaltet. Die Pumpe wurde somit ausgeschaltet, falls die Flüssigkeitsmenge in der Anlage zu groß wurde. Die Pumpe wurde wieder automatisch eingeschaltet, wenn eine genügende Menge des Testmediums zurück in den Vorratskessel geflossen war. Somit war eine Überfüllung der Rohrstrecke nicht möglich.

Außerdem wurden die Schaugläser für die visuelle Beobachtung der Proben plan- und flamppoliert, um so die Drucksicherheit der Schaugläser auch bei Druckschwankungen zu gewährleisten. Um mögliche Sicherheitsrisiken bei Korrosionsversuchen unter Sauer gasbedingungen auszuschließen, wurden für diesen Fall statt der Schaugläser Zwischenstücke aus Stahl verwendet. Die optische Beobachtung des Spreitungsvorgangs bis zur 12-Uhr-Position war demnach bei diesen Versuchen nicht mehr möglich.

Somit stand eine Apparatur zur Verfügung, mit der man Untersuchungen zur Spreitungsinhibition in Naßgastransportleitungen unter Süß-, Lean- und Sauer gasbedingungen durchführen konnte. Mit dieser Horizontalspreitungsanlage konnten Versuche mit verschiedenen Gas- und Flüssigkeitsgeschwindigkeiten, mit hydrophobierter und nicht hydrophobierter Stahloberfläche und mit trockener sowie wassernasser Oberfläche durchgeführt werden.

Es war somit möglich, die verschiedensten Bedingungen in realen Transportleitungen im Labormaßstab praxisnah zu simulieren.

3.2.3.2 Vorbereitung und Durchführung der Messungen in der Horizontal-spreitungsanlage

Vor jedem Versuch wurde die Anlage gereinigt, um eventuelle Tensid- und Inhibitorreste aus der Rohrstrecke zu entfernen. Dazu wurden die einzelnen Rohrstücke mit Wasser gespült und anschließend mit Scheuersand gereinigt. Danach wurden die Rohrstücke nacheinander mit Aceton und destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank bei 60°C getrocknet.

Befand sich H₂S im Testgas, so wurden vor dem Zusammenbau der Versuchsanlage alle O-Ringe durch neue ersetzt, um die Dichtigkeit der Anlage zu gewährleisten.

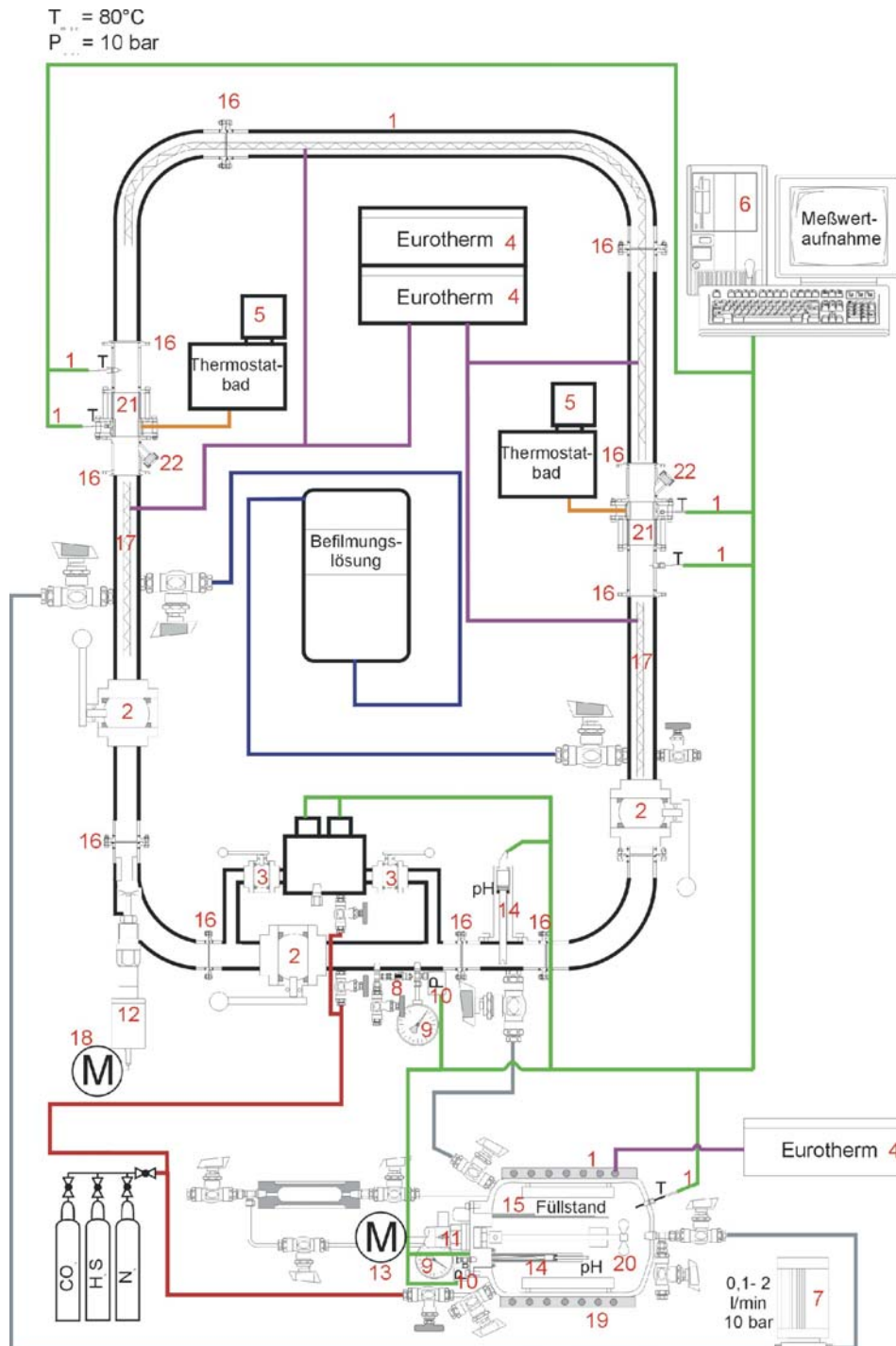


Abb. 28: Schematische Darstellung der Horizontalkreislaufanlage zur Untersuchung der Spreitungsinhibition unter laminaren Strömungsbedingungen.

1: Thermofühler + PT 100 Konverter; 2: Kugelhahn (Böhmer V025.750); 3: Kugelhahn (Böhmer V025.732); 4: Eurotherm Regler; 5: Thermostatbad (Haake); 6: Datenerfassungssystem; 7: Zahnradpumpe (Gather 60-80°C 0,1-2 l/m); 8: Sicherheitsventil 15 bar; 9: Manometer 0-20 bar; 10: Drucksensor 0-20 bar + Trennverstärker; 11: Magnetkupplung (MRK16); 12: Magnetkupplung (MRK12); 13: Motor mit Frequenzumrichter (DT71D4MM05); 14: pH-Elektrode (Sensolyt SE); 15: Füllstandsensor; 16: Doppelflansch (1.4571); 17: Heizband (HBST 280W) + Theroschalter 80°C öffnen; 18: Motor für Gasumlaufpumpe; 19: Heizmanschette; 20: Rührwelle; 21: Schauglas; Hochdruckglas (LM51); 22: Schauglas für Lichteintritt;

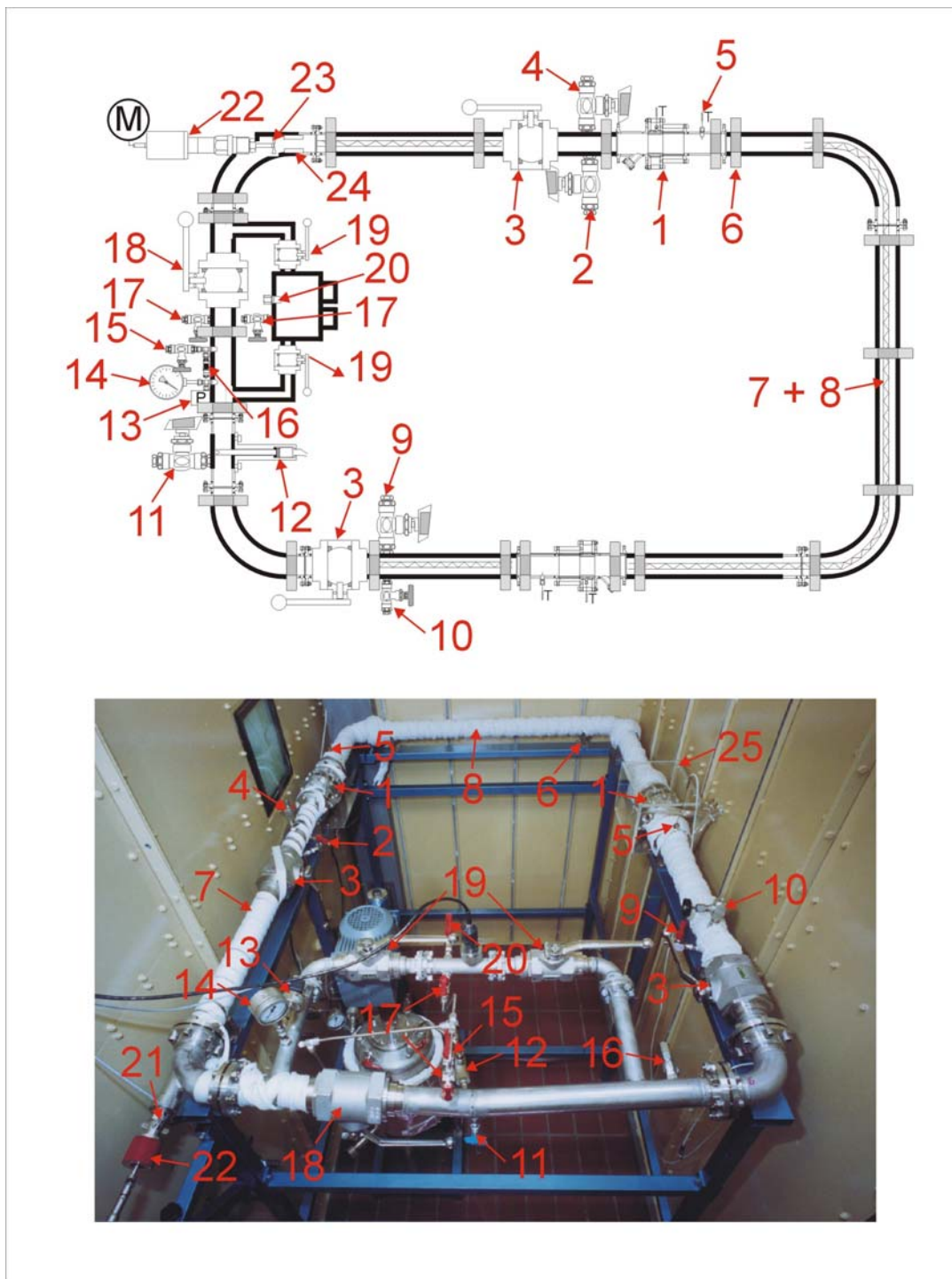


Abb. 29: Darstellung des Rohrkreislaufes der Anlage für die Untersuchung der Spreitungsinhibition unter laminaren Strömungsbedingungen.

1: Probenstrecke; 2: Einlasshahn; 3: Kugelhahn; 4: Einlasshahn für Hydrophobierungsflüssigkeit; 5: Thermofühler; 6: Auflagebock; 7: Heizung; 8: Wärmeisolierung; 9: Ablasshahn Hydrophobierungsflüssigkeit; 10: Entlüftungsventil; 11: Ablasshahn; 12: pH-Elektrode; 13: Drucksensor; 14: Manometer; 15: Gasablassventil; 16: Sicherheitsventil; 17: Gaseinlassventil; 18: Sperrhahn Hauptstrecke; 19: Sperrhahn Bypass; 20: Gasablass Bypass; 21: Drehzahlsensor; 22: Magnetkupplung Gasumlauf; 23: Gasumlaufventilator; 24: Stator; 25: Splitterschutz

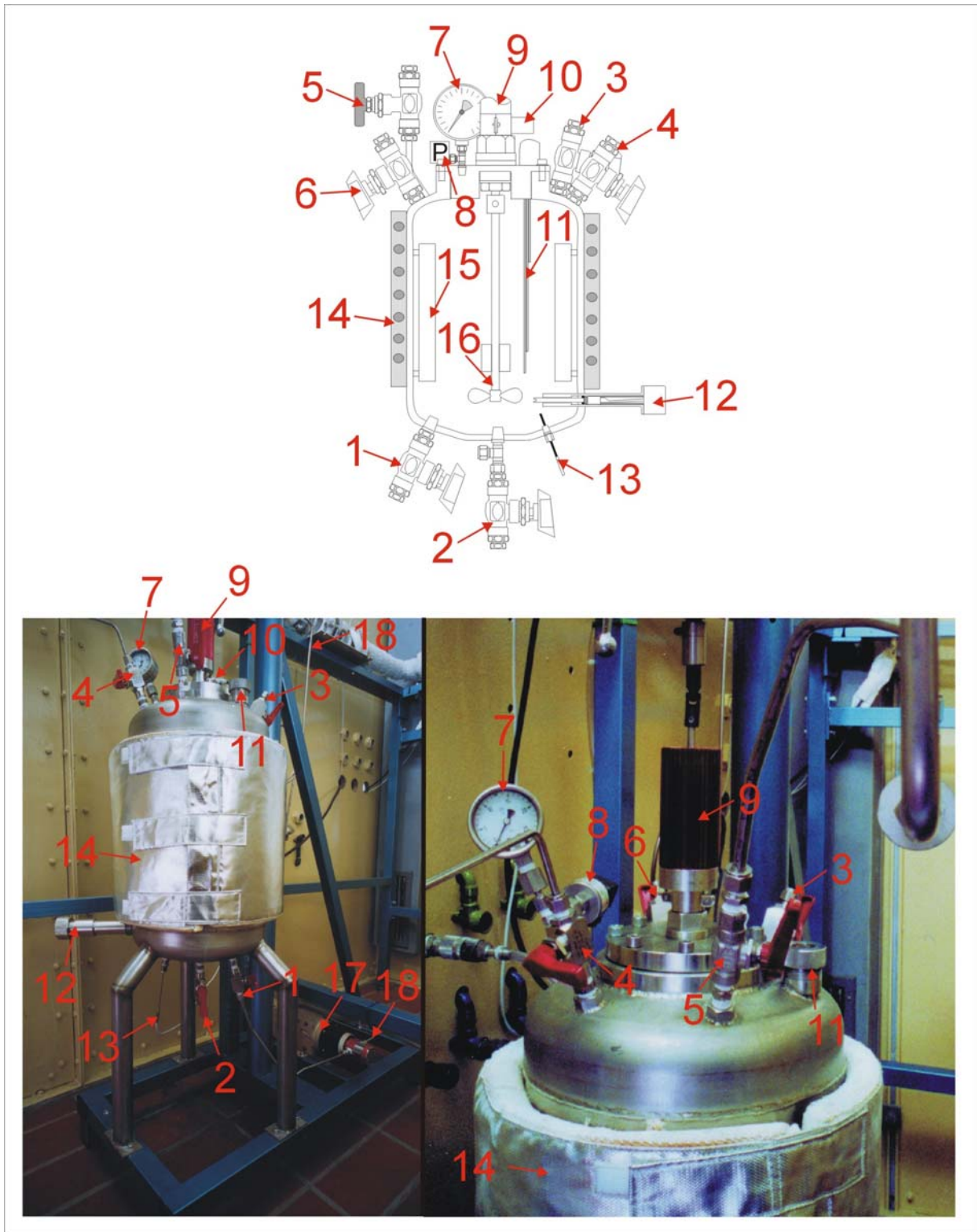


Abb. 30: Vorratkessel in der Anlage für die Untersuchung der Spreitungsinhibition unter laminaren Strömungsbedingungen.

1: Sperrhahn Pumpenzufuhr; 2: Ablasshahn; 3: Thermofühler; 4: Gaseinlass; 5: Flüssigkeitsrückführung; 6: Gasablass; 7: Manometer; 8: Drucksensor; 9: Magnetkupplung; 10: Drehzahlsensor; 11: Füllstandssensor; 12: pH-Elektrode; 13: Thermofühler; 14: Heizmantel; 15: Flüssigkeitsbrecher; 16: Rührer; 17: Flüssigkeitspumpe; 18: Eindüskapillare zur Rohrstrecke

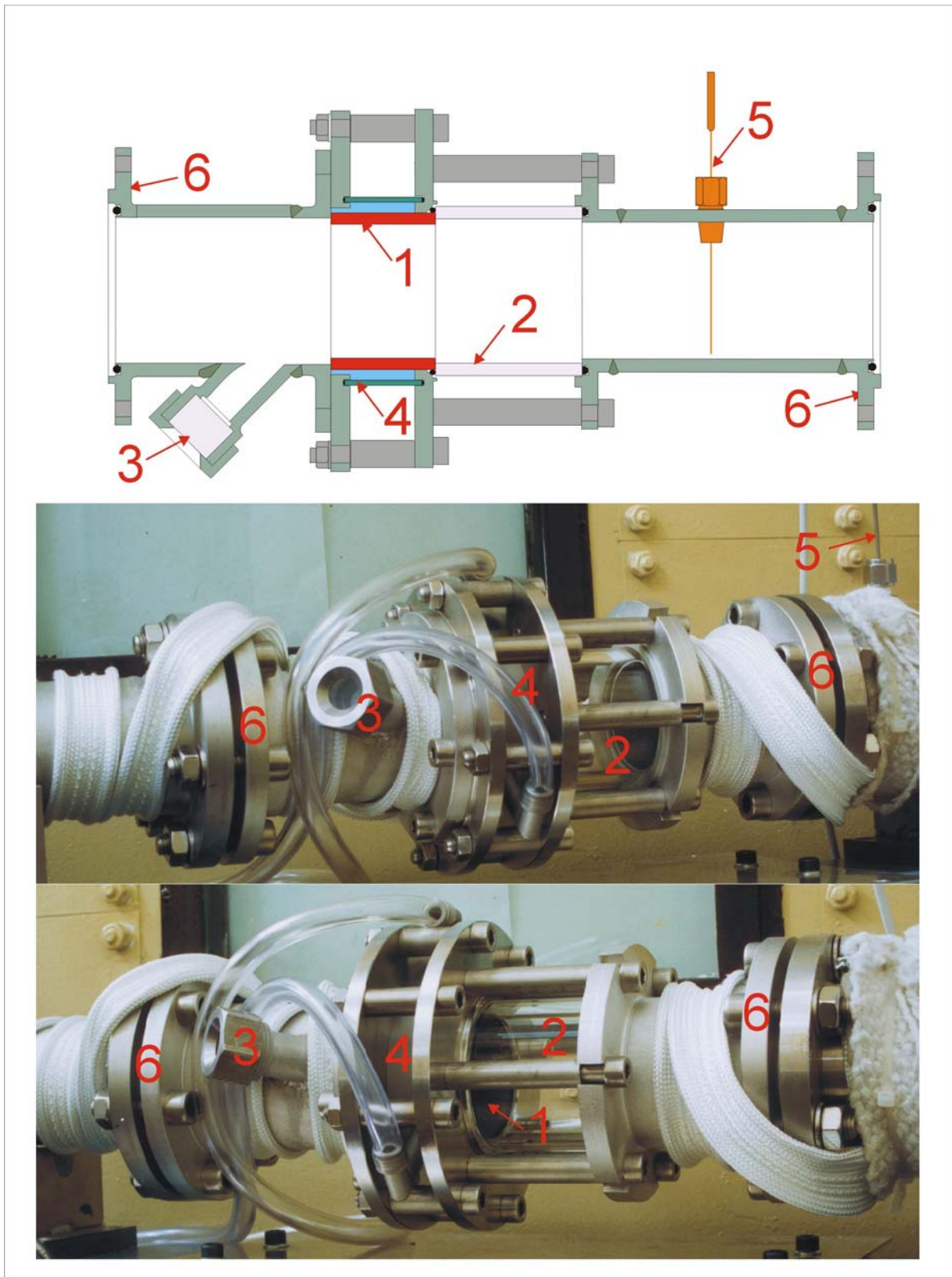


Abb. 31: Probenstrecke der Anlage für die Untersuchung der Spreitungsinhibition unter laminaren Strömungsbedingungen.

1: Probenrohrabschnitt; 2: Schauglas; 3: Schauglas für Lichteintritt; 4: Kühlmantel für Probenrohrstück; 5: Thermofühler; 6: Doppelflansch.

Die Oberfläche der Rohrabschnitte, in die während des Versuchs die Probencoupons eingebaut waren, wurden wie bei der Druckmesszelle vorbereitet (siehe 3.2.2.2). Rohrabschnitte des Werkstoffs 38Mn6 wurden nach dem Entfetten 10 Minuten in 10%iger nicht-inhibierter Salzsäure gebeizt, mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralisiert und nochmals mit VE-Wasser und Methanol abgespült und anschließend im Trockenschrank getrocknet.

Die Probencoupons wurden mit Schlagziffern gekennzeichnet und nach einer Vorbehandlung wie bei der Druckmesszelle (Reinigen, Fetten, Beizen, siehe 3.2.2.2) und Wägung in die entsprechenden Nuten in 6-Uhr- und 12-Uhr-Position eingebaut. Bei allen Versuchen wurden die Probencoupons (Größe: 4 x 2 x 40 mm) aus dem Pipelinestahl X65 (HIC-beständig, vgl. Tab. 2) gefertigt.

Die Probenringe mit eingebauten Probencoupons wurden in die Messstrecken eingebaut (vgl. Abb. 31) und einer Druckprüfung unterzogen. Danach wurden die Messstrecken in die Anlage eingebaut und die komplette Anlage einer Druckprüfung unterzogen.

Während der Druckprüfung wurde der Kessel (vgl. Abb. 30) mit dem Versuchsmittel befüllt, geschlossen und auf die gewünschte Versuchstemperatur und den Soll-Druck gebracht. Anschließend wurden die beiden Kugelhähne (**3** in Abb. 29) des Kreislaufs geschlossen und der flüssigkeitsbeschickte Teil der Anlage (falls gewünscht) hydrophobiert. Die Hydrophobierung erfolgte durch ein vollständiges Befüllen der horizontalen Rohrstrecke zwischen den beiden Kugelhähnen (**3** in Abb. 29) mit einer Lösung aus 2% Paraffinkohlenwasserstoff (PKW ($\overline{\text{C}_{35}}$)) in dem Hydrophobierungslösemittel. Nach Ablassen der Hydrophobierungsflüssigkeit wurde die Rohrstrecke mit Inertgas getrocknet und die ganze Anlage von Sauerstoff befreit. Im nächsten Schritt wurden die Heizbänder der Rohrstrecke und die Kontrollsensoren angeschlossen. Nach einer kurzen Aufheizphase der Rohrstrecke war die Anlage versuchsfertig.

Durch Starten der Pumpe (**17** in Abb. 30) und des Gasumlaufventilators (**26** in Abb. 29) wurde der Versuch gestartet. Die Kugelhähne wurden so eingestellt, dass die Höhe der Solenflüssigkeit in der Rohrstrecke 1,5 cm betrug. Nach der gewünschten

Versuchszeit wurde die Versuchslösung in den Vorratskessel zurückgefördert, die Heizung ausgeschaltet und die Anlage mit Inertgas gespült.

Die Probencoupons wurden aus den Probenstrecken ausgebaut, die Massenverluste der Proben bestimmt und die Probencoupons visuell beurteilt. Nach der Reinigung war die Versuchsanlage für den nächsten Versuch bereit.

3.2.4 Beschreibung der untersuchten Systeme

3.2.4.1 Werkstoffe

Für Spreitungsversuche in der Druckmesszelle unter Korrosionsbedingungen wurde ein blanker Rohrabschnitt aus dem Werkstoff AF22 (W.-Nr. 1.4462) bzw. ein vorkorrodierter Rohrabschnitt aus dem Werkstoff 38Mn6 eingesetzt. Für Spreitungsversuche in der Horizontalkreislaufanlage unter Korrosionsbedingungen wurde ein blanker Rohrabschnitt aus dem Werkstoff AF22 (W.-Nr. 1.4462) und ein zweiter blanker Rohrabschnitt aus dem Werkstoff 38Mn6 eingesetzt. Zur Beurteilung des Korrosionsangriffs wurde jeweils in 6-Uhr- und 12-Uhr-Position ein Coupon aus dem C-Stahl-Typ X65 (HIC-beständig) mit blanker Stahloberfläche oberflächenflüchtig eingebaut. Die Zusammensetzung des Pipelinestahls X65 ist in Tabelle 2 aufgelistet.

Tab. 2: Zusammensetzung des Probenmaterials C-Stahl X65.

Material	Mechanische Kennwerte	Schmelzanalyse [Mass.-%]
X65 MFI (Mannesmann Nr: 733222/28)	$R_{eL}=485 \text{ N/mm}^2$; $R_{eH}=493 \text{ N/mm}^2$; $R_m=538 \text{ N/mm}^2$	C:0,035; Si:0,24; Mn:1,33; P:0,012; S:0,0006; Al:0,034; Cu:0,02; Cr:0,05; Ni:0,03; Mo:0,01; V:0,04; As:0,004; Sn:0,002; Nb:0,038; Ti:0,003; N:0,003; H:1,1; Co:0,003; Ca:0,0014; B:0,0002; W:0,01

3.2.4.2 Oberflächenzustände

In Rahmen dieser Arbeit wurden die Einflussgrößen auf die Spreitungseigenschaften verschiedener oberflächenaktiver Substanzen und Zusatzstoffe untersucht. Ferner wurden verschiedene in der Praxis auftretende Oberflächenparameter studiert (deckschichtbehaftet/deckschichtfrei, hydrophobiert/nicht hydrophobiert, wassernass/trocken usw.) (vergl. /85, 86, 90-92/).

Untersuchungen an blanker Stahloberfläche wurden am Werkstoff AF22 (W.-Nr. 1.4462) durchgeführt. Messungen an deckschichtbehafteter Oberfläche erfolgten an Rohrabschnitten aus dem Werkstoff 38Mn6. Diese Rohrabschnitte wurden vor dem Versuch ggf. deckschichtbildenden Korrosionsbedingungen ausgesetzt. Der Rohrabschnitt wurde zu diesem Zweck in einem Glasautoklav (Firma Büchi) mit 2 PTFE-Halterungen an einer rotierende Achse befestigt. Diese PTFE-Scheiben hatten 4 schraubenförmig angeordnete Bohrungen mit einem Durchmesser von 12 mm. Während des Versuchs wurde der Rohrabschnitt mit 30 Umdrehungen pro Minute rotiert, um über die Bohrlöcher einen ständigen Flüssigkeitsaustausch im Inneren des Rohrabschnittes zu gewährleisten. Die Innenoberfläche dieser Rohrabschnitte aus dem Werkstoff 38Mn6 wurden unter CO₂-Korrosionsbedingungen (Lösung: 10 g l⁻¹ NaCl; 5 bar CO₂; T: 80°C; 96 h) mit einer gleichmäßigen FeCO₃-Deckschicht überzogen.

3.2.4.3 Medienzusammensetzungen

Für die Versuche der Spreitungsinhibition wurden Lösungen spreitungsaktiver Substanzen in destilliertem Wasser oder salzhaltigen Medien (Salzgehalt 0 bis 5 M) eingesetzt. In Versuchen mit Inhibitorzusatz wurde ein Zusatz von 1000 vppm auf der Wirksubstanz bezogene Menge an korrosionsinhibierende Substanz zugegeben.

Für Experimente mit 2-phasigem Solenmedium wurde der Solenflüssigkeit 10 Vol% des natürlichen Erdgaskondensats Feld Großburgwedel 1 (GBW1, Zusammensetzung vgl. Tab. 3) zugesetzt.

Bei Versuchen zur Spreitungsinhibition unter Süßgas-, -Leangas- und Sauer gas-korrosionsbedingungen wurde die Solenflüssigkeit vor dem Versuchsbeginn, einerseits zur Verdrängung des in der Lösung anwesenden Sauerstoffs und andererseits zur Vermeidung einer durch Lösen des Versuchsgases im Medium

verursachte Druckabnahme, wurde die Lösung mit dem jeweiligen Versuchsgas gesättigt.

Tab. 3: Durchschnittliche Zusammensetzung des Erdgaskondensats Feld Großburgwedel 1 (GBW1).

C-Zahl-Verteilung	Mittlere Anteil [%]	C-Zahl-Verteilung	Mittlere Anteil [%]
bis n-C ₅	6,59	i + n-C ₁₂	5,05
i + n-C ₆	13,00	i + n-C ₁₃	3,13
i + n-C ₇	16,10	i + n-C ₁₄	1,92
i + n-C ₈	16,62	i + n-C ₁₅	2,33
i + n-C ₉	13,52	i + n-C ₁₆₊	0,27
i + n-C ₁₀	11,73	Benzol	1,49
i + n-C ₁₁	7,11	Toluol	2,17

3.2.4.4 Gaszusammensetzungen

Versuche zur Spreitungsinhibition wurden unter Süßgas-, Leangas- und Sauergaskorrosionsbedingungen durchgeführt. Bei Experimenten unter Süßgaskorrosionsbedingungen wurde CO₂ der Firma Linde mit einer Reinheit 99,99 eingesetzt. Die Versuche unter Leangaskorrosionsbedingungen wurden mit einem von der Firma Linde gemischtem CO₂-Sondergas mit einem Zusatz von 356 ppm H₂S durchgeführt. Bei den Versuchen unter Sauergaskorrosionsbedingungen wurde H₂S mit einer Reinheit 99,99 der Firma Linde verwendet.

3.2.4.5 Kondensationsbedingungen

Für die Spreitungsinhibitionen in der Druckmesszelle unter Bedingungen der wassernassen Oberfläche wurden die Kondensationsbedingungen so eingestellt, dass die Temperaturdifferenz zwischen Zelltemperatur und Kühlmantel so weit erhöht wurde, bis Kondensattröpfchen auf der Stahloberfläche beobachtet werden konnten. Für Untersuchungen unter Korrosionsbedingungen wurde die Kondensationsrate nachträglich berechnet. Aus der Literatur ist bekannt, dass erst ab einer Kondensationsrate von 0,15 ml m⁻² s⁻¹ mit Top-of-the-line-Korrosion zu rechnen ist /4/.

Es wurde vorausgesetzt, dass die Temperatur der Stahlrohraußenwand der Kühlmitteltemperatur entsprach. Dann konnte man den Wärmestrom bei Filmkondensation an einer Rohrwand berechnen. Die Stahlwand wurde vor dem Versuch zwar hydrophobiert, bei Erreichen der 12-Uhr-Position durch den Tensidfilm konnte Tropfenkondensation vernachlässigt werden /88, 89/. Weiterhin wurde angenommen, dass der Wärmestrom über die komplette Rohrwand gleichmäßig war.

Für den Wärmestrom ergibt sich somit:

$$\dot{Q} = KA\Delta T \quad [3.1]$$

mit:

\dot{Q}	= Wärmestrom	[W]
K	= Wärmedurchgangskoeffizient	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
A	= Fläche	[m ²]
ΔT	= Temperaturdifferenz	[K]

Die Rohrwanddicke war im Vergleich zu dem Rohrdurchmesser klein, deshalb konnte man für die Rohrwand den Wärmedurchgangskoeffizient einer geraden Wand einsetzen /88, 89/.

Hiermit ergibt sich für den Gesamtwärmedurchgangskoeffizient:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} + \frac{\delta}{\lambda}} \quad [3.2]$$

mit:

K	= Wärmedurchgangskoeffizient	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
α	= Wärmeübergangskoeffizient des Kondensationsfilms	[W m ⁻² K ⁻¹]
δ	= Rohrwanddicke	[m]
λ	= Wärmeleitfähigkeit der Rohrwand	[W m ⁻¹ K ⁻¹]

In den Rohrabschnitten der Horizontalkreislaufanlage handelte es sich um horizontale laminare Strömung. Deshalb durfte man für den mittleren Wärmeübergangskoeffizient bei Filmkondensation nach Nusselt /88/ annehmen:

$$\alpha = 0,726 [g \rho_m \lambda_m^3 r / v_m d (t_i - t_a)]^{0,25} \quad [3.3]$$

mit:	g	= Fallbeschleunigung	[m s ⁻²]
	ρ_m	= Dichte des Kondensats	[kg m ⁻³]
	λ_m	= Wärmeleitfähigkeit des Kondensats	[W m ⁻¹ K ⁻¹]
	r	= spezifische Verdampfungswärme des Kondensats	[J kg ⁻¹]
	v_m	= kinematische Viskosität	[m ² s ⁻¹]
	d	= Rohrdurchmesser	[m]
	t_i	= Temperatur des Mediums	[K]
	t_a	= Temperatur der Rohrwand	[K]

Die Daten für die Berechnung der Kondensationsrate wurden aus der Literatur entnommen oder auf Basis von Literaturwerten bestimmt /89/.

Für die Stoffdaten des Kondensats wurden die jeweiligen Daten von Wasser bei einem Druck von 5 bar und der entsprechenden Temperatur berechnet und eingesetzt.

$$\delta = 0,004 \text{ m}$$

$$\lambda_{AF22} = 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\lambda_{38Mn6} = 40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$$

ρ_m = Dichte des Kondensats (wurde für die entsprechende Temperatur berechnet nach dem Fit für den Bereich von 0 bis 75°C über die Literaturwerte für Wasser bei 5 bar [kg m⁻³])

- λ_m = Wärmeleitfähigkeit des Kondensats (wurde für die entsprechende Temperatur berechnet nach dem Fit für den Bereich von 0 bis 75°C über die Literaturwerte für Wasser bei 5 bar [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$])
- r = 2423,4 10^3 J kg^{-1}
- ν_m = kinematische Viskosität des Kondensats (wurde für die entsprechende Temperatur berechnet nach dem Fit für den Bereich von 0 bis 75°C über die Literaturwerte bei 5 bar [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$])
- d = 52 10^{-3} m
- t_i = Temperatur des Mediums (es wurde die gemessene Anlagentemperatur innerhalb der betreffende Rohrstrecke eingesetzt [K])
- t_a = Temperatur der Rohrwand (es wurde die gemessene Kühlmitteltemperatur der betreffende Rohrstrecke eingesetzt [K])

Rechnet man exemplarisch mit einem Rohrabschnitt aus dem Werkstoff 38Mn6, einer inneren Temperatur von 35°C und einer Kühlmanteltemperatur von 30°C, so ergeben sich nach dieser Rechnung folgende Zahlenwerte:

- δ = 0,004 m
- $\lambda_{38\text{Mn6}}$ = 40 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
- g = 9,81 m s^{-2}
- ρ_m = 994,2 kg m^{-3}
- λ_m = 623,4 $10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
- r = 2423,4 10^3 J kg^{-1}
- ν_m = 0,717 $10^{-6} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$
- d = 52 10^{-3} m
- Δt = 5° K

Hieraus errechnet sich ein Wärmestrom:

$$\dot{Q} = 129,9 \text{ W}$$

bezogen auf die Oberfläche:

$$Q = 19,87 \text{ KW m}^{-2}$$

Berechnet man hieraus die Kondensationsrate (CR) für diese Beispielrechnung, dann erhält man:

$$CR = 1,8 \text{ ml m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Die Kondensationsraten wurden für jede Probenstrecke in jedem Versuch nach dieser Rechenmethode bestimmt und in Tabelle 3 angegeben. Durch die durchgeführten Näherungen waren Abweichungen in den praktischen Kondensationsraten zu erwarten. Allerdings wurde jedoch gewährleistet, dass die Kondensationsrate während des Versuchs oberhalb der in der Literatur angegebenen kritischen Kondensationsrate von $0,15 \text{ ml m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ war /4/.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Untersuchung der Spreitungseigenschaften wässriger tensidhaltiger Lösungen unter Normaldruck

3.3.1.1 Einfluss der Hydrophobierung auf die Spreitungsgeschwindigkeit

3.3.1.1.1 Einfluss des Befilmunglösemittels

Der erste Teil der Grundlagenuntersuchungen betraf das Studium des Einflusses des Befilmunglösemittels auf die Spreitungsgeschwindigkeit. Insbesondere wurde der Einfluss der Kettenlänge und der Struktur des Hydrophobierungslösemittels auf die Spreitungseigenschaften von TEPOS ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) untersucht. Die Hydrophobierung wurde nach der Standardmethode mit einem Gemisch von 2% Paraffinöl (\overline{C}_{35}) im entsprechenden Lösemittel durchgeführt (vgl. 3.2.2.2). Als oberflächenaktive Substanz wurde für alle Versuche das anionische Fluortensid TEPOS gewählt. Das Tensid TEPOS (Tetraethylammoniumperfluoroktansulfonat; KMK: 10^{-2} - $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$)

wurde deshalb eingesetzt, weil es sich in vorangegangenen Versuchen durch gute Spreitungseigenschaften ausgezeichnet hatte /93/. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 23°C durchgeführt. In Tabelle 4 sind die Werte für die Spreitungszeiten von TEPOS ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) aufgeführt. In bisherigen Versuchen konnte jedoch keine Spreitung einer TEPOS-Lösung auf nicht hydrophobierter blanker Stahloberfläche bewirkt werden /93/.

Es ergab sich, dass die Spreitungsgeschwindigkeit stark von der molekularen Struktur der zur Hydrophobierung mit höher molekularen Paraffinen verwendeten Kohlenwasserstofflösemittel (Gemische) abhängig ist. Ferner wurde festgestellt, dass die Spreitungsgeschwindigkeit von TEPOS von der Länge der längsten geraden C-Kette in der Struktur des Befilmungslösemittel abhängig ist. In Abbildung 32 wurden die Spreitungszeiten bis zur 1:30-Position gegen die C-Zahl der längsten gerade C-Kette aufgetragen. Aus dieser Darstellung erkennt man, dass bei n-Alkanen, i-Alkanen und bei den Aromaten die optimale Länge der längsten C-Kette zwischen 5 und 7 C-Atomen liegt.

Die Ergebnisse bestätigten sich in der Tatsache, dass ein reales Erdgaskondensat, wie z.B. das sog. Thönse-Kondensat, eine schnelle Spreitung des Tensids TEPOS auf der hydrophobierten Stahloberfläche erlaubte. Dieses Erdgaskondensat setzt sich auch hauptsächlich aus kurzkettigen Paraffinen und Aromaten mit kurzen Seitenketten zusammen (vgl. Tab. 5).

Eine Änderung der Spreitungsgeschwindigkeit durch eine schlichte Änderung der Paraffinölschichtdicke, verursacht z.B. durch unterschiedliche Verdampfungsgeschwindigkeiten der Befilmungslösemittel, konnte ausgeschlossen werden, da ein langsam verdampfendes Lösemittel, wie z.B. Toluol, einen relativ schnellen Spreitungsvorgang verursachte. Weiter wurde bei den Versuchen immer die gleiche Menge Befilmungslösemittel und damit auch die gleiche Menge an Befilmungssubstanz eingesetzt. Eine Beeinflussung der Filmdicke durch andere Befilmungsbedingungen oder Absolutmengen an Befilmungssubstanz konnte daher auch ausgeschlossen werden. Ein Argument, welches aber am stärksten gegen eine einfache Abweichung der Filmschichtdicke spricht, war die Tatsache, dass der Spreitungsvorgang bei i-Hexan wesentlich langsamer verlief.

Für die Praxis bedeutet das aber auch, dass man die durchschnittliche Zusammensetzung des in einer Pipeline vorhandenen KW-Gemisches bei einem Design eines Inhibitorpackages für die Spreitungsinhibition beachten sollte.

Tab. 4: Spreitungszeiten von TEPOS (10^{-3} mol l⁻¹) in Abhängigkeit vom Befilmungslösemittel (Hydrophobierung: Befilmungslösemittel + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

Befilmungs- lösemittel	Spreitungszeit bis 3:00-Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30-Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
n-Pentan	50	95	200
i-Pentan	25	155	335
n-Hexan	40	80	195
i-Hexan	95	1466	4000
Cyclohecan	>5760	>5760	>5760
n-Heptan	70	195	470
n-Octan	90	1080	1290
i-Octan	20	60	200
n-Nonan	202	<1162	1162
Decahydrodecalin	1363	>4000	>4000
n-Dodecan	1047	>4000	>4000
Toluol	60	150	<1080
Ethylbenzol	364	780	1600
Propyl-benzol	222	435	1297
Butylbenzol	150	410	900
sek.-Butyl-benzol	240	600	1225
tert.-Butyl-benzol	840	>>4000	>> 4000
2-Phenyl-hexan	34	129	300
2-Phenyl-heptan	13	73	151
Xylol (o/p-Gemisch)	1000	1750	2665
o-Xylol	1321	2311	3225
m-Xylol	757	1928	3000
p-Xylol	289	750	1860
Diethyl-benzol	14	35	101
Thönse-Kondensat	20	60	150

Tab. 5: Durchschnittliche Zusammensetzung des Thönse-Kondensats.

C-Zahl-Verteilung	Mittlerer Anteil [%]
C ₁ -C ₄	5,4
C ₅ -C ₆	23,1
C ₇ -C ₈	28,1
BTX	11,2
C ₉ -C ₁₀ + Aromaten C ₉ -C ₁₀	13,6
C ₁₁ -C ₁₈	8,6
C ₁₉ -C ₃₀	0,3
Gesamtaromatengehalt (geschätzt)	0,3

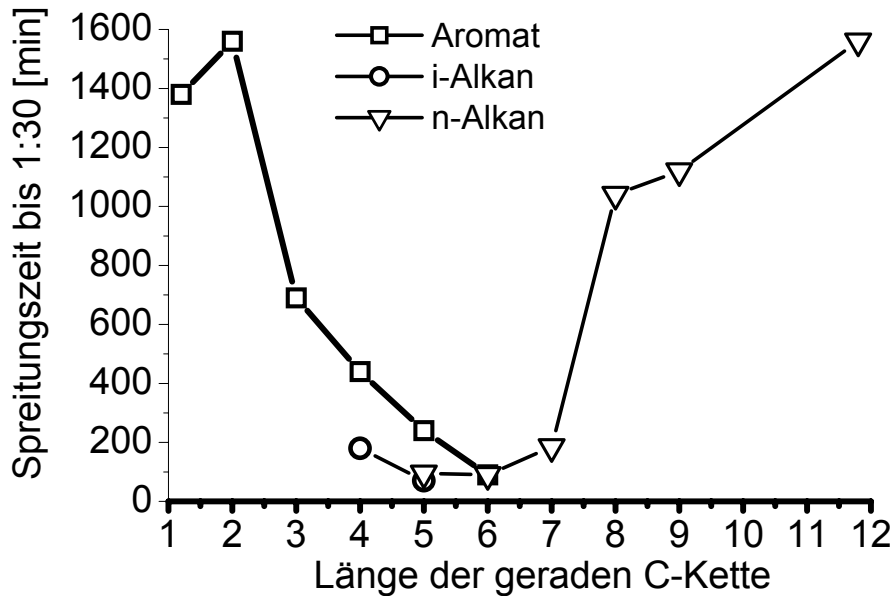


Abb. 32: Einfluss der C-Kettenlänge des Befilmungslösemittels auf die Spreitungsgeschwindigkeit von TEPOS ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) (Hydrophobierung: Befilmungslösemittel + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

3.4.1.1.2 Einfluss der Kettenlänge des Hydrophobierungsparaffinöls

Zur Feststellung des Einflusses der Paraffinölkettenlänge im Hydrophobierungsmittel auf die Spreitungsgeschwindigkeit wurde ein Paraffinöl mit einer relativ niedrigen Viskosität und einer mittleren Kettenlänge von 25 C-Atomen eingesetzt. Die Hydrophobierung erfolgte nach der Standardmethode mit einem Gemisch von 2% Paraffinöl ($\overline{C_{25}}$) im entsprechenden Lösemittel bei 23°C (vgl. 3.2.2.2).

In Tabelle 6 sind die Werte für die Spreitungszeiten in Gegenwart von 10^{-3} M TEPOS zusammengefasst.

Im Gegensatz zu dem Hydrophobierungsmittel mit der mittleren Kettenlänge $\overline{C_{35}}$ wurde bei Einsatz von PKW mit kleinerer mittlerer C-Zahl ($\overline{C_{25}}$) beobachtet, dass der Spreitungsvorgang um so schneller verläuft, je längerkettiger das Befilmungslösemittel ist (vgl. Abb. 33). Ein Einfluss der längsten geraden C-Kette, also des Verzweigungsgrads, war bei diesen Hydrophobierungsmitteln nicht mehr zu beobachten. Die Spreitung verlief sowohl beim Paar n-Pentan/i-Pentan als auch beim Paar n-Oktan/i-Oktan vergleichbar schnell (vgl. Tab. 6).

Tab. 6: Spreitungszeiten mit TEPOS (10^{-3} mol l⁻¹) in Abhängigkeit vom Befilmungslösemittel (Hydrophobierung: Befilmungslösemittel + 2% PKW ($\overline{C_{25}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

Befilmungslösemittel	Spreitungszeit bis 3:00-Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30-Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
n-Pentan	60	300	1130*
i-Pentan	70	275	>1440
n-Hexan	40	300	>1440
i-Hexan	1335	>1440	>1440
n-Heptan	60	170	1130*
n-Octan	30	80	170
i-Octan	60	80	< 1350*
Toluol	80	260	< 1350*
Thönse-Kondensat	60	200	< 1350*

* visuelle Kontrolle später durchgeführt

Es wird vermutet, dass die Ordnungsstruktur des auf der Stahloberfläche ausgebildeten Hydrophobierungsfilms bei kleinerer Kettenlänge der Paraffinmoleküle weniger günstig und deshalb auch weniger Einfluss auf dem Spreitungsvorgang des Tensids nimmt. Der starke Einfluss der Art des paraffinischen Hydrophobierungsmittels wird in Abb. 33 am Beispiel der n-C₅-C₈-Alkane gezeigt.

Vergleicht man die absoluten Spreitungszeiten bei den beiden Hydrophobierungssubstanzen, so erkennt man, dass der Spreitungsvorgang für das längerkettige Paraffinöl ($\overline{C_{35}}$) mit zunehmender C-Zahl des Befilmungslösemittels langsamer, für das kurzkettige $\overline{C_{25}}$ -Paraffinöl mit zunehmender C-Zahl des Befilmungslösemittels schneller abläuft (vgl. Abb. 33 und 34).

Die spreitungsrelevanten Ordnungsstrukturen im Hydrophobierungsfilm sind somit zumindest für das Tensid TEPOS stark vom Befilmungslösemittel und von der Kettenlänge des absorbierten Paraffinkohlenwasserstoffs abhängig.

Für weitere Untersuchungen wurde zur Hydrophobierung das $\overline{C_{35}}$ -Paraffinöl und als Lösemittelkörper das natürliche Ergaskondensat aus dem Thönse-Erdgasfeld verwendet. Bei dieser Kombination wurde die schnellste Spreitung bis in die 12-Uhr-Position realisiert. Außerdem lag mit dem Thönse-Kondensat ein billiges, in großen

Mengen mit gleicher Zusammensetzung verfügbares, natürliches Befilmungslösemittel vor.

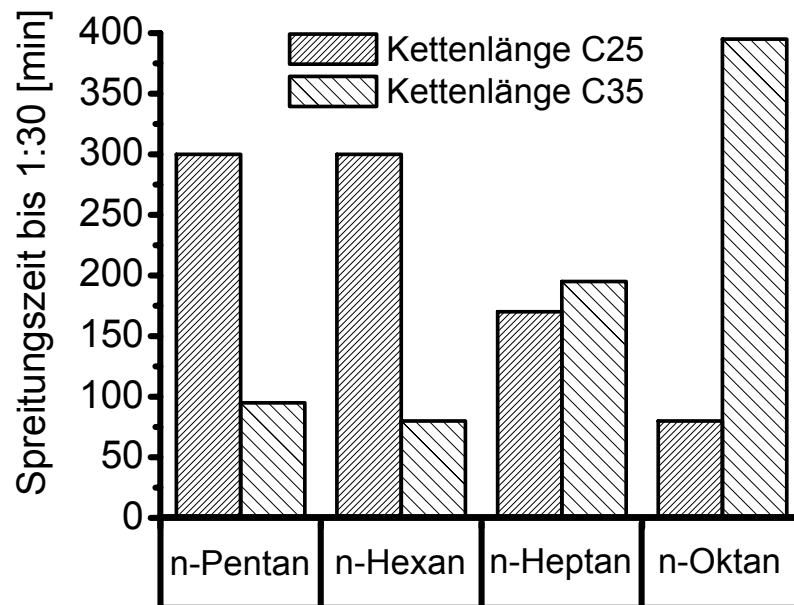


Abb. 33: Einfluss der Kettenlänge bei niedermolekularen n-Paraffinen als Befilmungslösemittel auf das Spreitverhalten von TEPOS ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) (Hydrophobierung: Befilmungslösemittel + 2% PKW ($\overline{C_{35}/C_{25}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

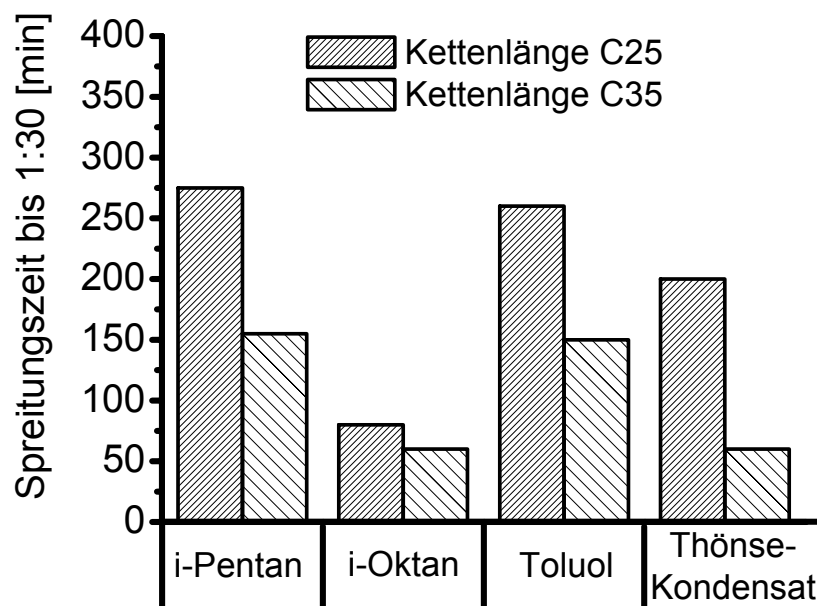


Abb. 34: Einfluss des Befilmungslösemittels auf das Spreitverhalten von TEPOS ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) (Hydrophobierung: Befilmungslösemittel + 2% PKW ($\overline{C_{35}/C_{25}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

3.3.1.2 Einfluss des Salzgehaltes und der Tensidkonzentration

Zur Untersuchung eines Salzeinflusses auf die Spreitungsgeschwindigkeit in Gegenwart von TEPOS ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) wurde die Hydrophobierung nach der Standardmethode mit einem Gemisch von 2% Paraffinöl ($\overline{C_{35}}$) im entsprechenden Lösemittel durchgeführt (vgl. 3.2.2.2).

Unerwartet wurde festgestellt, dass bei einer Tensidkonzentration von $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ sowohl bei Zugabe von NaCl- als auch KCl-Lösung mit einer Konzentration von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ der Spreitungsvorgang unabhängig vom verwendeten Befilmungslösemittel ausblieb (vgl. Tab. 7 und 8).

Tab. 7: Spreitungszeiten von TEPOS ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) + KCl ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) in Abhängigkeit vom Befilmungslösemittel (Hydrophobierung: Befilmungslösemittel + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

Befilmungs-lösemittel	Spreitungszeit bis 3:00-Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30-Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
n-Pentan	keine Spreitung beobachtbar		
n-Hexan	keine Spreitung beobachtbar		
n-Heptan	keine Spreitung beobachtbar		
n-Oktan	keine Spreitung beobachtbar		
i-Oktan	keine Spreitung beobachtbar		
Toluol	keine Spreitung beobachtbar		
Thönse-Kondensat	keine Spreitung beobachtbar		

Tab. 8: Spreitungszeiten von TEPOS ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) + NaCl ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) in Abhängigkeit vom Befilmungslösemittel (Hydrophobierung: Befilmungslösemittel + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

Befilmungs-lösemittel	Spreitungszeit bis 3:00-Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30-Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
n-Pentan	keine Spreitung beobachtbar		
n-Hexan	keine Spreitung beobachtbar		
n-Heptan	keine Spreitung beobachtbar		
n-Oktan	keine Spreitung beobachtbar		
i-Oktan	keine Spreitung beobachtbar		
Toluol	keine Spreitung beobachtbar		
Thönse-Kondensat	keine Spreitung beobachtbar		

Wie Tab. 9 zeigt reichen bereits geringe Salzgehalte aus um die Spreitungsgeschwindigkeit des Tensids TEPOS bei einer Konzentration von $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ negativ zu beeinflussen. Bei einer Salzkonzentration von 10 mmol l^{-1} KCl wurde die 1:30-Position nach 24 Stunden nicht mehr erreicht. Erhöhte man die KCl-Konzentration auf 100 mmol l^{-1} blieb der Spreitungsvorgang aus. Bei einer Konzentration von 1 mmol l^{-1} KCl wird offenbar bei einer TEPOS-Konzentration von $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ die kritischen Salzkonzentration überschritten. Eine weitere Steigerung des Salzgehaltes verstärkte diesen Effekt und verhinderte den Spreitungsvorgang.

Tab. 9: Spreitungszeiten von TEPOS ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) + KCl in Abhängigkeit von der Salzkonzentration (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

KCl-Konzentration [mol l^{-1}]	Spreitungszeit bis 3:00-Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30-Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
0,1	keine Spreitung beobachtbar		
0,01	75	>1440	>1440
0,001	320	< 1440*	< 1440*
0	20	60	150

* visuelle Kontrolle später durchgeführt

Eine Erhöhung der TEPOS-Konzentration auf $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ bewirkte interessanterweise bei Zugabe von KCl zur Tensidlösung eine Beschleunigung des Spreitvorgangs (vgl. Tab. 10). Diese Beschleunigung wird durch einen Aussalzeffekt verursacht. Die Löslichkeit des Tensids verringerte sich mit steigender Salzkonzentration der Lösung. Das Gleichgewicht der Tensidverteilung wurde sowohl in der wässrigen Lösung als auch im PKW-Film zugunsten des PKW-Films verschoben. Daraus resultierte ein größerer Spreitungsdruck, also auch eine größere Spreitungsgeschwindigkeit.

Tab. 10: Spreitungszeiten von TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) + KCl in Abhängigkeit der Salzkonzentration (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

KCl-Konzentration [mol l ⁻¹]	Spreitungszeit bis 3:00-Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30-Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
0,1	10	20	50
0,01	60	285	< 1440*
0,001	120	180	< 1440*
0	120	330	< 1440*

* visuelle Kontrolle später durchgeführt

Um den Einfluss des Salzgehalts auf die Spreitungsbewegung genauer zu studieren, wurden weitere Spreitungsuntersuchungen mit TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) mit verschiedenen Zusätzen an NaCl durchgeführt. Es wurde beobachtet, dass bei dieser Tensidkonzentration, die oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt, die Spreitungsbewegung über einen sehr großen Salzkonzentrationsbereich erfolgt (vgl. Abb. 35, Tab. 11).

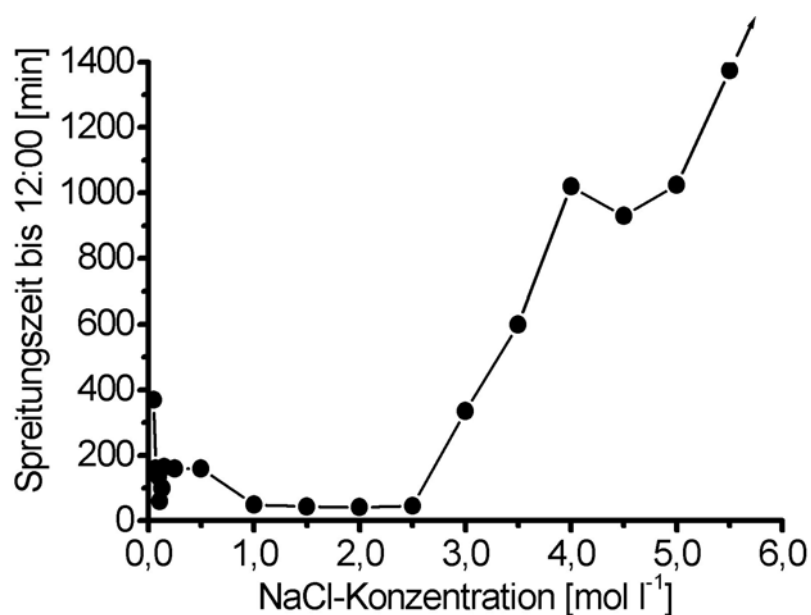


Abb. 35: Einfluss der Salzkonzentration auf das Spreitverhalten von TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

Tab. 11: Spreitungszeiten von TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) + NaCl in Abhängigkeit von der Salzkonzentration (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

NaCl-Konzentration [mol l ⁻¹]	Spreitungszeit bis 3:00-Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30-Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
0,05	34	169	370
0,07	9	47	160
0,09	8	21	155
0,10	7	20	135
0,11	5	23	60
0,13	5	29	100
0,15	6	36	164
0,25	5	22	160
0,50	4	28	160
1,0	5	14	50
1,5	3	7	44
2,0	8	15	42
2,5	9	14	46
3,0	30	65	335
3,5	47	110	600
4,0	130	480	1020
4,5	130	480	930
5,0	240	750	1025
5,5	1025	>1440	>1440

Aus Abbildung 35 erkennt man, dass die Spreitungszeit, welche die Spreitungsfront benötigte um die 12-Uhr-Position zu erreichen, ab einem Salzgehalt von 2,5 mol l⁻¹ drastisch ansteigt. Bei einer gesättigten NaCl-haltigen Lösung wurde die 12-Uhr-Position nicht mehr erreicht. Für diesen Rückgang der Spreitungsgeschwindigkeit gab es zwei Gründe. Durch die Erhöhung der Salzkonzentration wurde die Dissoziation des Spreitungstensids gefördert. Dieser Effekt bestätigte sich durch eine geringere Viskosität bei größeren Salzkonzentrationen. Bei weiterer Erhöhung der Salzkonzentration wurde die Löslichkeit des Natriumperfluoroktansulfonat überschritten. Dies bestätigte sich durch das Auftreten von aus der Lösung ausgeflocktem anionischem Tensid mit dem Natriumion als Gegenion. Durch diese Fällung sank die Konzentration des gelösten Tensids unter einen kritischen Wert.

3.3.1.3 Einfluss der Temperatur und der Salzkonzentration

Nachdem nachgewiesen war, dass in Gegenwart von 10 mmol l^{-1} TEPOS eine Spreitung bis zu 12-Uhr-Position bei Salzgehalten bis $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ realisiert werden konnte, wurde nun detailliert untersucht, welchen Einfluss der Salzgehalt und die Temperatur auf die Spreitungsbewegung haben.

Die Stahloberfläche wurde nach der üblichen Methode mit einem Gemisch von Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$) hydrophobiert. Bei diesen Experimenten wurde beobachtet, dass auch bei erhöhter Temperatur mit ansteigender Salzkonzentration zunächst eine Zunahme der Spreitungsgeschwindigkeit, bei weiterem Anstieg der Salzkonzentration aber eine Verlangsamung des Spreitungsvorgangs erfolgt (Tab. 12, Abb. 36).

Tab. 12: Spreitungsgeschwindigkeit TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Salzkonzentration (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$)).

Position:	Spreitungszeit [min]		Spreitungszeit [min]		Spreitungszeit [min]	
	1:30	12:00	1:30	12:00	1:30	12:00
Temperatur [°C]	NaCl $0,1 \text{ mol l}^{-1}$		NaCl $1,0 \text{ mol l}^{-1}$		NaCl $2,0 \text{ mol l}^{-1}$	
20	-	-	-	-	10	50
R.T. (23°C)	20	135	14	50	15	42
30	300	1860	40	2600	280	> 9000
40	1305	5350	213	1700	> 9000	> 9000
50	3260	> 9000	260	1350	> 9000	> 9000

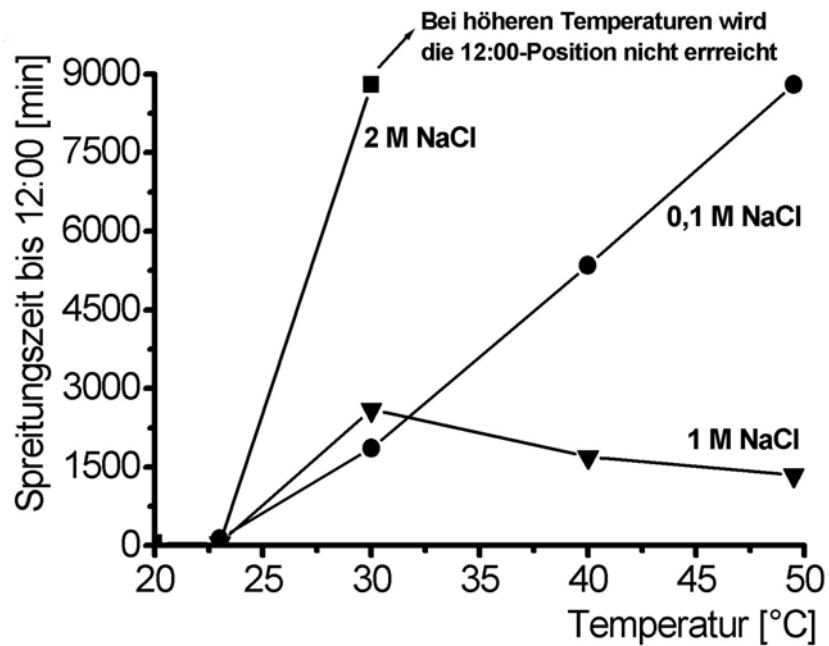


Abb. 36: Spreitungsgeschwindigkeit TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Salzkonzentration (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$)).

Ferner wurde untersucht, ob die Spreitungsbenetzung der Stahloberfläche auch bei hohen Salzkonzentrationen durch Erhöhung der Tensidkonzentration gewährleistet werden kann. Dazu wurde die Tensidkonzentration TEPOS auf 20 mmol l^{-1} erhöht. Es war festzustellen, dass bei dieser Tensidkonzentration eine Spreitungsbewegung der Filmfront bis zur 12-Uhr-Position erfolgt. Für die Praxis sollte ein molares Verhältnis TEPOS : NaCl von mindestens 1 : 100 eingehalten werden, um eine Spreitung bis zur 12-Uhr-Position über den gesamten betriebsrelevanten Temperaturbereich von 20 bis 50°C und bei Salzkonzentrationen von 0 bis 2 mol l^{-1} NaCl zu gewährleisten.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 aufgelistet und in Abbildung 37 grafisch dargestellt.

Grund für die Änderungen in der Spreitungsaktivität bei höheren Temperaturen ist die Änderung der Mizellbildung und Mizellenform bei höheren Temperaturen. Die Erhöhung der Salzkonzentration hatte einerseits einen Aussalzeffekt und andererseits eine Beeinflussung der Mizellbildung zur Folge.

Tab. 13: Spreitungsgeschwindigkeit von TEPOS in Abhängigkeit vom Verhältnis der Tensidkonzentration und der Salzkonzentration (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$)).

Konzentration FT 248 [$10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$] / Konzentration NaCl [$10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$]	Temperatur [°C]	20	23	30	40	50
10 / 1000	Spreitungszeit bis 12:00 [min]	-	50	2600	1700	1350
20 / 2000	Spreitungszeit bis 12:00 [min]	1085	1086	7100	116	4600

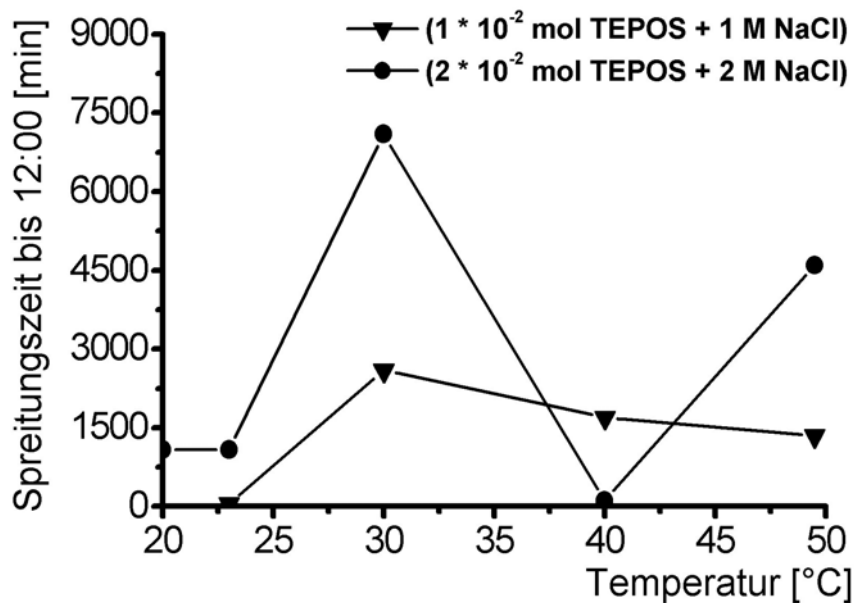


Abb. 37: Spreitungsgeschwindigkeit von TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Salzkonzentration (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$)).

3.3.1.4 Oberflächenspannungsmessungen zur Charakterisierung der Spreitungseigenschaften

Es stellte sich die Frage, ob die Spreitungsdaten mit der Oberflächenspannung der Lösung zu korrelieren waren. Die Ergebnisse der Oberflächenspannungen in Abhängigkeit vom Salzgehalt und der Temperatur sind in Tabelle 14 zusammengefasst und in Abbildung 38 dargestellt.

Tab. 14: Oberflächenspannung von 10 mmolarer TEPOS-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Salzkonzentration.

Temperatur [°C]	20	30	40
NaCl-Konzentration [mol l ⁻¹]	Oberflächenspannung σ [mN m ⁻¹]		
0,05	16,85	16,54	16,17
0,07	16,54	16,15	15,96
0,09	16,30	15,94	15,69
0,11	16,19	15,91	15,34
0,13	16,08	15,73	15,34
0,15	16,00	15,55	15,19
0,25	15,74	15,28	14,83
0,50	15,53	14,99	14,44
1,0	15,31	14,77	14,34
1,5	15,24	14,64	14,25
2,0	15,21	14,73	12,50
2,5	15,34	14,71	14,49
3,0	15,32	14,76	14,32
3,5	15,43	14,74	14,22
4,0	15,52	14,82	14,34
4,5	15,53	14,92	14,50
5,0	15,79	15,08	14,73
5,5	16,06	14,69	14,40

Es ergab sich, dass sich die Oberflächenspannung oberhalb einer NaCl-Konzentration von etwa 0,5 mol l⁻¹ nicht mehr signifikant geändert hat. Daher kann man nicht ohne weiteres von einer niedrigen Oberflächenspannung auf gute Spreitungseigenschaften zurückschließen.

Für die Beurteilung der Spreitungseigenschaften kann man also auf Spreitungsuntersuchungen nicht verzichten.

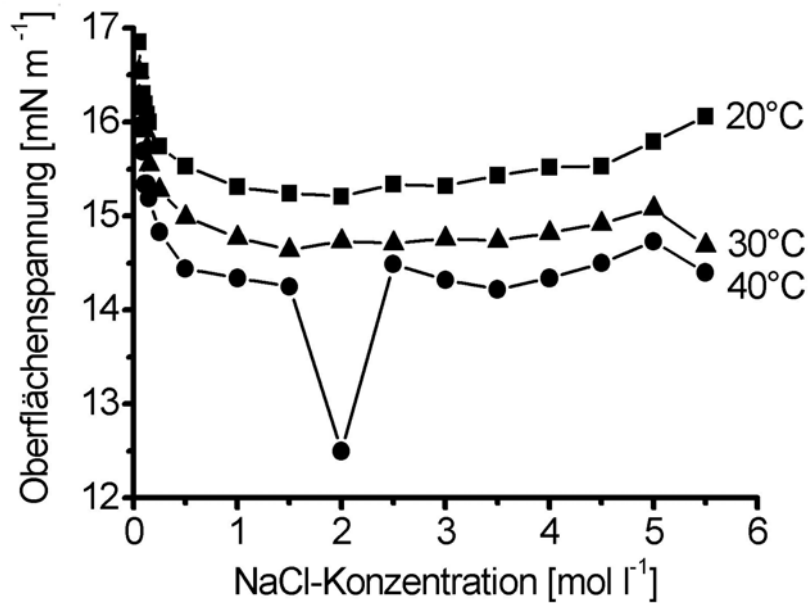


Abb. 38: Oberflächenspannung von 10 mmolarer TEPOS-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Salzkonzentration.

3.3.1.5 Spreitungsversuche auf deckschichtbehafteter Stahloberfläche

Es wurde weiterhin die Spreitung an deckschichtbehafteten Stahloberflächen untersucht. Hierzu wurden Stahlrohrabschnitte aus dem Werkstoff 38Mn6 nach dem im Abschnitt 3.2.4.2 beschriebenen Verfahren unter CO₂-Korrosionsbedingungen vorbehandelt. Bei den Vorbehandlungen wurde der Luftzusatz in den Versuchen variiert. Bei den ersten Vorbehandlungen wurde unter vollständigem Luftausschluss eine reine Eisencarbonatdeckschicht, bei den nächsten Proben in Gegenwart geringer Luftmengen eine Carbonat/Oxid-Mischdeckschicht und bei den letzten Proben in Anwesenheit eines größeren Luftanteils eine Carbonat/Oxid-Mischdeckschicht mit hohem Oxidanteil hergestellt. Der Oxidanteil wurde im folgenden stellvertretend für das Gemisch entstehender Oxide mit Fe_xO_y gekennzeichnet.

Diese vorbehandelten Proben wurden in die Messzelle eingesetzt und die Ringe auf 23°C temperiert. Als Solenflüssigkeit wurde eine Lösung von TEPOS (10⁻² mol l⁻¹) mit einem Zusatz von 1 mol l⁻¹ NaCl verwendet. Als Hydrophobierungsflüssigkeit wurde Thönse-Kondensat mit Zusatz von 2% PKW ($\overline{C_{35}}$) eingesetzt.

In Tabelle 15 sind die Spreitungszeiten für die verschiedenen vorbehandelten Proben aufgelistet. Als Referenz dient eine Probe ohne Deckschicht, die nach der Standardmethode (vgl. 3.2.2.2) vorbehandelt wurde.

Es zeigte sich (vgl. Abb. 39, Tab. 15), dass die Spreitung auch auf einer hydrophobierten deckschichtbehafteten Oberfläche problemlos abläuft. Die Spreitungszeiten wurden sogar noch erheblich verkürzt. Ein besonders schnelles Spreiten wurde auf den Deckschichten mit oxidischen Anteilen beobachtet.

Tab. 15: Spreitungszeiten [min] in Abhängigkeit von der Deckschichtbeschaffenheit (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); TEPOS (10^{-2} mol l⁻¹) + NaCl (1 mol l⁻¹); T = 23 °C).

Position	Deckschicht			
	Ohne	FeCO ₃	FeCO ₃ /Fe _x O _y	FeCO ₃ /Fe _x O _y (hohe Fe _x O _y - Anteile)
03:00	5	3	3	2
01:30	14	22	8	7
12:00	50	36	17	16

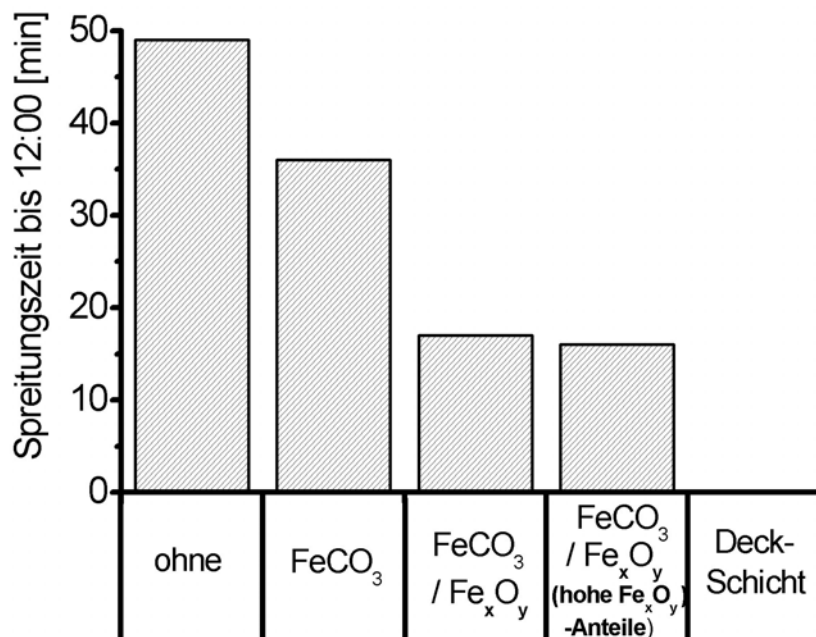


Abb. 39: Spreitungszeit bis zur 12-Uhr-Position in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit (Fe_xO_y steht für die in der Deckschicht enthaltenen Eisenoxide; Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); TEPOS (10^{-2} mol l⁻¹) + NaCl (1 mol l⁻¹); T = 23 °C).

Die Beschleunigung des Spreitens auf hydrophobierten deckschichtbehafteten Oberflächen ließ vermuten, dass auch auf nicht hydrophobierter Deckschicht ein Spreiten erfolgte. Für den Fall der deckschichtfreien Oberfläche war ja bereits festgestellt worden, dass ohne vorherige Hydrophobierung kein Spreiten möglich war (vgl. 3.3.1.1.1). Versuchsergebnisse an nicht hydrophobierten deckschichtbehafteten Oberflächen sind in Tabelle 16 Resultaten gegenübergestellt, welche an hydrophobierten Oberflächen erhalten wurden. Sie belegen, dass bei Anwesenheit von Deckschichten der Spreitungsvorgang auch auf nicht hydrophobierter Oberfläche abläuft. Bemerkungswert ist, dass im Falle der oxidhaltigen Carbonatschicht ein sehr schnelles Spreiten auch bei der niedrigen Konzentration an Spreitungstensid ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) erfolgt. In diesem Fall enthielt die Solenflüssigkeit keinen Salzzusatz.

Tab. 16: Spreitungszeiten [min] in Abhängigkeit von der Deckschichtbeschaffenheit und der Hydrophobierung (T = 23°C).

Position	Hydrophobierung:			
	Thönse-Kondensat + 2% PKW (C ₃₅)		Keine	
	Deckschicht		Deckschicht	
	FeCO ₃	FeCO ₃ /Fe _x O _y	FeCO ₃	FeCO ₃ /Fe _x O _y
03:00	3	3	2	1,5
01:30	22	8	7	6
12:00	36	17	22	12
Solenflüssigkeit:	TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) + 1M NaCl	TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) + 1M NaCl	TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) + 1M NaCl	TEPOS ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$)

3.3.1.6 Spreitungsversuche mit teilweise nicht-hydrophobierter Stahloberfläche

Im Folgenden wurde untersucht, ob eine Spreitungsfront wenigstens über eine kurze Strecke nicht hydrophobierter Stahloberfläche hinwegschreitet. Zu diesem Zweck wurde ein etwa 5mm breiter Streifen der Oberfläche in 9:00-Position des Probenrings durch Aufbringen einer selbstklebenden Polyethylenfolie während des Hydrophobierungsvorganges abgedeckt. Es ergab sich, dass eine Solenflüssigkeit mit

10 mmol l⁻¹ TEPOS und 1 mol l⁻¹ NaCl diesen nichthydrophobierten Streifen problemlos überwandert (vgl. Tab. 17).

In Abbildung 40 ist das Fortschreiten des Spreitungsvorgangs über den nicht-hydrophobierten Bereich fotografisch dargestellt. Die Spreitungsfront wurde zum besseren Erkennen schwarz gekennzeichnet. Der hydrophile nicht hydrophobierter Bereich ist in der Abbildung als heller Streifen erkennbar, welcher von zwei nachträglich eingezeichneten weißen Linien eingegrenzt wird.

Tab. 17: Spreitungsgeschwindigkeit einer Lösung von TEPOS (10⁻² mol l⁻¹) + NaCl (1 mol l⁻¹) (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW (C₃₅); zwei Bereiche des Stahlrohrabschnitts waren über eine Breite von 5 mm nicht hydrophobiert).

Position	Spreitungszeit [min]
Eintreten in hydrophilen Bereich	7
Durchbruch durch hydrophilen Bereich	13
3:00	15
1:30	24
12:00	35

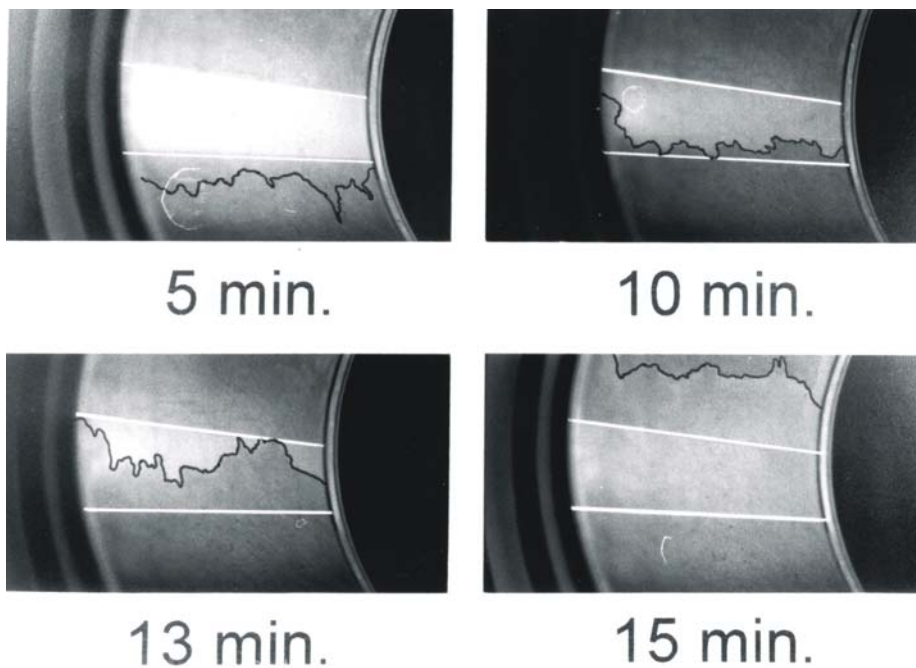


Abb. 40: Spreiten des Tensidsfilms durch einen schmalen nicht-hydrophobierten Teilbereich.

3.3.1.7 Spreitungstransport von Substanzen mit inhibierenden Eigenschaften

Für die TOL-Inhibierung war es nun wichtig festzustellen, ob ein spreitender Flüssigkeitsfilm aus der Solenlage Korrosionsinhibitor in die 12-Uhr-Position mitschleppt. Zu diesem Zweck wurde eine Messzelle in 12-Uhr-Position mit einer dünnen Glaskapillare ausgerüstet. Nach Standardvorbereitung wurde die Oberfläche mit Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$) hydrophobiert. Als Solenflüssigkeit wurde eine Lösung von TEPOS ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) und Octadecyltrimethylammoniumchlorid ($8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) eingesetzt. Während des Spreitungsversuchs war der untere Teil der Glaskanüle mit destilliertem Wasser gefüllt. Nach dem Erreichen der 12-Uhr-Position diffundierten die in dem Spreitungsfilm vorhandenen Substanzen in die Kanülenflüssigkeit. Diese Kanülenflüssigkeit wurde in regelmäßigen Abständen entnommen und analysiert.

Aus dem gesammelten Gemisch wurden Dünnschichtchromatogramme angefertigt. Mit Hilfe von Referenzsubstanzen war Methanol als geeignetes Laufmittel ermittelt worden /94/. Für die stationäre Phase wurden Kieselgel 60 Platten mit einer Schichtdicke 0,2 mm benutzt. Die Platten wurden zweimal abwechselnd vertikal und dann horizontal laufen gelassen (vertikal, horizontal, vertikal, horizontal) und anschließend mit einer ethanolische Lösung von Molybdänphosphorsäure eingefärbt (10 g Molybdänphosphorsäure in 1 l Ethanol).

Man konnte einen Fleck von Octadecyltrimethylammoniumchlorid erkennen (RF-Wert = 0,01). Alle anderen Substanzen hatten einen RF-Wert von 1.

Es konnte so der Nachweis erbracht werden, dass Fremdsubstanzen, die selber keine Spreitungsaktivität aufweisen, bis in die 12-Uhr-Position transportiert werden können. Der Versuch wurde mit einer Messoberfläche wiederholt, auf der wiederum Teilbereiche nicht hydrophobiert waren (vgl. 3.3.1.6). Die im Spreitungsversuch in der Glaskanüle gesammelte Flüssigkeit wurde abschließend wieder mittels Dünnschichtchromatografie analysiert. Auch bei diesem Spreitungsversuch mit nicht hydrophobierten Oberflächenbereichen konnte Octadecyltrimethylammoniumchlorid in 12-Uhr-Position nachgewiesen werden.

Abbildung 41 zeigt die entwickelten DC-Platten des letzten Versuchs. Auf der rechten Platte ist das Flüssigkeitsgemisch aus der Messzelle dargestellt, auf der linken Platte sieht man die Referenzplatte mit Octadecyltrimethylammoniumchlorid. Der

Octadecyltrimethylammoniumchloridfleck wurde zur besseren Erkennbarkeit mit einem Pfeil markiert. Alle andere Substanzen haben einen RF-Wert = 1.

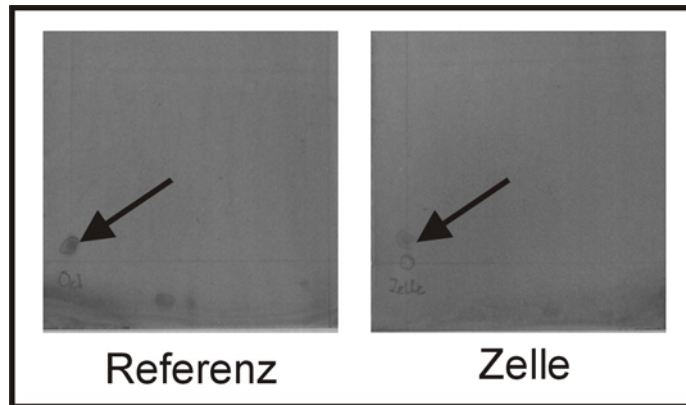


Abb. 41: Dünnschichtchromatogramme der 12-Uhr-Flüssigkeit aus der Messzelle mit teilweise nicht hydrophobierter Stahloberfläche (rechts) und Referenzsubstanz (Octadecyltrimethylammoniumchlorid) (links)

Es wurde somit nachgewiesen, dass mit dem Spreitungsfilm eine zugegebene Substanz, auch bei teilweise nicht hydrophobierter blanker Stahloberfläche, bis in die 12-Uhr-Position transportiert werden kann. Die Herausforderung, ein optimales System für die TOL-Inhibition eines Korrosionssystems zu entwickeln, wurde in weiteren Versuchen, welche in nachfolgenden Kapitel beschrieben werden, bearbeitet.

3.3.1.8 Spreitung bei größerem Rohrdurchmesser

Mit einer Solenlösung von 10 mmol l^{-1} Spreitungstensid TEPOS in VE-Wasser und einem Zusatz von $0,1 \text{ M}$ bzw. 1 M NaCl konnte gezeigt werden, dass eine 12-Uhr-Spreitung auch in Rohren mit 152 mm Durchmesser abläuft. Der Fortgang der Spreitungsbewegung in der Messzelle ist in der Tabelle 18 beschrieben.

Vergleicht man die Spreitungsgeschwindigkeiten in der großen Messzelle mit den Ergebnisse aus der kleinen Messzelle /92/, so ist festzustellen, dass die Verhältnisse der für den Spreitungsvorgang benötigten Zeiten ungefähr vergleichbar sind (Abb. 42).

Tab. 18: Spreitungsgeschwindigkeit im Rohrabschnitt mit 152mm Durchmesser bei Salzzusatz (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); TEPOS (10^{-2} mol l⁻¹) + NaCl; T = R.T.).

Salzzusatz: 0,1 M NaCl		Salzzusatz: 1 M NaCl	
Zeit [min]	Position	Zeit [min]	Position
30	03:20	30	03:10
60	02:50	90	03:00
120	02:14	120	02:30
180	02:10	180	02:16
240	02:04	210	02:12
330	01:50	1145	01:14
380	01:40	1345	01:08
1104	01:16	1602	01:00
1421	12:46	2857	12:20
1610	12:46	2973	12:18
4500	12:00	3035	12:16
11100	Ganze Ringoberfläche benetzt	6589	Ganze Ringoberfläche benetzt

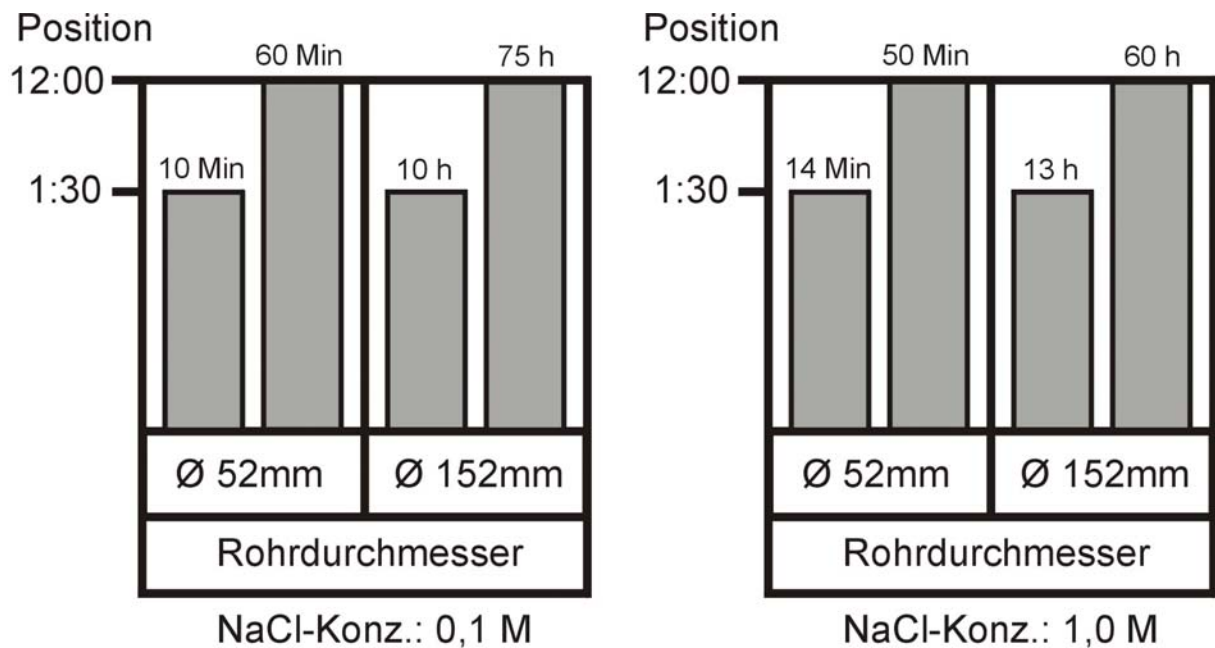


Abb. 42: Vergleich der Spreitungsgeschwindigkeiten in der großen und der kleinen Messzelle (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); TEPOS (10^{-2} mol l⁻¹) + NaCl; T = R.T.).

Es wurde hiermit nachgewiesen, dass das Spreitungsprinzip auch für größere Rohrdurchmesser genutzt werden kann und dass die kleine Messzelle eine Versuchsanordnung darstellt, die eine Extrapolation auf die Spreitung in größeren Rohrquerschnitten zulässt.

3.3.1.9 Spreitungseigenschaften anderer Spreitungstenside

3.3.1.9.1 Fluortensid NIFT A

Weitere fluorhaltige Tenside wurden zur Systemoptimierung der Spreitungsinhibition untersucht. Ein Ziel war es, kostengünstige Spreitungstenside mit möglichst geringer Wirkungskonzentration zu finden. Als erstes wurde das Fluortensid NIFT A nach Standardmethode bei Normaldruck untersucht (vgl. 3.2.1.2). Hierbei handelt es sich um ein nichtionisches Perfluoroktanoethoxylat (vgl. Anhang A).

Die Hydrophobierung der Stahlrohroberfläche der Messzelle wurde bei diesen Versuchen mit Kondensat-GBW1 (Zusammensetzung vgl. Tab. 3, S. 61) + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$) durchgeführt.

In dieser Versuchsreihe wurde die Spreitung praxisnah auch mit 2-phasiger Solenflüssigkeit durchgeführt. Bei diesem Versuch wurden auch 1000 vppm des Korrosionsinhibitors D eingesetzt. Wegen des besseren Phasenverhaltens wurde die wässrige Solenflüssigkeit mit einer dünnen Schicht (ca. 4 mm) des natürlichen Erdgaskondensats GBW1 überschichtet. Die Ergebnisse der Experimente sind in Tabelle 19 aufgelistet und in Abbildung 43 grafisch dargestellt.

Man erkennt, dass die Spreitung bis zur 12-Uhr-Position bei einphasiger Solenflüssigkeit stets ca. 10 Stunden benötigt. Bei 2-phasiger Solenflüssigkeit wurde die 12-Uhr-Position bereits nach 120 Minuten erreicht. Die KW-Phase scheint somit eine Beschleunigung der Spreitungsbewegung zu verursachen. Während des Spreitungsvorgangs wurde Blasenbildung durch Verdampfen leichtersiedender PKW beobachtet. Ob dies für die Beschleunigung der Spreitungsbewegung mitverantwortlich ist, konnte nicht geklärt werden.

Tab. 19: Spreitungsgeschwindigkeit in Anwesenheit von NIFT A. Einfluss der Tensid- und der Salzkonzentration (Hydrophobierung: Kondensat-GBW1 + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$)).

Solenmedium	Tensid-Konzentration [g l ⁻¹]	Spreitungszeit bis 3:00- Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30- Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00- Position [min]
VE-Wasser	0,3	70	320	580
VE-Wasser	0,6	80	300	560
NaCl-Lösung 0,1 mol l ⁻¹	0,3	75	290	600
NaCl-Lösung 0,1 mol l ⁻¹	0,6	150	350	700
NaCl-Lösung 0,1 mol l ⁻¹ + 1000 vppm Inhibitor D ^{a)} + 10% PKW GBW1	0,3	30	50	120

^{a)} (vgl. Anhang A)

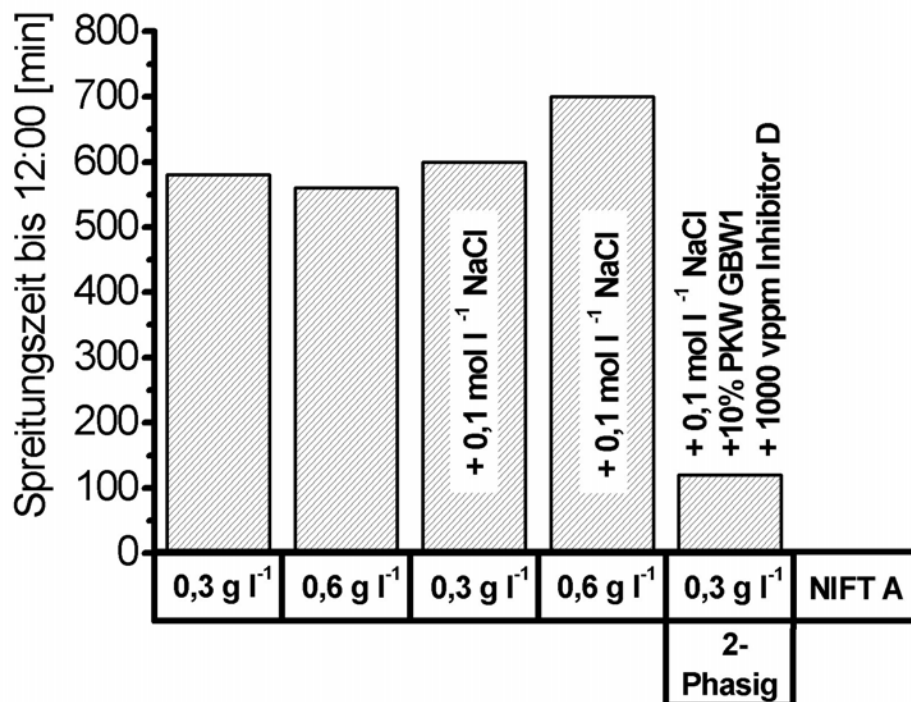


Abb. 43: Spreitungsgeschwindigkeit von NIFT A in Abhängigkeit von der Tensid- und Salzkonzentration (Hydrophobierung: Kondensat-GBW1 + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$)).

Es zeigte sich, dass das Fluortensid NIFT A bereits bei geringen Konzentrationen gegenüber der Anwesenheit von Salzen unempfindlich war. Die Spreitung wurde durch KW-Anwesenheit in der Sole beschleunigt. Gegenüber dem Produkt TEPOS sind in der Praxis Kosteneinsparungen beim Tensideinsatz von mehr als 90 % möglich.

3.3.1.9.2 Fluortensid NIFT B

In Anlehnung an die Versuchen mit Fluortensid NIFT A wurden die Spreitungseigenschaften des Tensids NIFT B untersucht. Entsprechend der Herstellerangaben sollte das NIFT B gleiche Eigenschaften wie das NIFT A aufweisen (vgl. Anhang A).

Bei gleichen Versuchsbedingungen wurde jedoch festgestellt, dass das Fluortensid NIFT B weder in VE-Wasser, noch in 0,1 M NaCl-Lösung und auch nicht bei einer Konzentration von 2 g l^{-1} bis in die 12-Uhr-Position spreitet. Das Tensid NIFT B ist also keine gangbare Alternative zu Tensid NIFT A. Die Ergebnisse der Spreitungsuntersuchungen sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tab. 20: Spreitungsgeschwindigkeit in Anwesenheit NIFT B. Einfluss von der Tensid- und der Salzkonzentration (Hydrophobierung: Kondensat-GBW1 + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$)).

Solenmedium	Tensid-Konzentration [g l ⁻¹]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
VE-Wasser	0,6	Maximale Spreitungsposition 8-Uhr nach 24 Stunden erreicht
NaCl-Lösung 0,1 mol l ⁻¹	0,6	Maximale Spreitungsposition 8-Uhr nach 24 Stunden erreicht
NaCl-Lösung 0,1 mol l ⁻¹	2	Maximale Spreitungsposition 8-Uhr nach 24 Stunden erreicht
NaCl-Lösung 0,1 mol l ⁻¹ + 1000 vppm Inhibitor D + 10% PKW GBW1	0,6	Keine Spreitungsbewegung beobachtbar

von $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ eine relativ schnelle Spreitung bis in 12-Uhr-Position, unabhängig vom Hydrophobierungszustand der Metalloberfläche. Unter diesen Bedingungen besitzt das Lactobionoleylamid die besseren Spreitungseigenschaften.

Tab. 21: Spreitungsgeschwindigkeit in Anwesenheit von Kaliumlactobionat. Einfluss von der Tensidkonzentration, Salzkonzentration und Hydrophobierung.

Solen-medium	Tensid Konz. [mol l ⁻¹]	Hydrophobierung	Spreitungszeit bis 3:00-Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30-Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
VE-Wasser	10^{-3}	Kondensat GBW1 + 2% PKW	keine Spreitung beobachtbar		
VE-Wasser	10^{-3}	-	keine Spreitung beobachtbar		
NaCl 0,1 mol l ⁻¹	10^{-3}	Kondensat GBW1 + 2% PKW	100	183	400
NaCl 0,1 mol l ⁻¹	10^{-3}	-	50	81	184
VE-Wasser	10^{-2}	Kondensat GBW1 + 2% PKW	150	231	418
VE-Wasser	10^{-2}	-	119	230	500
NaCl 0,1 mol l ⁻¹	10^{-2}	Kondensat GBW1 + 2% PKW	83	173	340
NaCl 0,1 mol l ⁻¹	10^{-2}	-	80	187	337

Insgesamt wurde allerdings festgestellt, dass der Spreitungsfilm auf der Oberfläche sehr dünn war. Inwieweit dies für den Mittransport von Korrosionsinhibitoren negative Auswirkungen hat, bedarf noch weitere Untersuchungen.

Tab. 22: Spreitungsgeschwindigkeit in Anwesenheit von Lactobionoleylamid. Einfluss von der Tensidkonzentration, Salzkonzentration und Hydrophobierung.

Solen-medium	Tensid Konz. [mol l ⁻¹]	Hydrophobierung	Spreitungszeit bis 3:00-Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30-Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
VE-Wasser	10 ⁻³	Kondensat GBW1 + 2% PKW	keine Spreitung beobachtbar		
VE-Wasser	10 ⁻³	-	keine Spreitung beobachtbar		
NaCl 0,1 mol l ⁻¹	10 ⁻³	Kondensat GBW1 + 2% PKW	24	56	187
NaCl 0,1 mol l ⁻¹	10 ⁻³	-	9	52	88
VE-Wasser	10 ⁻²	Kondensat GBW1 + 2% PKW	150	233	340
VE-Wasser	10 ⁻²	-	174	nicht gemessen	1200
NaCl 0,1 mol l ⁻¹	10 ⁻²	Kondensat GBW1 + 2% PKW	58	168	336
NaCl 0,1 mol l ⁻¹	10 ⁻²	-	120	199	400

In diesem Zusammenhang wäre in weitere Arbeiten zu prüfen, ob durch den Einsatz von Spreitungsbeschleunigern (z.B. mittelmolekulare Alkohole) die Filmdicke und damit das Inhibitortragevermögen begünstigt werden kann. Lactobionsäurederivate bieten im Hinblick auf die Substituierung von fluorhaltigen Spreitungsmitteln vielversprechende Perspektiven.

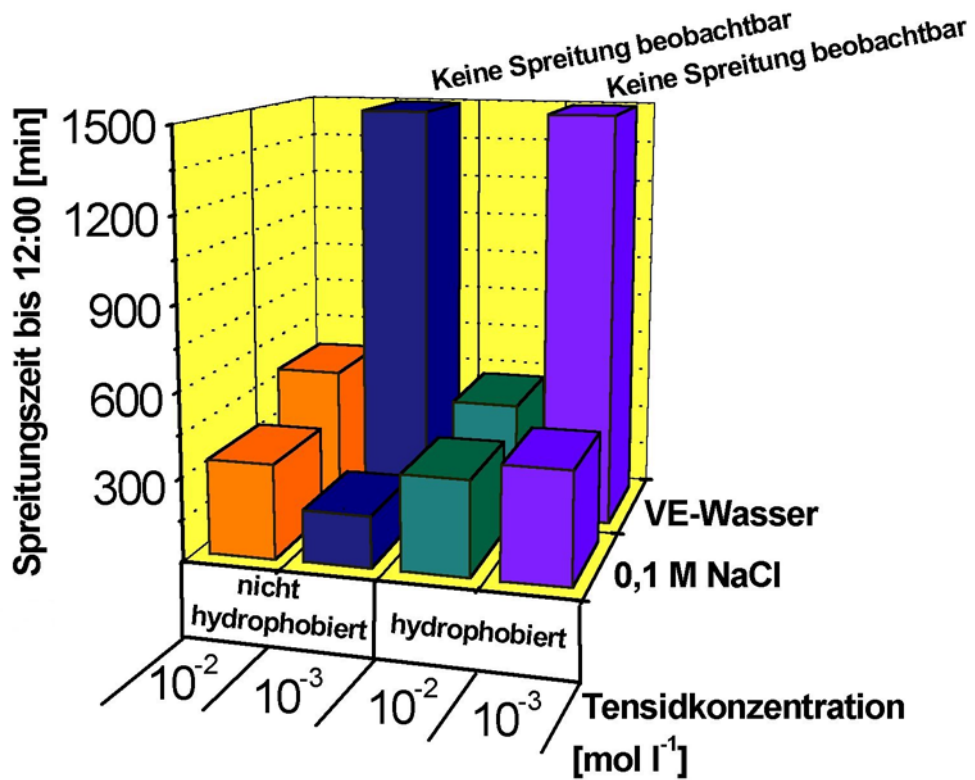


Abb. 45: Spreitungszeiten bis zur 12-Uhr-Position für Kaliumlactobionat (Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

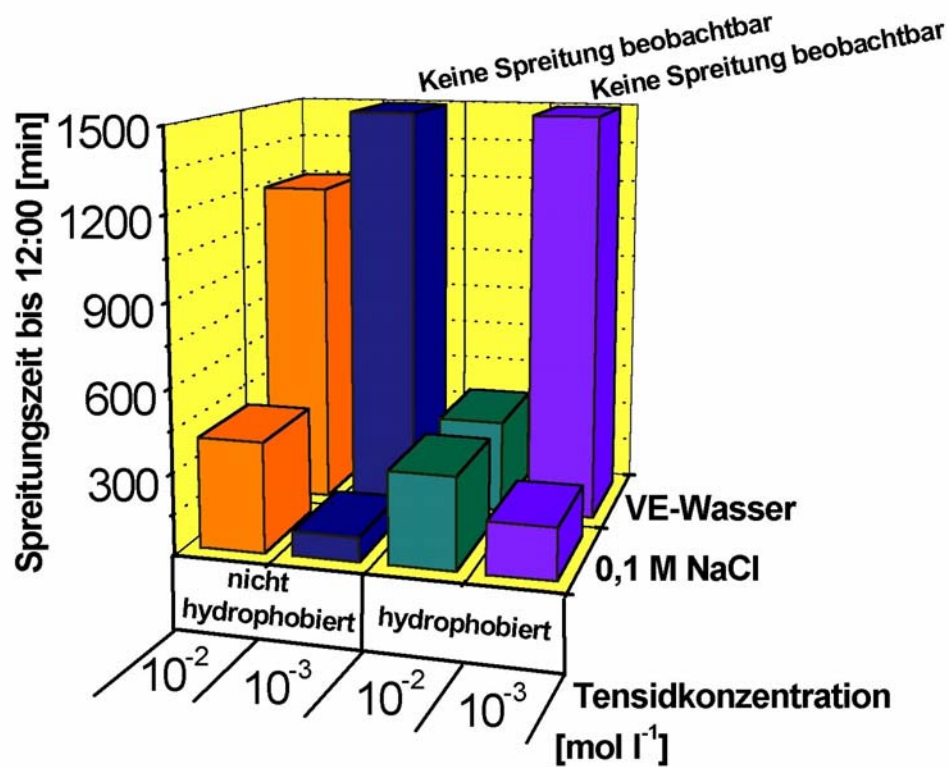


Abb. 46: Spreitungszeiten bis zur 12-Uhr-Position für Lactobionoleylamid (Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

3.3.1.9.4 Dicarbonsäuren

Bei der Suche nach fluorfreien Spreitungssubstanzen wurden auch die Spreitungseigenschaften von Dicarbonsäuren untersucht. Wegen ihrer amphipathischen Struktur, haben die Dicarbonsäuren Ähnlichkeit mit klassischen Tensiden. Ferner zeichnen sich die Stoffe aus dieser Substanzklasse durch leichte Verfügbarkeit aus.

Die Spreitungsuntersuchungen wurden nach der Standardmethode und die Hydrophobierung mit einem Gemisch von 2% Paraffinöl ($\overline{C_{35}}$) in Thönse-Kondensat durchgeführt (vgl. 3.2.1.2).

Bei den aromatischen Dicarbonsäuren Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, sowie bei den aliphatischen C_8 - C_{16} -Dicarbonsäuren, wurde wegen der geringen Wasserlöslichkeit keine Spreitungsaktivität beobachtet.

Die kurzkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren (bis C_6) waren sowohl in Wasser als auch in 0,1 M NaCl-Lösung gut löslich. Die Ergebnisse der Versuche mit aliphatischen Dicarbonsäuren sind in Tabelle 23 und Abbildung 47 zusammengefasst.

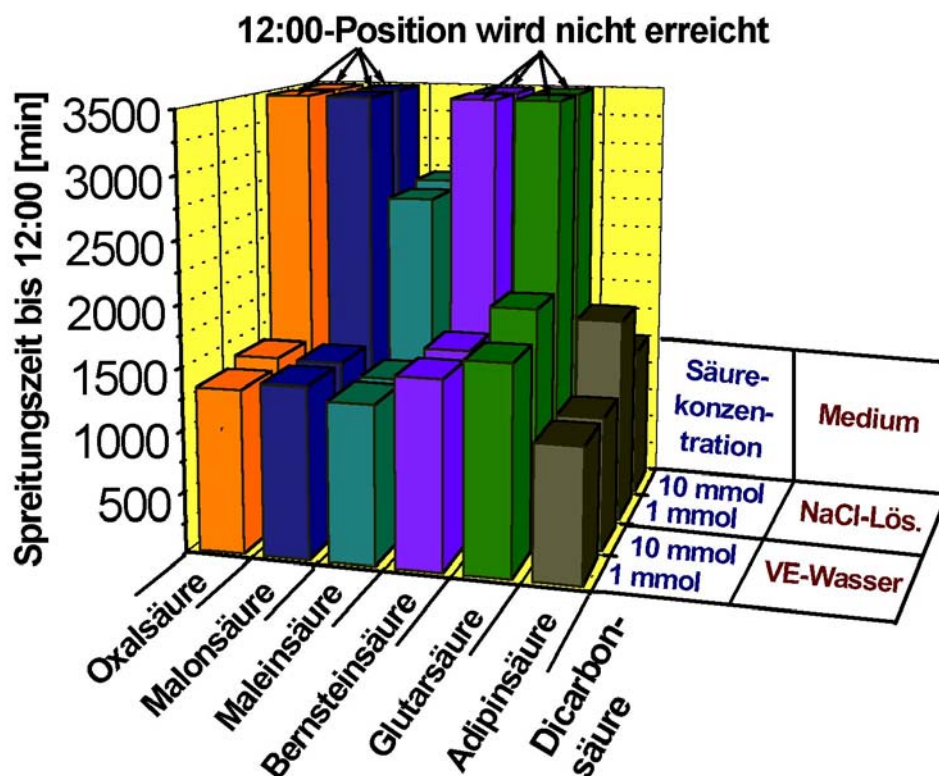


Abb. 47: Spreitungszeiten in Anwesenheit von kurzkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren. Einfluss von dem Salzgehalt und der Tensidkonzentration (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Tab. 23: Spreitungszeiten in Anwesenheit von kurzkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren. Einfluss von Salzgehalt und Säurekonzentration (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); T = 21 °C)

NaCl-Konzentration [mol l ⁻¹]	Dicarbon-säure (Kettenlänge)	Säure-Konz. [mol l ⁻¹]	Spreitungszeit bis 3:00- Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30- Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00- Position [min]	
0	Oxal-säure (C=2)	10 ⁻³	320	1092	1325	
		10 ⁻²	366	1050	1396	
0,1		10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar			
		10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar			
0		Malon-säure (C=3)	10 ⁻³	673	1253	1388
			10 ⁻²	672	1252	1387
0,1			10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar		
			10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar		
0	Bernstein-säure (C=4)		10 ⁻³	455	1419	1515
			10 ⁻²	641	1477	1557
0,1			10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar		
			10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar		
0		Malein-säure (C=4)	10 ⁻³	178	750	1286
			10 ⁻²	231	758	1285
0,1			10 ⁻³	854	1284	2640
			10 ⁻²	1181	1950	2699
0	Glutar-säure (C=5)		10 ⁻³	606	1361	1677
			10 ⁻²	581	1652	1920
0,1			10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar		
			10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar		
0		Adipin-säure (C=6)	10 ⁻³	238	323	1083
			10 ⁻²	113	276	1081
0,1			10 ⁻³	1150	1474	1692
			10 ⁻²	391	856	1260

Die Lösungen von kurzkettigen Dicarbonsäuren in VE-Wasser spreiteten alle bis in die 12-Uhr-Position. Die Spreitungszeiten sind vergleichbar und liegen alle bei etwa 12 Stunden (vgl. Abb. 47). Die Konzentration der Dicarbonsäure zeigte keinen signifikanten Einfluss. Die Maleinsäure (C₄) und Adipinsäure (C₆) zeigten das beste Spreitungsverhalten der Dicarbonsäuren und waren gleichzeitig die einzigen, die in Gegenwart von Salz (NaCl, 0,1 mol l⁻¹) noch Spreitungsaktiv waren.

Es zeigte sich, dass Lösungen kurzkettiger aliphatischer Dicarbonsäuren (< C₆) auch auf nicht hydrophobierter blanker Stahloberfläche spreiten können. Die Anwesenheit von Salz wirkt jedoch negativ. Bei der visuellen Überwachung der Spreitungsbewegung wurde jedoch festgestellt, dass die Spreitungsfront wegen einer sehr geringen Filmdicke nur schwierig zu erkennen war. Außerdem resultierte aus dem sauren Charakter der untersuchten Substanzen ein korrosiver Angriff auf die blanke Stahloberfläche. Die Resultate sind in Tabelle 24 und Abbildung 48 zusammengefasst.

Tab. 24: Spreitungszeiten bei Anwesenheit von kurzkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren. Einfluss von dem Salzgehalt und der Säurekonzentration (Hydrophobierung: keine; T = 22 °C).

NaCl-Konzentration [mol l ⁻¹]	Dicarbon-säure (Kettenlänge)	Säure-Konz. [mol l ⁻¹]	Spreitungszeit bis 3:00- Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30- Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00- Position [min]	
0	Oxal-säure (C=2)	10 ⁻³	154	1226	>5000	
		10 ⁻²	70	4240	>5000	
0,1		10 ⁻³	Spreitung bis max. 4:00-Position			
		10 ⁻²	Spreitung bis max. 4:00-Position			
0		Malon-säure (C=3)	10 ⁻³	664	1072	1479
			10 ⁻²	269	663	1078
0,1			10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar		
			10 ⁻²	1056	1450	1663
0	Bernstein-säure (C=4)	10 ⁻³	Spreitung bis max. 2:30-Position			
		10 ⁻²	Spreitung bis max. 1:30-Position			
0,1		10 ⁻³	110	589	1523	
		10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar			
0	Glutar-säure (C=5)	10 ⁻³	606	1361	1677	
		10 ⁻²	581	1652	1920	
0,1		10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar			
		10 ⁻²	Spreitung bis max. 2:00-Position			
0	Adipin-säure (C=6)	10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar			
		10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar			
0,1		10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar			
		10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar			

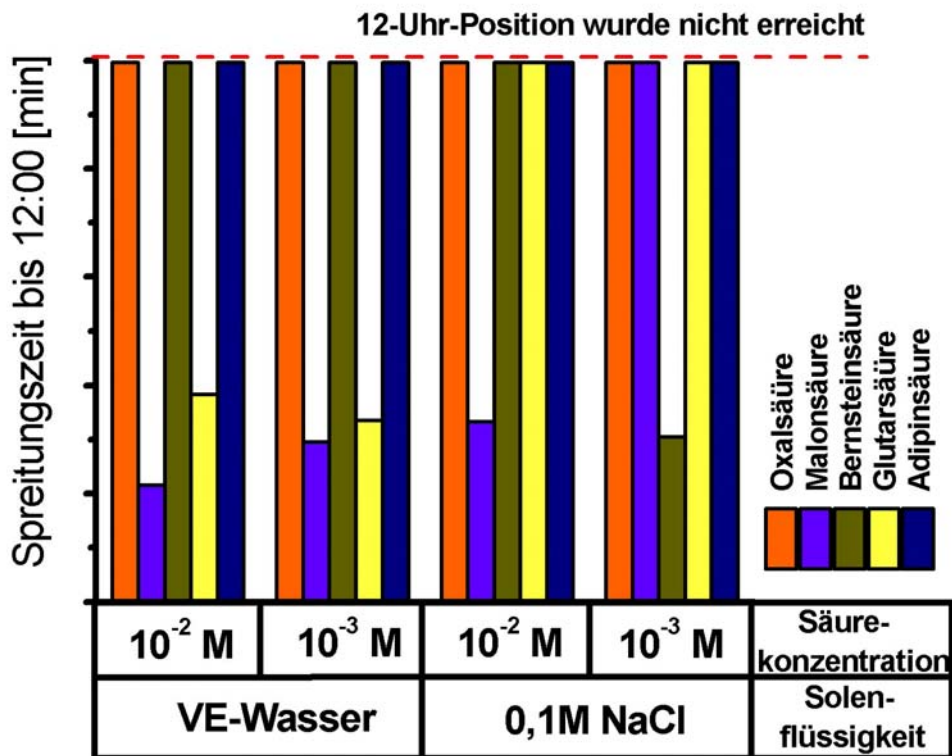


Abb. 48: Spreitungszeiten von kurzkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren in Abhängigkeit von dem Salzgehalt und der Tensidkonzentration (Hydrophobierung: keine; T = 22 °C).

3.3.1.9.5 Aliphatische Dicarbonsäuren mit n-Butanol-Zusatz

Ein Teil der Energie, die zur Bildung neuer Grenzflächen benötigt wird, bestimmt sich durch den Spreitungsdruck (vgl. 2.6). Obwohl bis jetzt keine direkte Korrelation zwischen Oberflächenspannung und Spreitungstendenz festgestellt werden konnte, besitzen Lösungen, welche eine Spreitung bis zur 12-Uhr-Position ermöglichen, eine geringe Oberflächenspannung. Im allgemeinen lagen die Werte der Oberflächenspannungen der Dicarbonsäurelösungen sehr hoch (vgl. Tab. 25) /90/. Aus der Literatur ist bekannt, dass Zusätze kurzkettiger Alkohole, wie z.B. n-Butanol, die Oberflächenspannung von Tensidlösungen verringern /95/. Daher wurde der Einfluss von n-Butanol-Zusätzen auf die Oberflächenspannung von aliphatischen Dicarbonsäuren auf hydrophobierter Stahloberfläche untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 aufgelistet und in Abbildung 49 graphisch dargestellt /90/. Sie zeigen, dass Butanol-Zusatz in der Tat die Oberflächenspannung von Dicarbonsäurelösungen erheblich erniedrigten.

Tab. 25: Oberflächenspannungen von aliphatischen Dicarbonsäuren in Abhängigkeit von n-Butanol-Zusatz (10%-Vol.), Salzgehalt und Säurekonzentration (T = 21 °C).

NaCl-Konz. [mol l ⁻¹]	Dicarbon-säure (Kettenlänge)	Säure-konz. [mol l ⁻¹]	Oberflächenspannung σ ohne Zusatz [mN m ⁻¹]	Oberflächenspannung σ nach Zusatz von 10% Vol. n-Butanol [mN m ⁻¹]	
0	Glutar-säure (C=5)	10 ⁻³	71,23	26,23	
		10 ⁻²	64,17	25,80	
0,1		10 ⁻³	56,87	26,33	
		10 ⁻²	70,60	25,67	
0		Adipin-säure (C=6)	10 ⁻³	64,35	25,17
			10 ⁻²	67,50	26,60
0,1			10 ⁻³	60,20	26,13
			10 ⁻²	68,60	26,27
0	Dodecan-disäure (C=12)	10 ⁻³	61,98	24,90	
		10 ⁻²	66,80	25,90	
0,1		10 ⁻³	63,37	26,63	
		10 ⁻²	67,70	26,13	

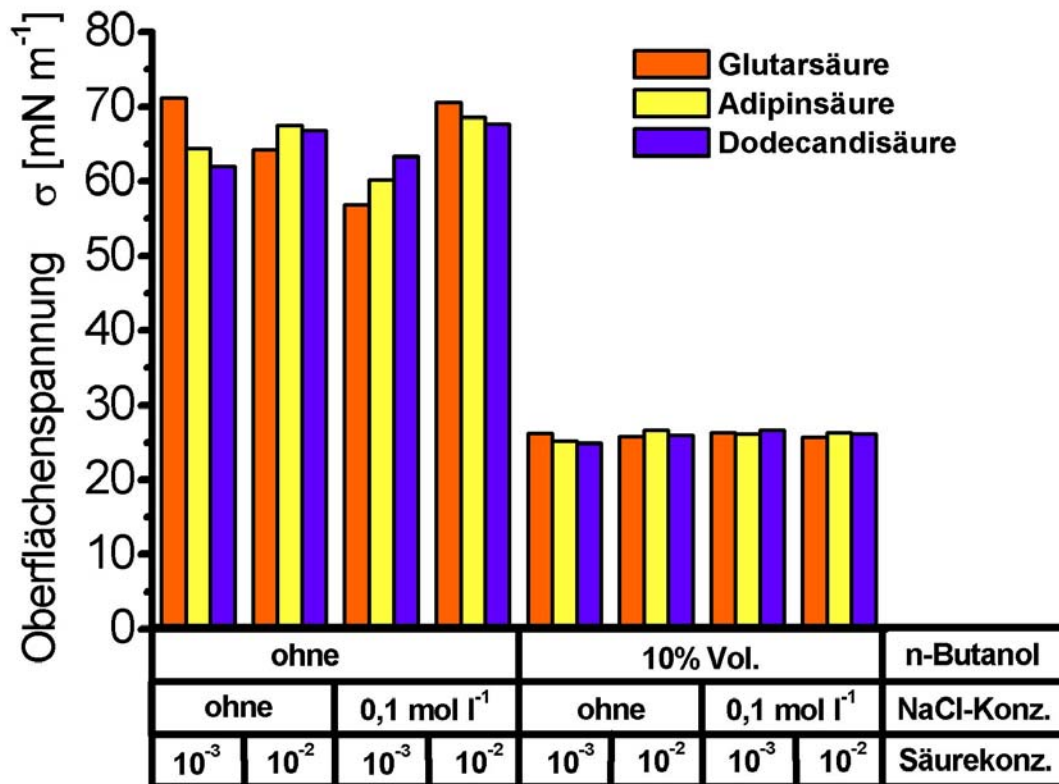


Abb. 49: Oberflächenspannung von kurzkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren in Abhängigkeit von Salzgehalt und Säurekonzentration (T = 21 °C).

Daher wurde die Spreitungszeit bis zur 12-Uhr-Position in Abhängigkeit von der n-Butanol-Zugabe ermittelt. Dazu wurden drei Substanzen aus der Stoffklasse der Dicarbonsäuren ausgesucht, die ohne Zusatz der Hilfssubstanz n-Butanol kurze Spreitungszeiten erzielten, oder alleine gar keine Spreitungsaktivität aufwiesen (vgl. 3.3.1.9.4). Die entsprechenden Dicarbonsäuren wurden in n-Butanol gelöst und anschließend mit destilliertem Wasser oder Salzlösung (NaCl-Lösung; $0,1 \text{ mol l}^{-1}$) auf die erforderliche Konzentration verdünnt.

Vorab wurde die Spreitungsaktivität von reinem n-Butanol bestimmt. Man konnte beobachten, dass n-Butanol die Strecke des Rohrabschnittes bis zur 12-Uhr-Position nach etwa 4 Stunden durchwandert hatte (Hydrophobierung: Kondensat GBW1 + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Die in Anwesenheit von 10 Vol% n-Butanol gemessenen Spreitungszeiten bis zur 12-Uhr-Position wurden in Tabelle 26 zusammengefasst. In Abbildung 50 wurden die Spreitungszeiten zur besseren Vergleichbarkeit bis zur 1:30-Position dargestellt. Man erkennt, dass n-Butanol-Zusatz die Spreitungsbewegung bei Glutarsäure signifikant beschleunigt und bei Dodecandisäure überhaupt erst ermöglichte.

Tab. 26: Spreitungszeiten von aliphatischen Dicarbonsäuren mit n-Butanol-Zusatz (10%-Vol.). Einfluss vom Salzgehalt und Säurekonzentration (Hydrophobierung: Kondensat-GBW1 + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); $T = 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

NaCl-Konzentration [mol l^{-1}]	Dicarbon-säure (Kettenlänge)	Säure-konz. [mol l^{-1}]	Spreitungszeit bis 3:00- Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30- Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00- Position [min]	
0	Glutar-säure (C=5)	10^{-3}	107	181	1217	
		10^{-2}	61	350	1216	
0,1		10^{-3}	30	352	1215	
		10^{-2}	256	654	1214	
0		Adipin-säure (C=6)	10^{-3}	325	845	1505
			10^{-2}	234	789	1420
0,1			10^{-3}	190	564	1220
			10^{-2}	1418	4025	7158
0	Dodecan-disäure (C=12)		10^{-3}	109	1755	4215
			10^{-2}	1304	2145	4215
0,1			10^{-3}	1540	2654	4215
			10^{-2}	1654	2914	4215

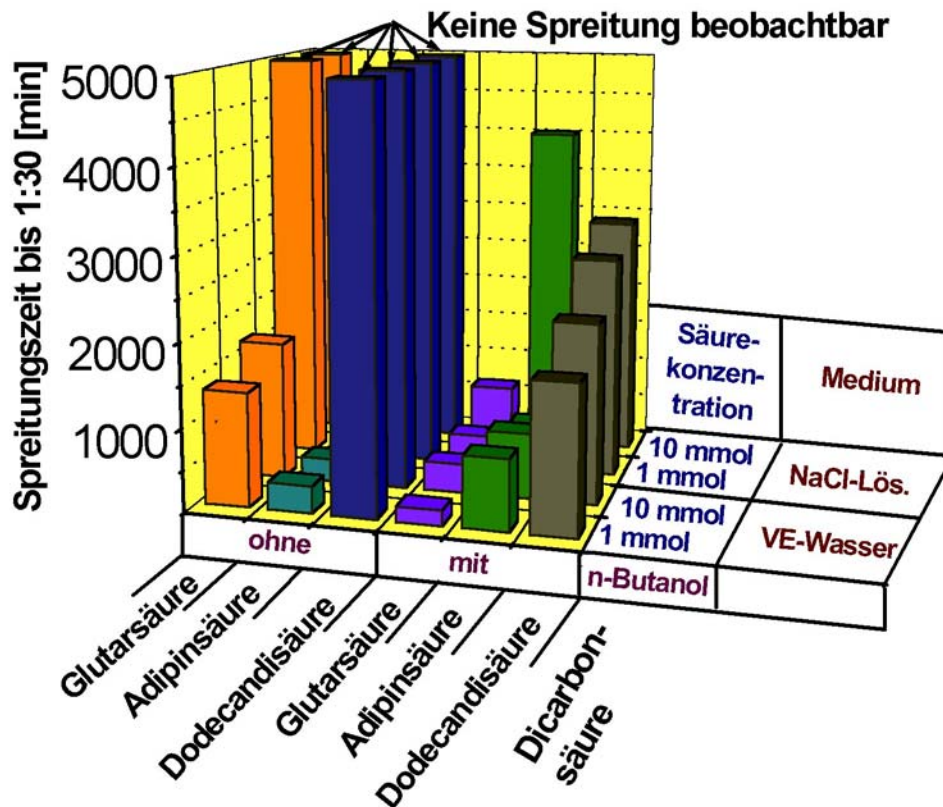


Abb. 50: Spreitungszeiten von aliphatischen Dicarbonsäuren in Abhängigkeit von dem n-Butanolzusatz, Salzgehalt und Tensidkonzentration (Hydrophobierung: Kondensat GBW1 + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); $T = 21\text{ °C}$).

Im Falle der Adipinsäure verursachte der n-Butanol-Zusatz längere Spreitungszeiten. Grund hierfür ist eine Entmischung.

Auch für das Spreiten auf nicht hydrophobierter Stahloberfläche wurde durch n-Butanol-Zusatz ein positiver Effekt erzielt. Bei entsprechenden Experimenten wurden Lösungen der Adipinsäure und der Dodecandisäure 10 Vol.% n-Butanol zugesetzt und das Spreiten nach der Standardmethode in einer Messzelle mit blanker AF22-Stahloberfläche beobachtet. Aus Tabelle 27 und Abbildung 51 erkennt man, dass auch auf nicht hydrophobierter Stahloberfläche mit Hilfe von n-Butanol als Hilfssubstanz eine Spreitung gewährleistet werden kann. Tabelle 27 zeigt, dass die 12-Uhr-Position sowohl bei einer Dicarbonsäurekonzentration von 10^{-3} als auch $10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$ erreicht wird. Bei Anwesenheit von 100 mmol l^{-1} NaCl in der Lösung wird für beide Säurekonzentrationen die gesamte Stahlinnenoberfläche der Messzelle benetzt.

Tab. 27: Spreitungszeiten von aliphatischen Dicarbonsäuren in Anwesenheit von n-Butanol-Zusatz (10%-Vol.). Einfluss von Salzgehalt und Säurekonzentration (Hydrophobierung: Keine; T = 22 °C).

NaCl-Konzentration [mol l ⁻¹]	Dicarbon-säure (Kettenlänge)	Säure-konz. [mol l ⁻¹]	Spreitungszeit bis 3:00- Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30- Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00- Position [min]
0	Glutar-säure (C=5)	10 ⁻³	1590	2145	2668
		10 ⁻²	1212	1561	2667
0,1		10 ⁻³	1540	2880	4003
		10 ⁻²	1154	3157	>6987
0	Dodecan-disäure (C=12)	10 ⁻³	1752	2865	4211
		10 ⁻²	1245	2420	4211
0,1		10 ⁻³	155	632	1211
		10 ⁻²	120	564	1211

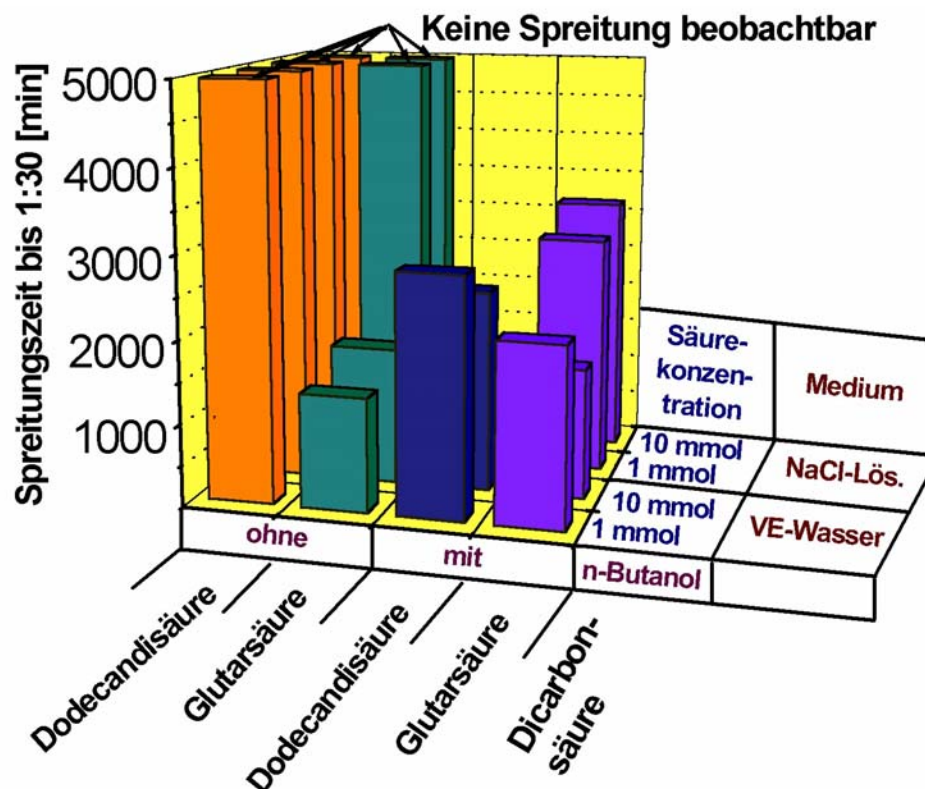


Abb. 51: Spreitungszeiten von aliphatischen Dicarbonsäuren in Abhängigkeit von dem n-Butanolzusatz, Salzgehalt und Tensidkonzentration (Hydrophobierung: keine; T = 22 °C).

3.3.1.9.6 Laurinsäure

Nach der Betrachtung der aromatischen und aliphatischen (gesättigten und ungesättigten) Dicarbonsäuren wurde nun das Spreitverhalten der langkettigen Monocarbonsäure Laurinsäure untersucht. Die Laurinsäure zeigte in den Konzentrationen $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ und $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ keine Spreitungsaktivität auf hydrophobierter blanker Stahloberfläche (Hydrophobierung: Kondensat GBW1 + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$). Wie bei den Dicarbonsäuren wurde nun die Spreitungsaktivierung mit Hilfe von Alkoholen untersucht (vgl. 3.3.1.9.5).

Laurinsäure wurde in n-Butanol bzw. i-Butanol gelöst und mit destilliertem Wasser oder NaCl-Lösung ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) auf eine Konzentration 10^{-3} oder $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ verdünnt. Diese Lösungen wurden in einer Messzelle mit hydrophobierter Oberfläche nach der Standardmethode untersucht (vgl. 3.2.1.2) (Hydrophobierung: Kondensat GBW1 + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 und Abbildung 52 zusammengefasst.

Tab. 28: Spreitungszeiten von Laurinsäure in Abhängigkeit vom Butanol-Zusatz (10%-Vol.), Salzgehalt und Säurekonzentration (Hydrophobierung: Keine; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$).

NaCl-Konzentration [mol l^{-1}]	Alkohol-Zusatz [Vol. %]	Säurekonz. [mol l^{-1}]	Spreitungszeit bis 3:00- Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30- Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00- Position [min]
0	10% i-Butanol	10^{-3}	181	275	550
		10^{-2}	180	219	549
0,1		10^{-3}	218	342	856
		10^{-2}	217	349	855
0	10% n-Butanol	10^{-3}	81	141	465
		10^{-2}	163	655	849
0,1		10^{-3}	78	140	202
		10^{-2}	268	463	851

In der Tat konnte man durch Butanol-Zusatz Spreitungsaktivierung der Laurinsäure beobachten. Bei Zusatz von n-Butanol als Hilfssubstanz bewirkte eine Salzzugabe (NaCl; $0,1 \text{ mol l}^{-1}$) nur bei der kleineren Laurinsäurekonzentration ($10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) eine Beschleunigung der Spreitungsbewegung bis zur 12-Uhr-Position. Bei einer

Laurinsäurekonzentration $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ konnte bei Anwesenheit von n-Butanol kein Einfluss des Salzzusatzes auf die Spreitungsgeschwindigkeit mehr festgestellt werden.

Der Zusatz von i-Butanol bewirkte etwa gleiche Spreitungszeiten wie bei n-Butanol. Jedoch konnte man bei i-Butanol keinen Einfluss der Laurinsäurekonzentration auf die Spreitungsbewegung beobachten. Somit reichen in diesem Falle bereits 1 mmol l^{-1} Laurinsäure um in Gegenwart des Hilfsstoffs eine 12-Uhr-Spreitung zu erreichen. Lediglich einen Salzzusatz von $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ NaCl halbierte die Spreitungsgeschwindigkeit.

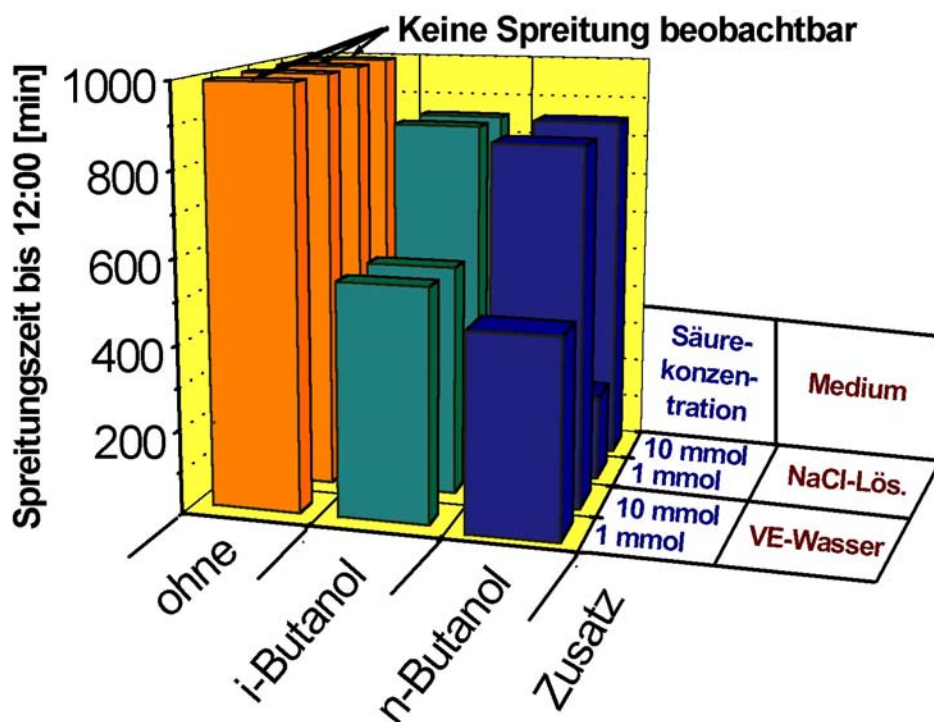


Abb. 52: Spreitungszeiten von Laurinsäure in Abhängigkeit des Butanolzusatzes, Salzgehalt und der Säurekonzentration (Hydrophobierung: Kondensat GBW1 + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$).

Am Beispiel eines Butanolzusatzes zu Laurinsäurelösungen bzw. Dicarbonsäurelösungen (vgl. 3.3.1.9.5) wurde nachgewiesen, dass eine Spreitung bis zur 12-Uhr-Position sogar auf nicht hydrophobierter Stahloberfläche erreicht werden kann, wenn die amphipathische Substanz selbst nur geringe oder keine Spreitungsaktivität besitzt. Hier ergeben sich noch Möglichkeiten zur Optimierung des Spreitungsinhibitionskonzepts für Nassgastransport.

3.3.1.9.7 Alkanolamine

Angesichts der Tatsache, dass Alkanolamine als Korrosionsinhibitoren eingesetzt werden /96/, wurde das Spreitungsverhalten dieser Stoffklasse studiert. Diese Untersuchungen wurden auf hydrophobierter blanker Stahloberfläche durchgeführt. Die Hydrophobierung erfolgte nach der Standardmethode mit einem Gemisch von 2% Paraffinöl ($\overline{C_{35}}$) in Thönse-Kondensat und im Falle von Diethanolamin in Kondensat GBW1 (vgl. 3.2.1.2). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 29 und Abbildung 53 zusammengefasst.

Tab. 29: Spreitungszeiten von Alkanolaminen in Abhängigkeit von dem Salzgehalt und der Aminkonzentration (Hydrophobierung: Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); T = 21 °C).

NaCl-Konzentration [mol l ⁻¹]	Alkoholamin (mol. Masse)	Amin-konz. [mol l ⁻¹]	Spreitungszeit bis 3:00- Position [min]	Spreitungszeit bis 1:30- Position [min]	Spreitungszeit bis 12:00- Position [min]	
0	Isopropanolamin (75,11 g)	10 ⁻³	940	1867	2107	
		10 ⁻²	440	1115	1625	
0,1		10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar			
		10 ⁻²	1111	1580	2101	
0		Diethanolamin (105,14 g)	10 ⁻³	450	970	1504
			10 ⁻²	698	1376	2686
0,1			10 ⁻³	1218	1456	1631
			10 ⁻²	547	1654	2761
0	Diisopropanolamin (133,19 g)		10 ⁻³	524	1034	3004
			10 ⁻²	425	850	1733
0,1			10 ⁻³	520	1420	3002
			10 ⁻²	1824	2540	3971
0		Methyldiisopropanolamin (147,19 g)	10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar		
			10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar		
0,1			10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar		
			10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar		
0	Triisopropanolamin (191,27 g)		10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar		
			10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar		
0,1			10 ⁻³	keine Spreitung beobachtbar		
			10 ⁻²	keine Spreitung beobachtbar		

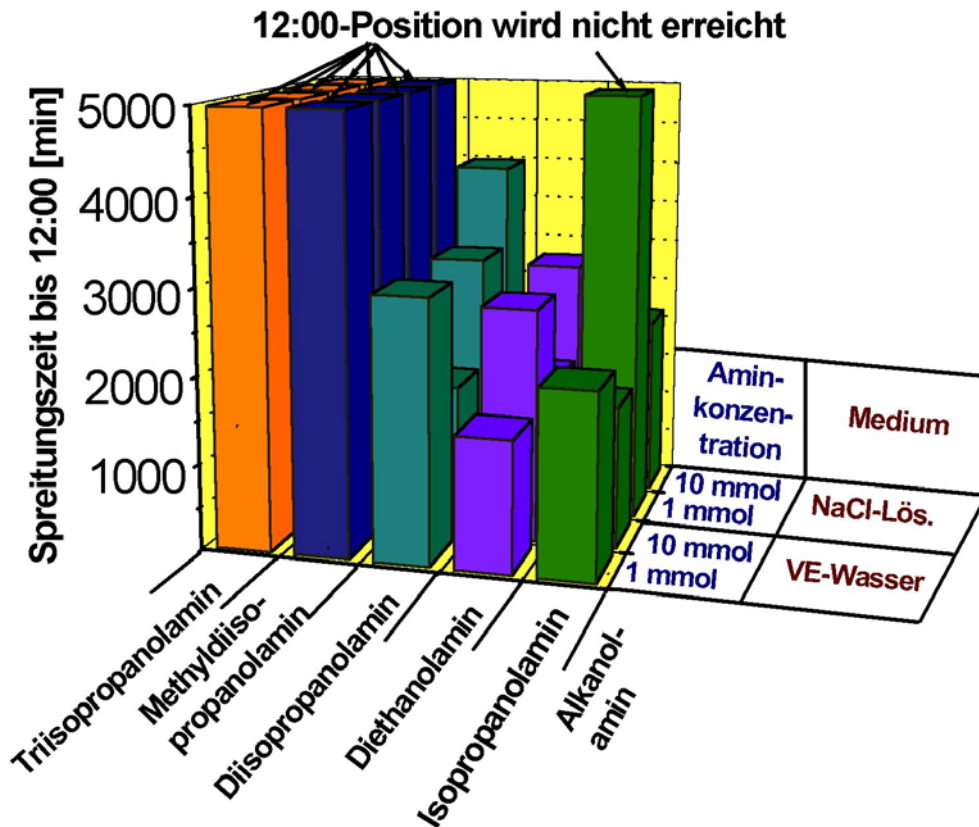


Abb. 53: Spreitungszeiten von Alkanolaminen in Abhängigkeit von Salzgehalt und Aminkonzentration (Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Kondensat GBW1 + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$) bei Diethanolamin; T = 21 °C).

Man erkennt, dass primäre und sekundäre Alkanolamine spreitungsaktive Substanzen sein können. Allerdings ist die Spreitungstendenz nicht sehr stark ausgeprägt.

3.3.1.10 Einfluss von Inhibitoren auf die Spreitungsaktivität von Fluortenside

In Kapitel 3.3.1.7 konnte gezeigt werden, dass ein Inhibitor im Spreitungsfilm aus der Solenlage bis zur 12-Uhr-Position transportiert werden kann. Es stellte sich jedoch die Frage, ob der Inhibitorzusatz die Spreitungsbewegung selbst signifikant beeinflusst. Daher wurden verschiedenen Fluortensidlösungen, deren Spreitungseigenschaften bereits charakterisiert wurden, ein Inhibitor zugefügt und die Spreitungstendenz erneut (vgl. 3.2.1.2) untersucht. Bei den Inhibitoren handelte es sich um kommerziellen Formulierungen, welche folgende Hauptwirkkomponenten enthielten (vgl. Anhang A):

Inhibitor A: Kondensationsprodukt höher molekularer Carbonsäuren und Aminen

Inhibitor B: kationisch wasserdispersives Imidazolin

Inhibitor C: öllöslicher/wasserdispersiver filmbildender Inhibitor

Inhibitor D: modifizierter Inhibitor C mit verbesserter Dispersivität.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 aufgelistet und in Abbildung 54 grafisch dargestellt.

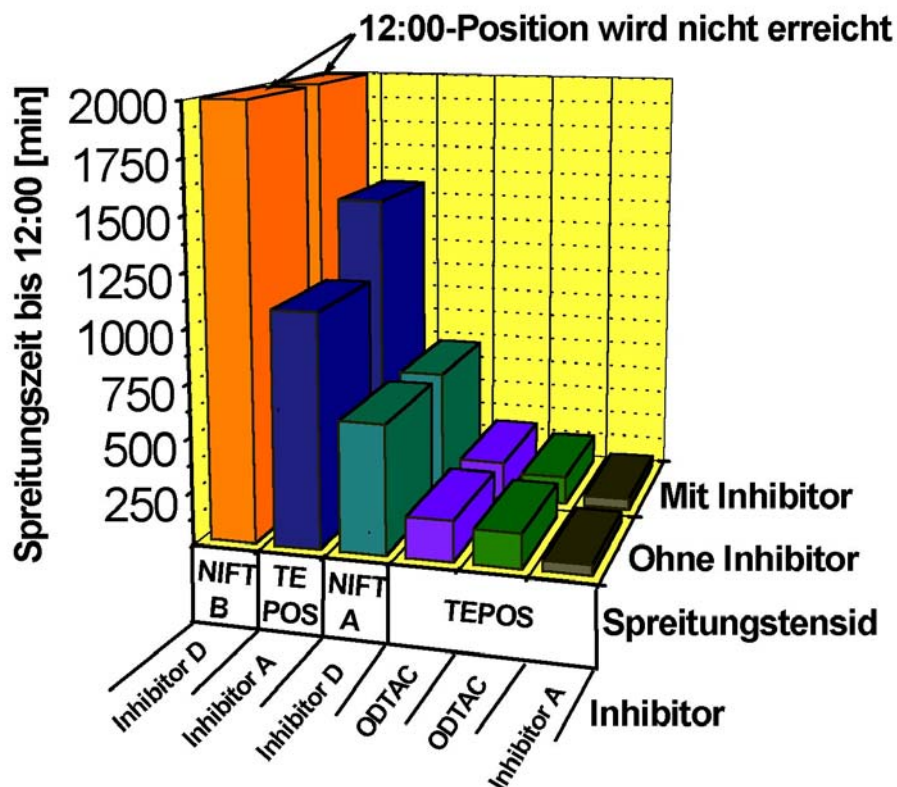


Abb. 54: Spreitungszeiten bis zur 12-Uhr-Position für Fluortensidlösungen mit Inhibitorzusatz (Bedingungen: Normaldruck, Raumtemperatur: 23°C).

Es zeigte sich (vgl. Tab. 30, Abb. 54), dass keines der Inhibitorzusätze die Spreitungsaktivität der Fluortenside wesentlich beeinflusste. Im Vergleich zu der salzfreien Tensidlösung war nur der Einfluss des Salzzusatzes (vgl. 3.3.1.3) feststellbar. Auch bei einer Stahloberfläche mit nicht hydrophobierten Teilbereichen konnte keine Auswirkung eines Zusatzes von 100 ppm des Inhibitors A beobachtet werden. Für Spreitungstensid NIFT A beeinflusste sogar ein Zusatz von 1000 ppm des Inhibitors D das Spreitungsverhalten nicht. Das Tensid NIFT B erreichte die

12-Uhr-Position unter Normaldruckbedingungen bei 23°C nicht. Hieran änderte auch die Zugabe von 1000 ppm des Inhibitors D nichts.

Die Inhibitoren bzw. kommerzielle Inhibitorpackages wurden selber bezüglich ihrer Spreitungsaktivität untersucht. Es wurde festgestellt, dass keiner der untersuchten Inhibitoren eigene Spreitungsaktivität aufwies. Auch nach Zugabe von 0,1 mol l⁻¹ NaCl konnte bei keinem der Inhibitoren ein Spreitungsvorgang beobachtet werden.

Tab. 30: Spreitungszeiten bis zur 12-Uhr-Position für Tensidlösungen mit Inhibitorzusatz (Bedingungen: hydrophobierte blanke Stahloberfläche; Normaldruck; Raumtemperatur: 23°C).

Tensid [Konz.]	Inhibitor [Konz.]	Salzzusatz [mol l ⁻¹]	Spreitungszeit bis 12:00-Position [min]
TEPOS (10 ⁻² mol l ⁻¹)	Inhibitor A (100 ppm)	-	1440
	-	-	1080
TEPOS (10 ⁻² mol l ⁻¹)	Inhibitor A (100 ppm)	KCl (0,1 mol l ⁻¹)	50
	-	KCl (0,1 mol l ⁻¹)	50
TEPOS (10 ⁻² mol l ⁻¹)	ODTAC (8 mmol)	NaCl (0,1 mol l ⁻¹)	160
	-	NaCl (0,1 mol l ⁻¹)	135
TEPOS ^{a)} (10 ⁻² mol l ⁻¹)	ODTAC (8 mmol)	NaCl (0,1 mol l ⁻¹)	190
	-	NaCl (0,1 mol l ⁻¹)	180
NIFT A (0,6 g l ⁻¹)	Inhibitor D (1000 ppm)	NaCl (0,1 mol l ⁻¹)	600
	-	NaCl (0,1 mol l ⁻¹)	600
NIFT B (0,6 g l ⁻¹)	Inhibitor D (1000 ppm)	NaCl (0,1 mol l ⁻¹)	12:00-Position nicht erreicht
	-	NaCl (0,1 mol l ⁻¹)	12:00-Position nicht erreicht

^{a)} bei diesem Versuch handelte es sich um eine hydrophobierte Stahloberfläche mit nicht hydrophobierten Teilbereiche.

Abweichungen in den Spreitungszeiten zwischen Versuchen mit und ohne Inhibitorzusatz könnten auftreten, wenn ein Tensid im Inhibitorpackage anwesend ist. Zusammenfassend war also festzustellen, dass ein Spreitungstensid einen Inhibitor bis in die 12-Uhr-Position transportieren kann, ohne dass die Spreitungsgeschwindigkeit durch den Inhibitorzusatz beeinflusst wurde. Damit ist eine Optimierung der spreitungsaktiven Lösung und eine nachträgliche Inhibitorwahl für das zu schützende Korrosionssystem möglich.

3.3.2 Untersuchung der Spreitungsinhibition unter Korrosionsbedingungen

Die Methode des Spreitungstransportes unter stagnierenden Strömungsbedingungen wurde in der druckfesten Zelle sowohl unter Süßgas-, als auch unter Leangas-Korrosionsbedingungen untersucht.

Um für eine Top-of-the-Line-Korrosion kritische Bedingungen zu erzeugen, wurden bei allen Versuchen Kondensationsraten oberhalb der kritischen Kondensationsraten von $0,15 \text{ ml m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ eingestellt (vgl. 3.2.4.5). In den im folgenden beschriebenen Versuchen betrug die Kondensationsrate bei Einsatz von Rohrabschnitten des Werkstoffs 38Mn6 zwischen $1,2$ und $1,8 \text{ ml m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und zwischen $2,1$ und $3,0 \text{ ml m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei Einsatz von AF-22 Rohrabschnitten.

3.3.2.1 CO₂-Korrosionsbedingungen

3.3.2.1.1 Blanke Stahloberfläche

In früheren Versuchen wurde unter atmosphärischen Stagnationsbedingungen nachgewiesen, dass es mit dem Spreitungsverfahren gelingt, Inhibitoren bis in die 12-Uhr-Position zu transportieren (vgl. 3.3.1.7). Es wurde nun untersucht, ob auch bei CO₂-Korrosionsbedingungen und Kondensation eine ausreichende Menge an Inhibitor bis zur 12-Uhr-Position transportiert wird, um den Werkstoff gegen abtragende Korrosion und Lokalkorrosion zu schützen. Die ersten Experimente wurden in der druckfesten Messzelle mit blanker hydrophobierter AF-22 Stahloberfläche durchgeführt (vgl. 3.2.1.2). Die Versuchsvorbereitung und Durchführung erfolgt nach der im Abschnitt 3.2.2.2 beschriebenen Standardmethode.

Um die Inhibitionswirkung unter praxisnahen Bedingungen zu untersuchen, wurden verschiedene kommerzielle Inhibitorvarianten mit ähnlicher Wirkstoffbasis, jedoch unterschiedlichen oberflächenaktiven Additiven getestet. Im einzelnen wurden eingesetzt (für Inhibitorzusammensetzung vgl. 3.3.1.10 und Anhang A):

- a) Inhibitor B (Einsatzkonzentration: 2000 vppm formuliertes Produkt, entsprechend 1000 vppm Wirkstoff)
- b) Inhibitor C (Einsatzkonzentration: 2500 vppm formuliertes Produkt, entsprechend 1000 vppm Wirkstoff)
- c) Inhibitor D (Einsatzkonzentration: 2500 vppm formuliertes Produkt, entsprechend 1000 vppm Wirkstoff)

Eine Zusammenfassung der Messdaten geben Tab. 31 und Abb. 55.

Tab. 31: Spreitungsinhibition von X65-Proben bei CO₂-Korrosion in AF22-Rohrabschnitten (in druckfester Zelle)^{a)}.

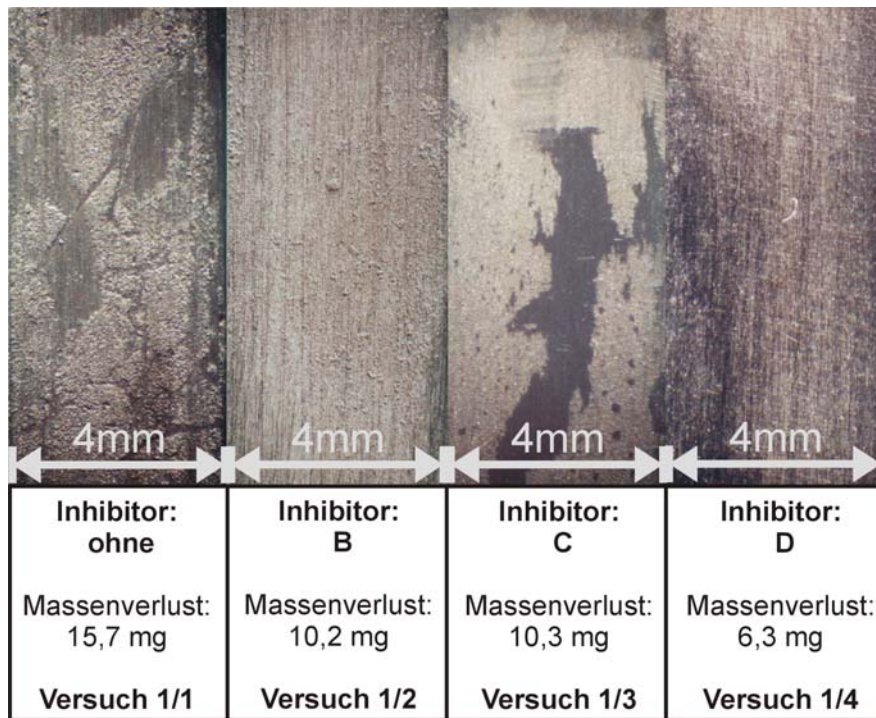
Vers.-Nr.	Ringwerkstoff	12-Uhr-Probe		6-Uhr-Probe		Inhibitor ^{b)}
		Δm [mg]	I_{max} [μm]	Δm [mg]	I_{max} [μm]	
1/1	AF22	15,7	100	34,5	100	ohne
1/2		10,2	40	31,9	<10	B
1/3		10,3	<10	23,1	<10	C
1/4		6,3	-	10,1	-	D

^{a)} Hydrophobierung: Thönse-Kondensat (Versuch 1/1 und 1/3) bzw. Kondensat GBW 1 (Versuch 1/2 und 1/4) + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Sole: 0,1M NaCl + 10^{-2} mol l⁻¹ TEPOS; 2 bar CO₂; T_{Gasraum}: 61°C; T_{Stahloberfläche}: 38°C; 192h.

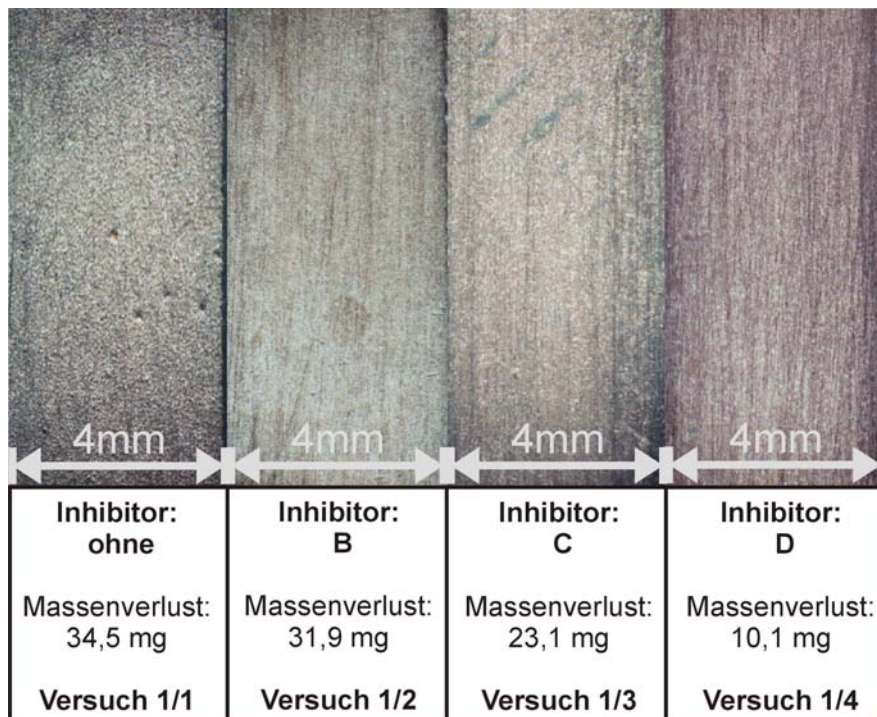
^{b)} Jeweils 1000 vppm Wirksubstanz.

Beim Nullversuch (Vers. 1/1) ohne Inhibitor trat erwartungsgemäß Lochkorrosion auf. Der Massenverlust der Probe in 12-Uhr-Position betrug 15,7 mg, der Probe in 6-Uhr Stellung 34,5 mg. Weiter ergab sich in 6-Uhr- und 12-Uhr-Position Lokalkorrosion mit I_{max} -Werten von 100 μm .

Die Anwesenheit von 1000 vppm Inhibitor B (Vers. 1/2) verhinderte den Lokalangriff nur in der Solenflüssigkeit, nicht aber in 12-Uhr-Position ($I_{max} = 40 \mu m$). Dabei wurde der Massenabtrag in der Solenlage nur geringfügig auf 31,9 mg reduziert. In 12-Uhr-Position wurde der Massenverlust um ein Drittel auf 10,2 mg gesenkt.



a) Proben aus der 12-Uhr-Position



b) Proben aus der 6-Uhr-Position

Abb. 55: Abgebeizte Probenoberflächen aus den Versuchen 1/1 bis 1/4 (vgl. Tab. 31).

(Hydrophobierung: Thönse-Kondensat (Versuch 1/1 und 1/3) bzw. Kondensat GBW 1 (Versuch 1/2 und 1/4) + 2% PKW (C_{35}); Sole: 0,1M NaCl + 10^{-2} mol l^{-1} TEPOS, Inhibitor: 1000 vppm Wirksubstanz; 2 bar CO_2 ; T_{Gasraum} : 61°C; $T_{\text{Stahloberfläche}}$: 38°C; 192h).

Beim Versuch in Gegenwart von 1000 vppm Inhibitor C (Vers. 1/3) wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei der Probe in 6-Uhr-Position keine Lokalkorrosion beobachtet. Der Massenverlust betrug 23,1 mg. Die Probe in 12-Uhr-Position wies ebenfalls keine Lokalkorrosion auf. Teilflächen des Coupons waren nach 192 Stunden noch blank. Damit wurde nachgewiesen, dass dieser Inhibitor in ausreichender Menge bis in die 12-Uhr-Position transportiert wurde, sich allerdings nicht gleichmäßig verteilt. Der Massenverlust bei der Probe in 12-Uhr-Stellung betrug 10,3 mg.

Die besten Ergebnisse wurden mit 1000 vppm des Inhibitors D erzielt (Vers. 1/4). Sowohl in der Solen- als auch in der 12-Uhrlage wurde Lokalkorrosion vollständig verhindert. Der Massenabtrag wurde jeweils um etwa 60% im Vergleich zum uninhibierten Versuch gesenkt, nämlich auf 6,3 mg bei der Probe in 12-Uhr-Position und auf 10,1 mg bei der Probe in 6-Uhr-Position.

Ein Vergleich der Ergebnisse gibt Abbildung 56. Aus der Tabelle 31 und den Abbildungen 55 und 56 konnte durch den Vergleich des Korrosionsangriffs in 6-Uhr-Position festgestellt werden, dass der Inhibitor D die beste Inhibitionswirkung aufweist. Dieser kann in ausreichender Menge bis zur 12-Uhr-Position transportiert werden, was darauf schließen lässt, dass er sehr gut in den spreitenden Transportfilm eingebaut werden kann. Auch Inhibitor C zeigte sehr gute Inhibitionswirkung in der 12-Uhr-Position, konnte jedoch nicht die in 6-Uhr-Position ausreichend inhibieren. Die verminderte Inhibitionswirkung kann auf das schlechte Phasenverhalten des Inhibitorpackages zurückgeführt werden. Auch in anderen Korrosionsversuchen konnte die erschwerte Verteilung dieses Inhibitors schon beobachtet werden /97/.

3.3.2.1.2 Deckschichtbehaftete Stahloberfläche

Nachdem an blanker hydrophobierter Rohrrinnenoberfläche nachgewiesen wurde, dass ein zugesetzter Inhibitor in ausreichender Menge bis zur 12-Uhr-Position transportiert wird, wurden Untersuchungen an deckschichtbehafteter Oberfläche angeschlossen. Dazu wurde ein Rohrabschnitt aus dem Werkstoff 38Mn6 nach der im Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Methode mit einer FeCO_3 -Deckschicht korrosiv überzogen und anschließend im Standardverfahren (vgl. 3.2.2.2) eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 und in den Abbildungen 57 und 58 zusammengefasst.

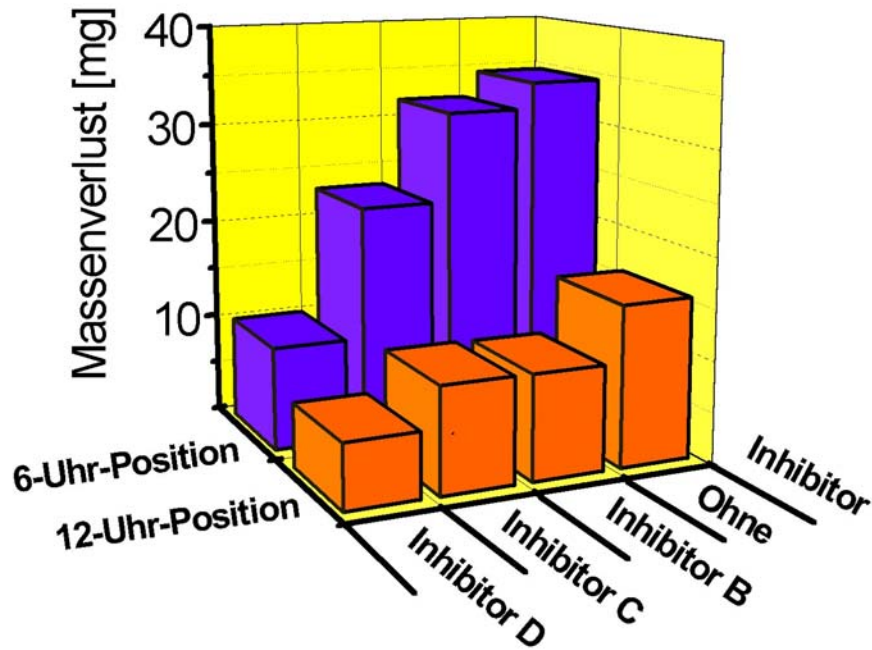


Abb. 56: Spreitungsinhibition von X65-Proben (4 x 2 x 40 mm) bei CO₂-Korrosion in AF22 Rohrabschnitten (Versuchsbedingungen vgl. Legende Tab. 31).

Der Nullversuch (Vers. 2/1) führte erwartungsgemäß zu Lochkorrosion mit I_{max}-Werten um 100 µm in 6- und 12-Uhr-Position.

Tab. 32: Spreitungsinhibition von X65-Proben bei CO₂-Korrosion in deckschicht-behafteten 38Mn6-Rohrabschnitten (in druckfester Zelle)^{a)}.

Vers.-Nr.	Ringwerkstoff	12-Uhr-Probe		6-Uhr-Probe		Inhibitor ^{b)}
		Δm [mg]	I _{max} [µm]	Δm [mg]	I _{max} [µm]	
2/1	38Mn6 (FeCO ₃ - Deckschicht)	5,7	100	21,1	100	ohne
2/2		4,4	45	K.A. ^{c)}	K.A. ^{c)}	B
2/3		1,4	-	6,7	-	D

^{a)} Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Sole: 0,1M NaCl + 10⁻² mol l⁻¹ TEPOS; 2 bar CO₂; T_{Gasraum}: 61°C; T_{Stahloberfläche}: 38°C; 192h.

^{b)} Jeweils 1000 vppm Wirksubstanz.

^{c)} Keine Angabe.

In Gegenwart von 1000 vppm Inhibitor B (Vers. 2/2) zeigte die Probe in 12-Uhr-Position unter sonst gleichen Versuchsbedingungen beginnende Lokalkorrosion mit I_{max}-Werten um 45 µm. Angaben zur Korrosion der Probe in 6-Uhr-Position können

aus versuchstechnischen Gründen nicht gemacht werden. Mit der Zugabe des Inhibitors B konnte zwar eine Abnahme des Massenverlusts bewirkt werden, jedoch zeigte der Beginn der Lokalkorrosion, wie auch in Versuch 1/2 (vgl. 3.3.2.1.1), dass dieser sich Inhibitor nicht ideal für die Einsatz bei der Spreitungsinhibition eignet.

Die besten Ergebnisse wurden in Versuchen an blanken hydrophobierten Rohrabschnitten wiederum mit dem Inhibitor D (Vers. 2/3; vgl. Vers. 1/4, 3.3.2.1.1) erzielt. Sowohl in der Solen- als auch in der 12-Uhr-Lage wurde Lokalkorrosion vollständig verhindert. Der Massenabtrag wurde bei der Probe in 12-Uhr-Position auf 1,4 mg und bei der Probe in 6-Uhr-Position auf 6,7 mg verringert.

Sowohl der allgemein geringere Massenverlust als auch die größere Inhibitionswirkung im Vergleich zu den blanken hydrophobierten Rohrabschnitten (Versuch 1; vgl. 3.3.2.1.1) ist auf der dickeren Hydrophobierungsschicht bei Anwesenheit einer FeCO_3 -Deckschicht zurückzuführen. Im uninhibierten Zustand zeigt der Hydrophobierungsfilm eine Schutzwirkung und bei Inhibition wird der Inhibitor schneller und in größeren Mengen bis zur 12-Uhr-Position transportiert (vgl. 3.3.1.5).

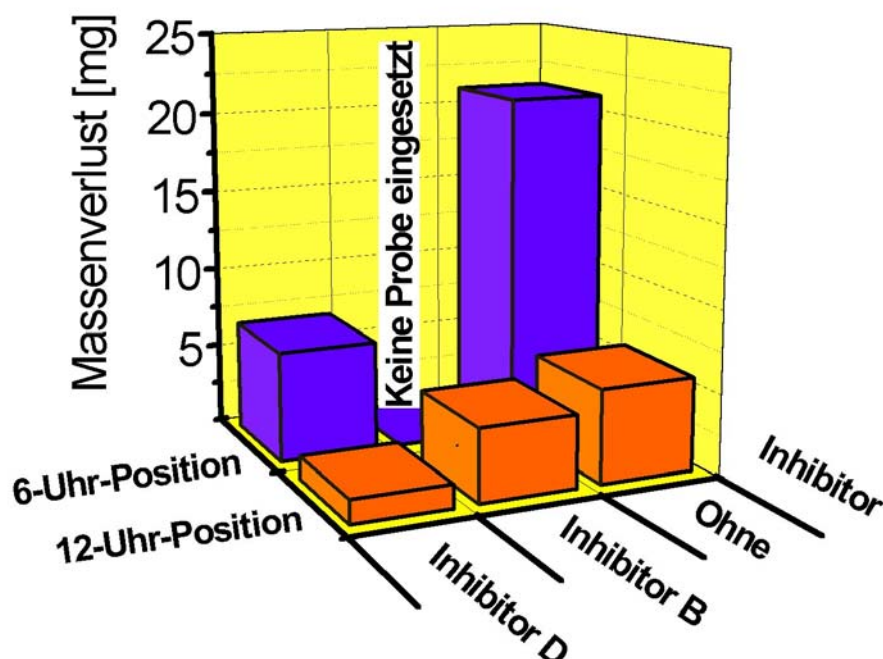
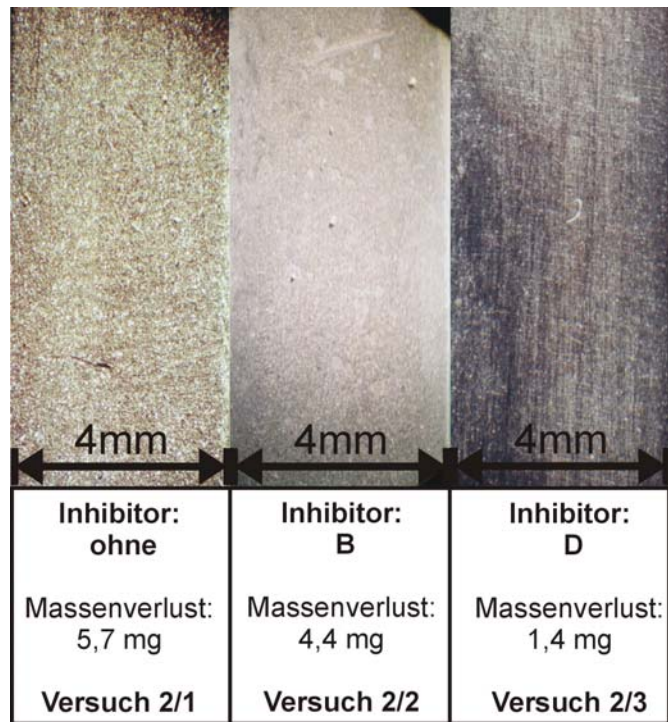
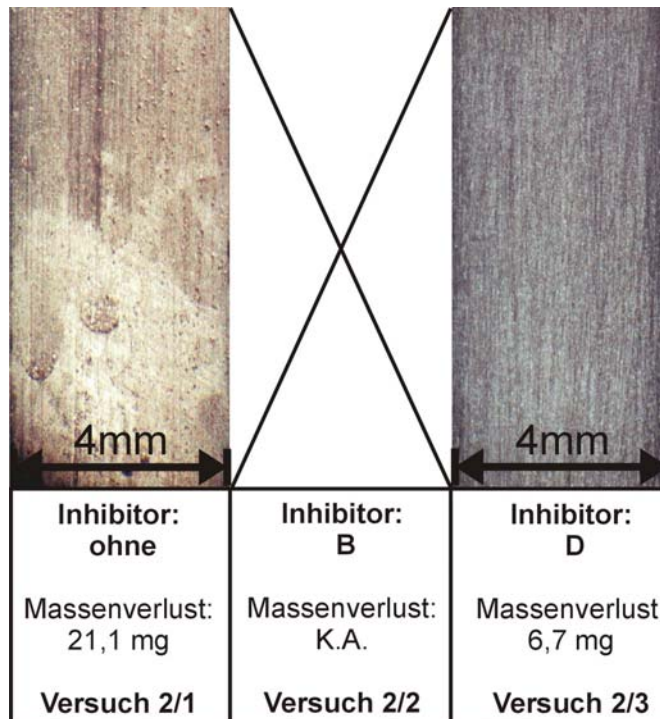


Abb. 57: Spreitungsinhibition von X65-Proben (4 x 2 x 40 mm) bei CO_2 -Korrosion in deckschichtbehafteten 38Mn6-Rohrabschnitten (Versuchsbedingungen vgl. Legende Tab. 32).



a) Proben aus der 12-Uhr-Position



b) Proben aus der 6-Uhr-Position

Abb. 58: Abgebeizte Probenoberflächen aus den Versuchen 2/1 bis 2/3 (Tab. 32).

(Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Sole: 0,1M NaCl + 10^{-2} mol l⁻¹ TEPOS, Inhibitor: 1000 vppm Wirksubstanz; 2 bar CO₂; T_{Gasraum}: 61°C; T_{Stahloberfläche}: 38°C; 192h).

3.3.2.1.3 Inhibition nach Vorkorrosion blanker Stahloberfläche

Für den praktischen Einsatz der Spreitungsinhibition sollte auch ein nachträglich dosierter Inhibitor in ausreichender Konzentration bis in die 12-Uhr-Position transportiert werden und dort seine Korrosionsschutzwirkung entfalten können. Hierzu wurde ein Stahlrohrabschnitt aus dem Werkstoff AF22 nach der Standardmethode vorbereitet (vgl. 3.2.2.2) und mit einer inhibitorfreien Tensidlösung gefüllt. Nach der Hälfte der Versuchszeit (96h) wurde 1000 vppm der Wirksubstanz Inhibitor C zugegeben (Vers. 3/2).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 und Abbildung 59 zusammengestellt. Es wurde sowohl in 6 als in 12-Uhr-Position beginnende Lochkorrosion beobachtet. Die Massenverluste betragen 19,7 mg für die 6-Uhr und 2,9 mg für die 12-Uhr-Position (Vers. 3/1 entspricht Vers. 1/1; Vers. 3/3 entspricht Vers. 1/3) und waren damit geringer als im entsprechenden Nullversuch.

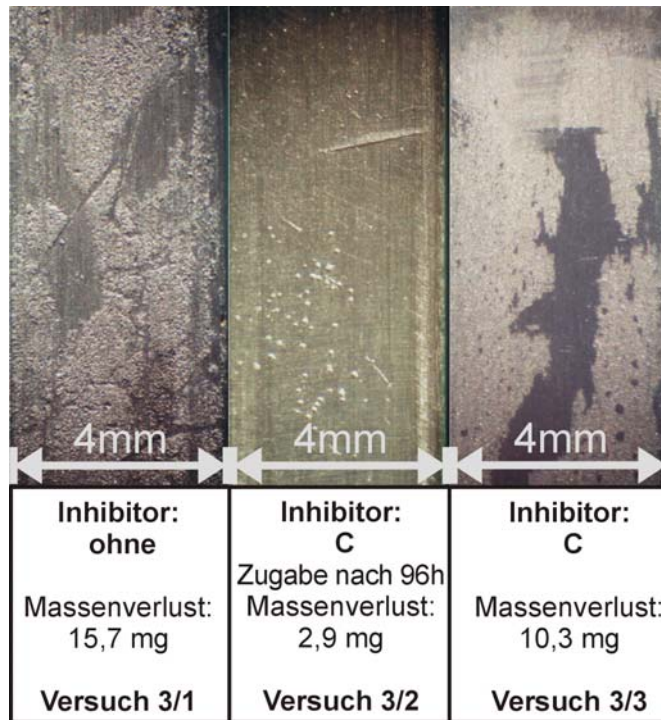
Tab. 33: Spreitungsinhibition von X65-Proben bei CO₂-Korrosion in AF22-Rohrabschnitten (in druckfester Zelle)^{a)}.

Vers.-Nr.	Ringwerkstoff	12-Uhr-Probe		6-Uhr-Probe		Inhibitor ^{b)}
		Δm [mg]	I_{max} [μm]	Δm [mg]	I_{max} [μm]	
3/1	AF22	15,7	100	34,5	100	ohne
3/2		2,9	30	17,9	20	C (Zug. nach 96h)
3/3		10,3	<10	23,1	<10	C

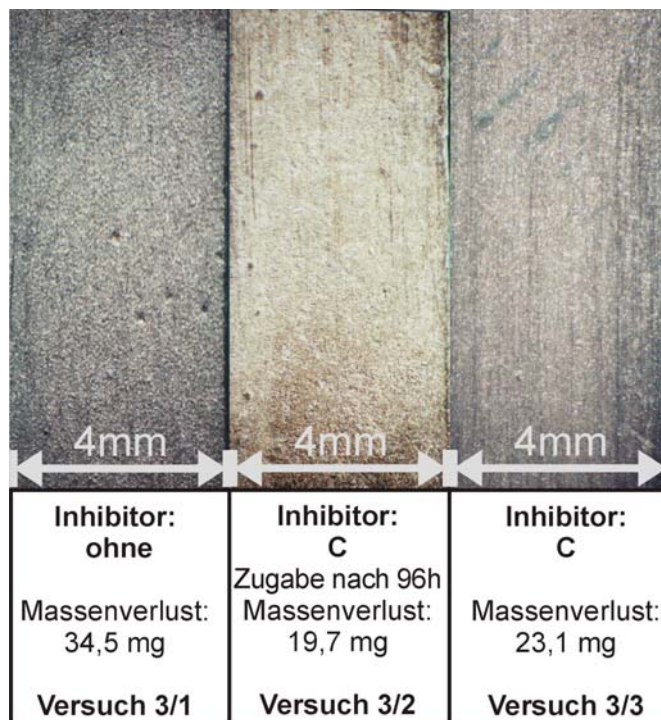
^{a)} Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW (C₃₅); Sole: 0,1M NaCl + 10⁻² mol l⁻¹ TEPOS; 2 bar CO₂; T_{Gasraum}: 61°C; T_{Stahloberfläche}: 38°C; 192h.

^{b)} Jeweils 1000 vppm Wirksubstanz.

Die verringerten Massenverluste zeigten signifikant die Korrosionswirkung bei nachträglicher Inhibitorzugabe. So konnte ein Fortschreiten der angefangenen Lokalkorrosion, initiiert im uninhibierten Zeitraum, durch die Zugabe des Inhibitors nach 96 Stunden in 12-Uhr-Position verhindert werden.



a) Proben aus der 12-Uhr-Position



b) Proben aus der 6-Uhr-Position

Abb. 59: Abgebeizte Probenoberflächen der Proben aus den Versuchen 3/1 bis 3/3 (Tab. 33).

(Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Sole: 0,1M NaCl + 10^{-2} mol l⁻¹ TEPOS, Inhibitor: 1000 vppm Wirksubstanz; 2 bar CO₂; T_{Gasraum}: 61°C; T_{Stahl}oberfläche: 38°C; 192h).

Die geringeren Massenverluste des Versuchs 3/2 im Vergleich zu Versuch 3/3, bei der eine Inhibition während der ganzen Versuchsdauer gewährleistet war, wurde durch einen Druck und Temperaturabfall in den ersten 56 Stunden des Versuchs verursacht. Vor der Inhibitorzugabe konnte eine wassernasse Oberfläche (Kondensationsbedingungen) und eine angefangene Lokalkorrosion visuell festgestellt werden.

3.3.2.2 Leangas-Korrosionsbedingungen

Für die universelle Anwendung des Spreitungsinhibitionskonzepts war die Fragestellung interessant ob die Methode auch bei Anwesenheit geringer Mengen an Schwefelwasserstoff im CO₂-Gas anwendbar ist. Hierzu wurden Versuche unter sog. Leangaskorrosionsbedingungen (CO₂ + 350 ppm H₂S, 5 bar) mit hydrophobierten blanken AF22-Rohrabschnitten durchgeführt. Die Versuchsvorbereitung und -durchführung erfolgte nach der in Abschnitt 3.2.2.2 beschriebenen Standardmethode. Für diese Untersuchungen wurde der Inhibitor D ausgewählt, da der Spreitungstransport dieses Zusatzstoffs unter verschiedenen CO₂-Korrosionsbedingungen bereits nachgewiesen worden war (vgl. 3.3.2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 34 und Abbildungen 60 und 61 zusammengefasst.

Tab. 34: Spreitungsinhibition von X65-Proben bei Leangas-Korrosion in AF22-Rohrabschnitten (Versuche in druckfester Zelle)^{a)}.

Vers.-Nr.	Ringwerkstoff	12-Uhr-Probe		6-Uhr-Probe		Inhibitor ^{b)}
		Δm [mg]	I_{max} [μm]	Δm [mg]	I_{max} [μm]	
4/1	AF22	38,5	-	43,7	-	ohne
4/2		20,1	< 35	32,3	< 35	ohne ^{c)}
4/3		19,9	-	22,4	-	D

^{a)} Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW (C₃₅); Sole: 0,1M NaCl + 10⁻² mol l⁻¹ TEPOS; 2 bar CO₂; T_{Gasraum}: 61°C; T_{Stahloberfläche}: 38°C; 192h.

^{b)} Jeweils 1000 vppm Wirksubstanz.

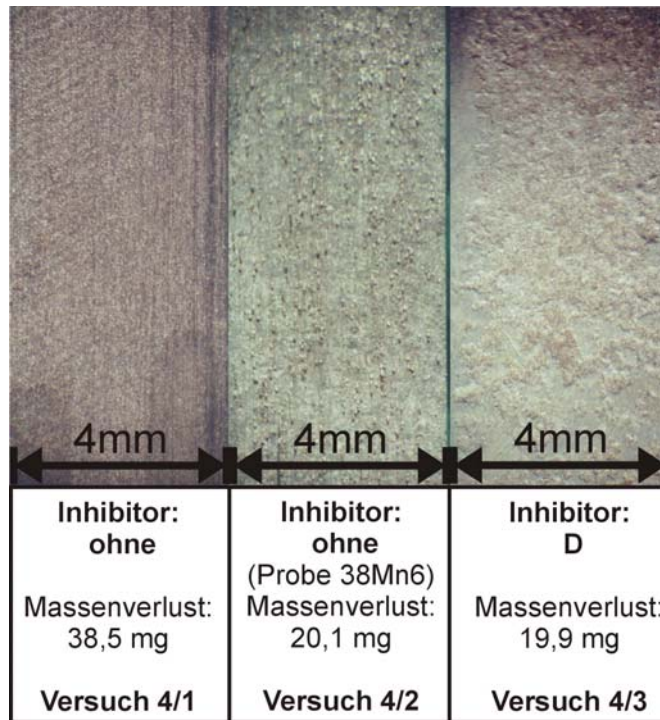
^{c)} Probencoupons aus dem Werkstoff 38Mn6.

Beim Nullversuch (Vers. 4/1) wurde keine Lokalkorrosion beobachtet. Der Massenverlust der Probe in 12-Uhr-Position betrug 38,5 mg, der Probe in 6-Uhr-Stellung 43,7 mg. Es wurde ein zweiter uninhibierter Versuch mit Probencoupons aus dem Werkstoff 38Mn6 unter sonst gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt (Vers. 4/2). Ziel dieses Experiments war festzustellen, ob bei diesem Werkstoff Lokalkorrosion auftritt und dies dann durch Inhibitorzugabe verhindert werden kann. Bei diesem Werkstoff war der Abtrag zwar etwas ungleichmäßig, jedoch wurde auch bei diesem Versuch keine Lochkorrosion festgestellt. I_{\max} betrug nur 35 μm . Der Massenverlust der Probe in 12-Uhr-Position lag bei 20,1 mg, der der Probe in 6-Uhr-Lage bei 32,3 mg.

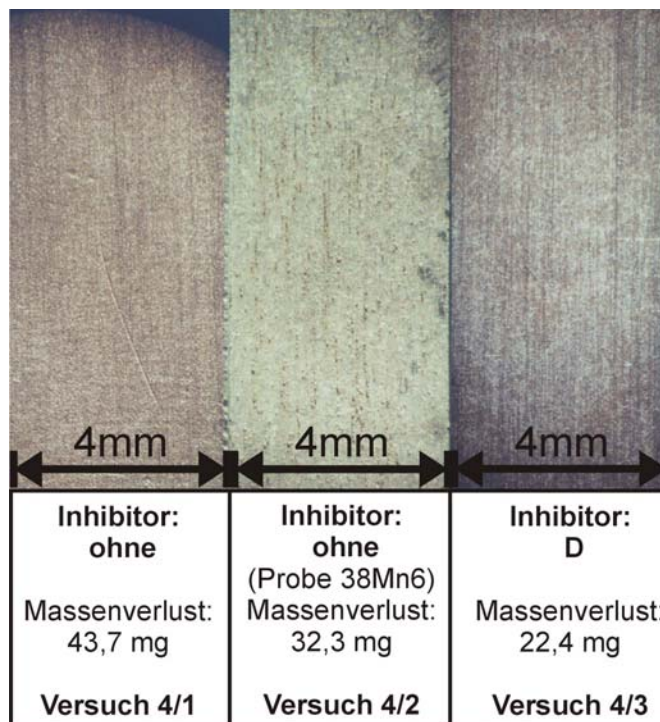
Beim Versuch in Gegenwart von Inhibitor D (Vers. 4/3) wurde unter sonst gleichen Bedingungen sowohl in 6-Uhr- als auch 12-Uhr-Position keine Lokalkorrosion beobachtet. Der Massenverlust der Probe in 12-Uhr-Position betrug 19,9 mg, der Probe in 6-Uhr Stellung 22,4 mg.

Vergleicht man die Verhältnisse der Massenverluste in 6 und 12-Uhr-Position miteinander, so fällt auf, dass unter Leansgas-Korrosionsbedingungen die Massenverluste in 12-Uhr-Position höher als unter CO_2 -Korrosionsbedingungen waren. Bei CO_2 -Korrosionsbedingungen bietet offenbar der KW-Film der Oberflächenhydrophobierung einen gewissen temporären Schutz. Schwefelwasserstoff löst sich jedoch gut in dem KW-Film und wird deshalb im Gegensatz zu CO_2 nicht an der Korrosionsreaktion mit der Stahloberfläche des Probencoupons gehindert.

Durch den Zusatz des Inhibitors D nimmt der Massenverlust der Proben in 12-Uhr- und 6-Uhr-Position im gleichen Maße ab. Es wurde somit erwiesen, dass ein ausreichender Inhibitortransport bis in die 12-Uhr-Position bei Anwesenheit geringer Mengen an Schwefelwasserstoff gewährleistet werden kann. Die relativ schwache Inhibitionswirkung beruht auf der Tatsache, dass der Inhibitor D kein für den Sauerstoffbereich geeigneter Inhibitor ist.



a) Proben aus der 12-Uhr-Position



b) Proben aus der 6-Uhr-Position

Abb. 60: Abgebeizte Probenoberflächen der Proben aus den Versuchen 4/1 bis 4/3 (Tab. 34).

(Hydrophobierung: Thönse-Kondensat + 2% PKW ($\overline{C_{35}}$); Sole: 0,1M NaCl + 10^{-2} mol l⁻¹ TEPOS, Inhibitor: 1000 vppm Wirksubstanz; 5 bar Leangas (CO₂ + 350 ppm H₂S); T_{Gasraum}: 61°C; T_{Stahloberfläche}: 38°C; 192h).

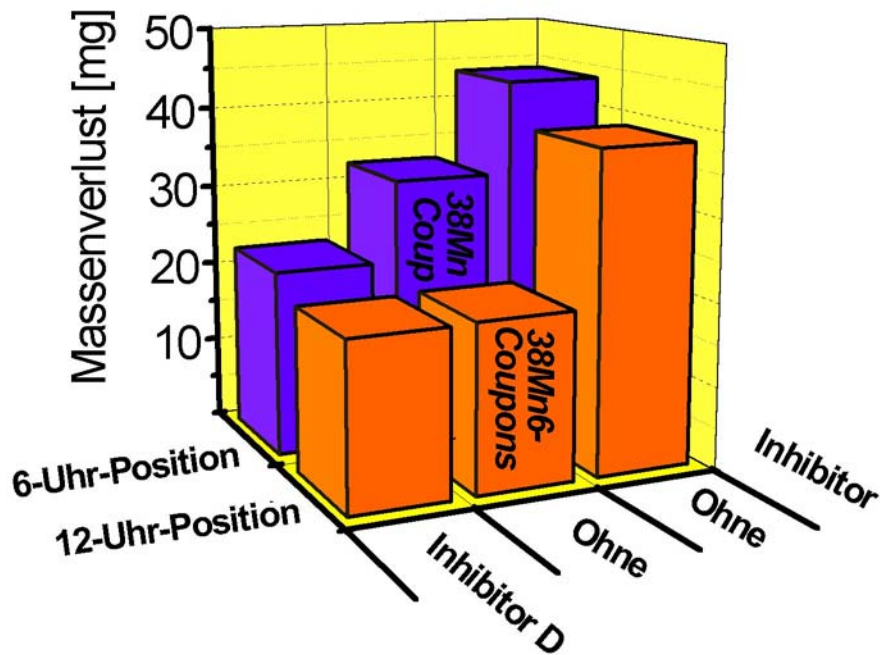


Abb. 61: Spreitungsinhibition von X65- und 38Mn6-Proben (4 x 2 x 40 mm) bei Leangas-Korrosion in blanken AF22-Rohrabschnitten (Versuchsbedingungen vgl. Legende Tab. 34).

3.3.3 Untersuchung der Spreitungsinhibition bei laminarer Strömung

Wie schon in Kapitel 2.2 beschrieben, ist die Inhibition von Nassgas-transportpipelines vor allem unter den Bedingungen der Stagnation und der laminaren Gas- und Flüssigkeitsströmung problematisch. Nach dem das Prinzip der Spreitungsinhibition für Stagnationsbedingungen nachgewiesen war, sollte nunmehr der Einfluss laminarer Strömung untersucht werden. Diese Versuche wurden in einer eigens hierfür konstruierten und gebauten Horizontalkreislaufapparatur durchgeführt (vgl. 3.2.3).

3.3.3.1 Einfluss laminarer Strömung auf die Spreitungsgeschwindigkeit

Zum Studium des Einflusses der Strömung auf die Spreitungsgeschwindigkeit wurden zwei Rohrabschnitte (38Mn6 und AF22) in die Horizontalkreislaufanlage eingebaut und während eines Standardversuches (vgl. 3.2.3.2) das Vorrücken der Spreitungsfrent visuell verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tab. 35 und Abb. 62 aufgelistet.

Tab. 35: Spreitungszeiten bis zum Erreichen der 12-Uhr-Position. Versuche zur Übertragbarkeit der Druckmeßzellenergebnisse ^{a)}.

Rohrabschnitt	Horizontalkreislaufanlage mit Flüssigkeitsströmung [min]	Druckmesszelle ohne Strömung [min]
AF 22 (ohne Deckschicht)	35	1700
38Mn6 (ohne Vorkorrosion)	55	-

^{a)} (Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW (C₃₅); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10⁻² M TEPOS, 5 bar CO₂, T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38 °C; 92 h, Flüssigkeitsgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹; Kondensationsrate: AF22: 5,3 ml m⁻² s⁻¹, 38Mn6: 3,0 ml m⁻² s⁻¹).

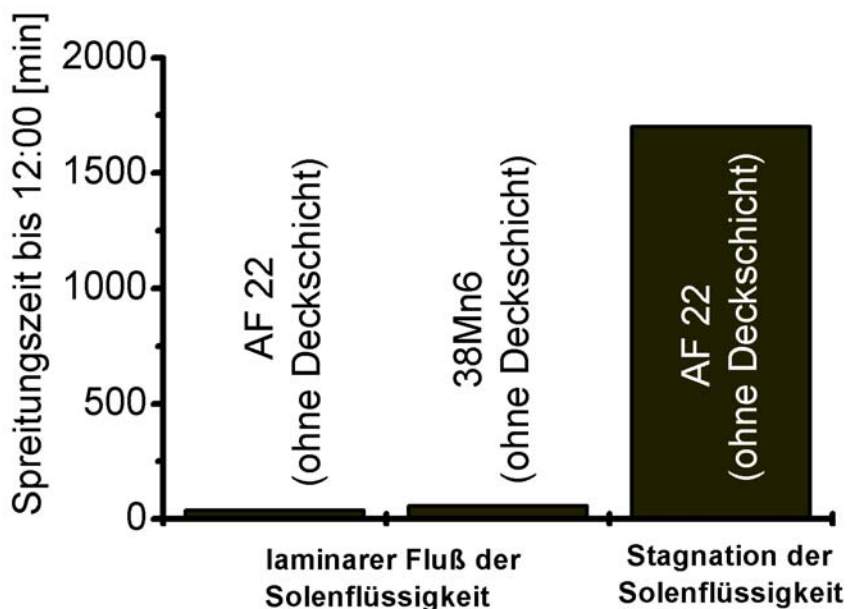


Abb. 62: Einfluss der Strömung auf die Spreitungszeiten bis zur 12-Uhr-Position auf blanke Stahloberfläche (Versuchsbedingungen vgl. Legende Tab. 35).

Es konnte festgestellt werden, dass der Spreitungsfilm die 12-Uhr-Position bei laminarer Strömung der Solenflüssigkeit je nach Beschaffenheit der Rohroberfläche 30 bis 50 Mal schneller erreicht als unter Stagnation. Bei Stagnation müssen die Tensidmoleküle bzw. Tensidaggregate durch Diffusion aus der Volumenphase an die Grenzfläche transportiert werden. Diffusionsvorgänge und auch Penetration in Monoschichten sind bei Tensidmolekülen und Tensidaggregate aufgrund ihrer Größe

relativ langsame Vorgänge (vgl. 2.6). Durch die Rohrströmung ist der Austausch der Tensidmoleküle an den Grenzflächen schneller, da die Diffusionsschichten dünner werden und außerdem durch den Flüssigkeitsaustausch an den Grenzflächen die Diffusionswege kleiner werden.

Im Vergleich zu Stagnationsbedingungen lässt sich somit ein besserer Inhibitionseffekt erreichen, da der Inhibitor schneller in 12-Uhr-Position gelangt. Außerdem wird ein schnellerer Nachtransport von Inhibitorsubstanz, welche durch Kondensatabfluss aus der 12-Uhr-Position abgespült wird, möglich.

3.3.3.2 Spreitungsinhibition unter CO₂-Korrosionsbedingungen bei laminarer Strömung

In vorangegangenen Versuchen war unter CO₂-Korrosionsbedingungen und Stagnation nachgewiesen worden, dass es mit dem Spreitungsverfahren gelingt, Inhibitoren bis in die 12-Uhr-Position zu transportieren, dort den Massenabtrag zu verringern und Lokalkorrosion zu vermeiden (vgl. 3.3.2). Es wurde nun untersucht, ob auch unter CO₂-Korrosionsbedingungen und laminarer Strömung eine ausreichende Menge an Inhibitor in 12-Uhr-Position transportiert werden kann, um dort gegen abtragende Korrosion und Lokalkorrosion zu schützen. Hierzu wurden verschiedene Korrosionsversuche unter den Bedingungen laminarer Flüssigkeitsströmung in der Horizontalkreislaufapparatur durchgeführt. Weiter wurde bei allen Versuchen eine Kondensationsrate oberhalb der kritischen Kondensationsrate von $0,15 \text{ ml m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ eingestellt. Die Versuchsvorbereitung und Durchführung erfolgte nach der Standardmethode (vgl. 3.2.3.2) Die Messdaten sind in Tabelle 36 aufgelistet und in Abbildung 66 zusammengefasst.

Zunächst wurde ein Null-Versuch (Vers. 5/1) durchgeführt. Als Versuchsparameter wurden eingestellt: Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW ($\overline{C_{35}}$); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS; ohne Inhibitor, 5 bar CO₂, T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38°C, 192 h, Flüssigkeitsgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹. Abb. 63 gibt eine Übersicht über die Oberflächen der Probencoupons aus den beiden Probenstrecken dieses Nullversuchs nach dem Abbeizen der Deckschicht. Bei allen Proben konnte man Lokalkorrosion beobachten. Die maximale Lochtiefe in 12-Uhr-Position I_{max} betrug 130 µm bei dem AF22-Probending und 35 µm bei dem Rohrabschnitt aus dem Werkstoff 38Mn6 (vgl. Abb. 63).

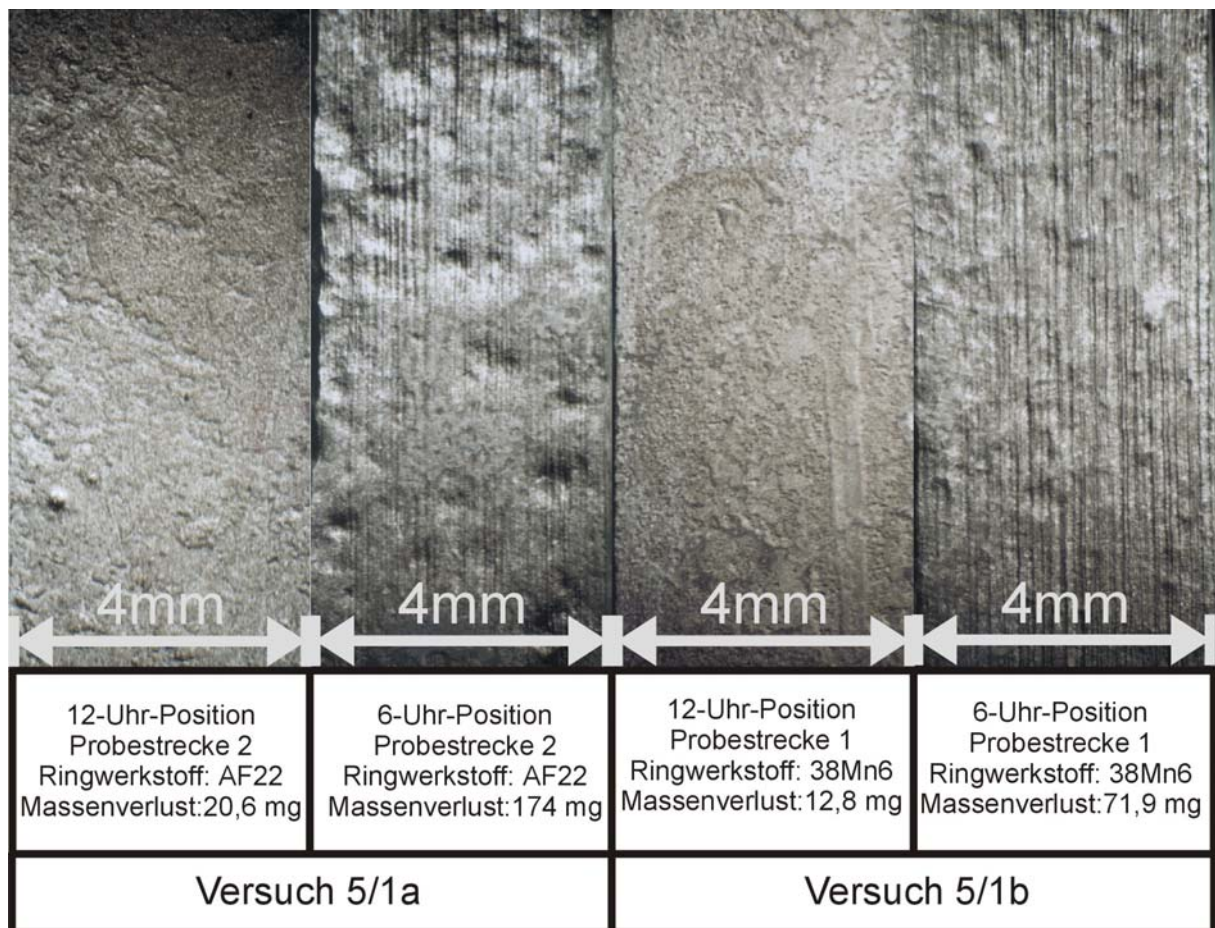


Abb. 63: Oberflächen der Coupons aus den beiden Probenstrecken des inhibitorfreien Nullversuchs.

(Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW ($\overline{C_{35}}$); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS; **ohne Inhibitor**, 5 bar CO₂, T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38°C, 192 h, Flüssigkeitsgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹).

Im zweiten Versuch (Vers. 5/2) wurden unter sonst gleichen Versuchsbedingungen 2000 vppm (1000 vppm bezogen auf den Wirkstoff) des Korrosionsinhibitors Inhibitor B zugegeben. Fotos der Probencoupons sind in Abbildung 64 zusammengestellt. Man erkennt (vgl. Abb. 64, Tab. 36), dass mit der Zugabe des Inhibitors B bei den im AF-22-Messring eingebauten Proben eine Verringerung des Massenverlustes um 67% im Vergleich zu dem uninhibierten Versuch bewirkt werden konnte. Bei den Proben im 38Mn6-Probenring konnte eine Verringerung des Massenverlustes um 70% in 12-Uhr-Position und eine Verringerung von 41% in 6-Uhr-Position erreicht werden. Dieses Ergebnis stimmt mit den Versuchen bei Stagnation überein (vgl. Vers. 1; 3.3.2.1.1, Abb. 58).

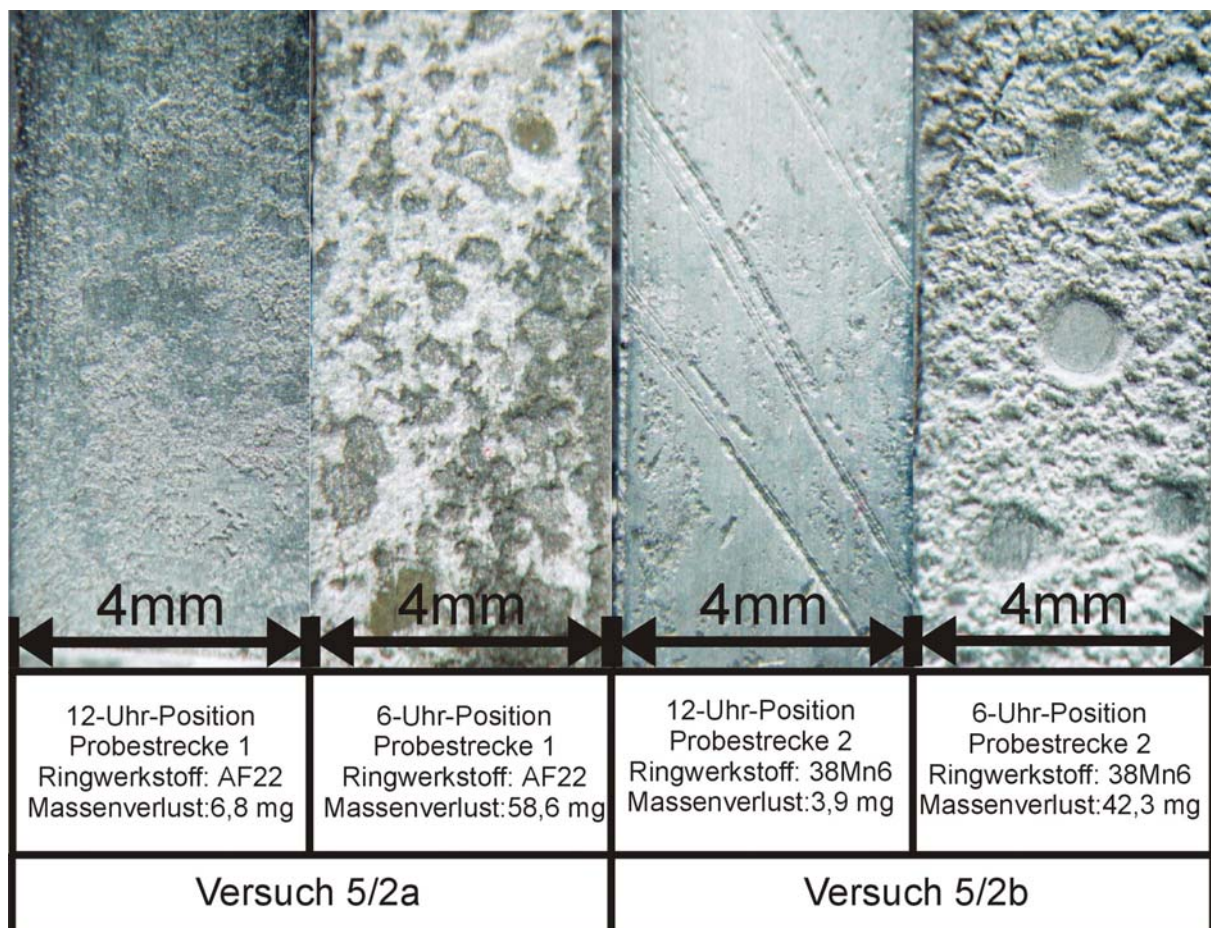


Abb. 64: Oberflächen der Coupons aus den beiden Probenstrecken des Versuchs mit Zusatz von Inhibitor B.

(Hydrophobierung: Erdgaskondensat GBW1 + 2 % PKW ($\overline{C_{35}}$); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS; **1000 vppm Inhibitor B**, 5 bar CO₂, T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38°C, 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹).

Im folgenden Versuch (Vers. 5/3) wurde 2500 vppm Inhibitor D zudosiert. Mit diesem Inhibitor wurde eine Verringerung des Massenverlustes von 99% in 6-Uhr-Position und 91% in 12-Uhr-Position in dem AF22 Messring bewirkt. Auch bei dem Probenring aus dem Werkstoff 38Mn6 trat an der Probe in 6-Uhr-Position eine Verminderung des Massenverlustes um 56% und an der 12-Uhr-Probe eine Verringerung des Massenverlustes um 75% auf. Lokalkorrosion konnte in keiner der beiden Systeme beobachtet werden (vgl. Tab. 36, Abb. 65).

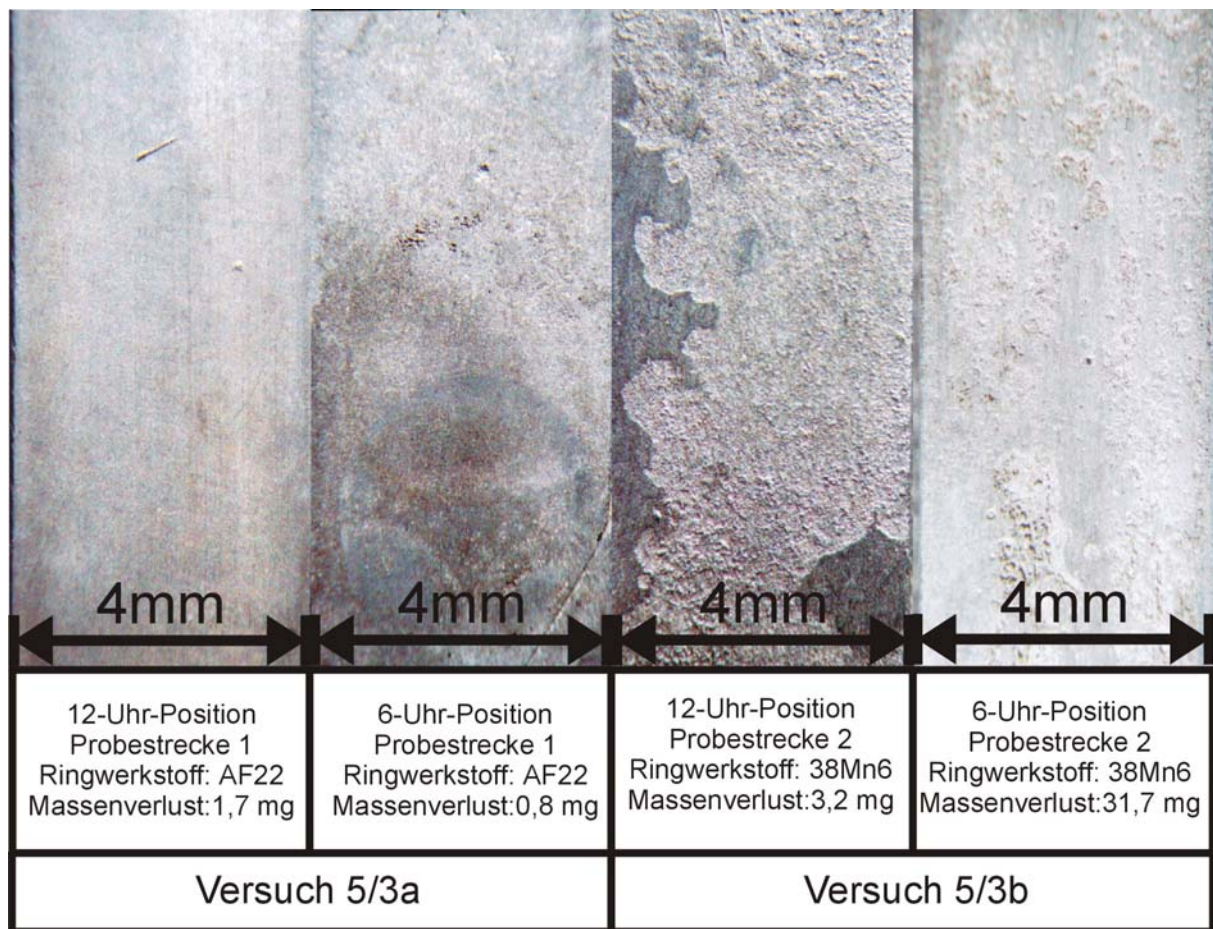


Abb. 65: Oberflächen der Coupons aus den beiden Probenstrecken des Versuchs mit Zusatz des Inhibitors D.

(Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW (C_{35}); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS; **1000 vppm Inhibitor D**, 5 bar CO_2 , $T_{\text{Flüssigkeit}}$: $54^\circ C$; $T_{\text{Rohroberfläche}}$: $38^\circ C$, 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min^{-1}).

Tab. 36: Spreitungsinhibition von X65-Proben bei CO₂-Korrosion unter laminaren Strömungsbedingungen (Versuche in Horizontalkreislaufanlage)^{a)}.

Vers.-Nr.	Ringwerkstoff	Kond.-Rate [ml m ⁻² s ⁻¹]	12-Uhr-Probe		6-Uhr-Probe		Inhibitor ^{b)}
			Δm [mg]	I _{max} [μm]	Δm [mg]	I _{max} [μm]	
5/1a	AF22	1,18	20,6	-	174	-	ohne
5/1b	38Mn6	1,81	12,8	< 35	71,9	< 35	
5/2a	AF22	1,20	6,8	-	58,6	-	B
5/2b	38mn6	2,15	3,9	< 35	42,3	< 35	
5/3a	AF22	2,37	1,7	-	0,8	-	D
5/3b	38Mn6	4,10	3,2	-	31,7	-	

^{a)} (Hydrophobierung: Erdgaskondensat GBW1 + 2 % PKW ($\overline{C_{35}}$); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10⁻² M TEPOS, 5 bar CO₂, T_{Flüssigkeit}: 54 °C; T_{Rohroberfläche}: 38 °C; 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹)

^{b)} Jeweils 1000 vppm Wirksubstanz.

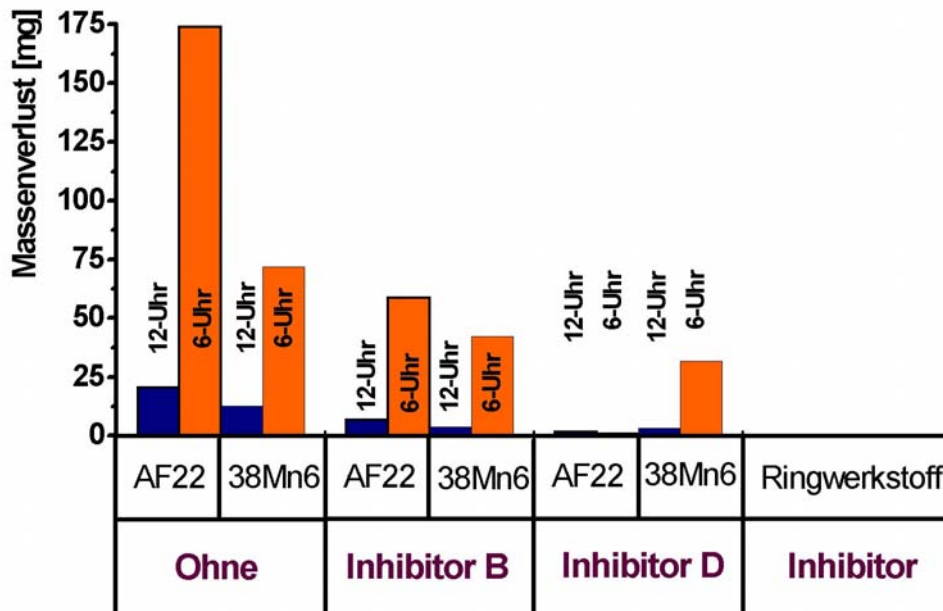


Abb. 66: Spreitungsinhibition von X65-Proben (4 x 2 x 40 mm) bei CO₂-Korrosion in blanken AF22- und 38Mn6-Rohrabschnitten (Vers.-Bedingungen vgl. Legende Tab. 36).

Beim Vergleich der Massenverluste erkennt man, dass durch den Einsatz des Inhibitors D auch unter laminaren Strömungsbedingungen ein effektiver Korrosionsschutz erzielt werden konnte (vgl. 3.4.2.1.1). Die höheren Massenverluste im Vergleich zur Stagnation unter sonst gleichen Bedingungen ist auf den schnelleren Austausch von CO₂ an der Grenzfläche zurückzuführen. Jedoch wurde auch der Spreitungsvorgang und damit auch der Inhibitortransport durch die Strömungsbewegung begünstigt (vgl. 3.3.3.1).

3.3.3.3 Einfluss der Einbauposition auf die Inhibitionseigenschaften

Um nachzuweisen, dass die höheren Massenverluste der X65-Proben im AF-22-Rohrabschnitt durch Elementbildung mit dem hochlegierten Stahl und nicht durch die Einbauposition verursacht ist, wurde ein Versuch durchgeführt in dem beide Rohrabschnitte aus dem Werkstoff 38Mn6 gefertigt waren. Dieses Experiment wurde mit Zusatz von 1000 vppm des Inhibitors D unter Standardbedingungen durchgeführt (Vers. 5/4). Die Ergebnisse sind in Tabelle 37 und den Abbildungen 67 und 68 zusammengefasst.

Tab. 37: Spreitungsinhibition von X65-Proben bei CO₂-Korrosion unter laminaren Strömungsbedingungen (Versuche in Horizontalkreislaufanlage)^{a)}.

Vers.-Nr.	Ringwerkstoff	Kond.- Rate [ml m ⁻² s ⁻¹]	12-Uhr-Probe		6-Uhr-Probe		Inhibitor ^{b)}
			Δm [mg]	I _{max} [μm]	Δm [mg]	I _{max} [μm]	
5/1a	AF22	1,18	20,6	-	174	-	ohne
5/1b	38Mn6	1,81	12,8	< 35	71,9	< 35	
5/3a	AF22	2,37	1,7	-	0,8	-	D
5/3b	38Mn6	4,10	3,2	-	31,7	-	
5/4a	38Mn6	3,89	6,2	-	10,9	-	D
5/4b	38Mn6	3,89	2,0	-	1,9	-	

^{a)} (Hydrophobierung: Erdgaskondensat GBW1 + 2 % PKW ($\overline{C_{35}}$); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10⁻² M TEPOS, 5 bar CO₂, T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38 °C; 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹)

^{b)} Jeweils 1000 vppm Wirksubstanz.

Man erkennt, dass der Inhibitor erwartungsgemäß (vgl. Vers. 5/3) sowohl in 6- als in 12-Uhr-Position den Massenverlust senkt (vgl. Abb. 68) und Lokalkorrosion verhindert (vgl. Abb. 67). Außerdem wurde ein geringerer Massenverlust bei Proben beobachtet, welche in der zweiten Einbaustrecke eingebaut waren. Jedoch wurde dies nicht durch die Einbauposition, sondern durch die geringere Kondensationsrate verursacht.

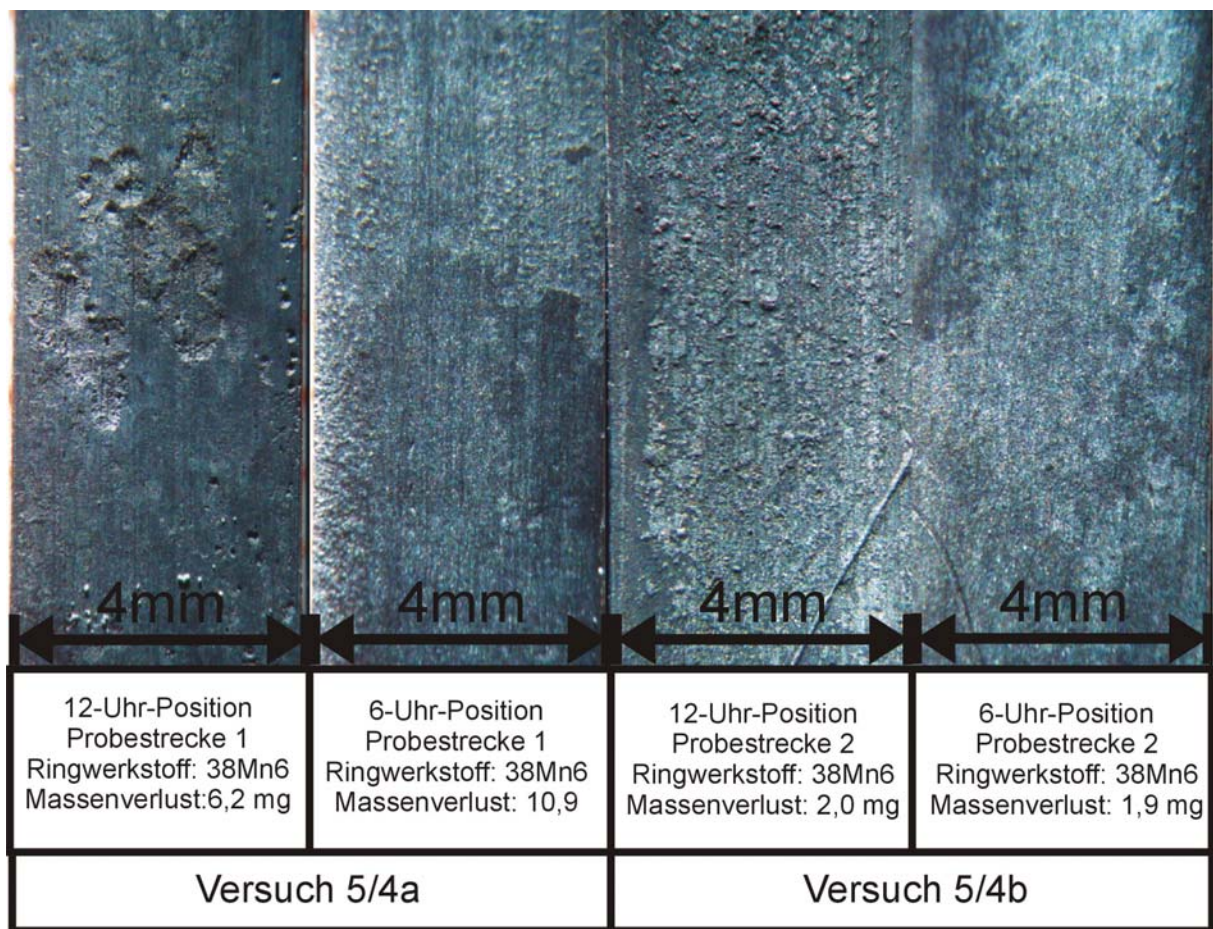


Abb. 67: Abgebeizte Oberflächen der Coupons aus den beiden Probestrecken des Versuchs mit Inhibitor D.

(Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW (C₃₅); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10⁻² M TEPOS; **1000 vppm Inhibitor D**, 5 bar CO₂, T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38°C, 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹).



Abb. 68: Spreitungsinhibition von X65-Proben (4 x 2 x 40 mm) bei CO₂-Korrosion in blanken AF22- und 38Mn6-Rohrabschnitten (Versuchsbedingungen vgl. Legende Tab. 37).

3.3.3.4 Spreitungsinhibition unter CO₂-Korrosionsbedingungen bei laminarer 2-phasiger Strömung

In vorangegangenen Versuchen wurde bereits nachgewiesen, dass eine Spreitung auch bei 2-phasiger Flüssigkeitsphase erfolgt (vgl. 3.3.1.9.1). Es wurde nun untersucht, ob auch der Transport eines zugefügten Inhibitors bis in die 12-Uhr-Position bei 2-phasiger Solenflüssigkeit realisiert werden kann.

Dazu wurde zu der wässrigen Phase 10% des natürlichen Erdgaskondensats GBW1 zugegeben. Um eine schnelle Entmischung in der Rohrstrecke zu bewirken, wurde die Strömungsgeschwindigkeit in der Rohrstrecke auf 2 m min⁻¹ erhöht. Bei dieser Geschwindigkeit konnte beobachtet werden, dass die Flüssigphase im Rohrkreislauf sich bereits vor der ersten Rohrstrecke in zwei Phasen entmischte. Damit die Flüssigphase im Kessel gut durchmischt blieb und die Flüssigkeit auch im Volumenverhältnis 90/10 (wässrige/organische) Phase in die Rohrstrecke gefördert wird, wurde die Geschwindigkeit des Rührers im Vorratskessel von 800 auf 1200 UpM erhöht. Ferner wurde bei diesem Versuch die Standardmethode für die Probenvorbereitung und -durchführung eingehalten (vgl. 3.2.3.2). Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 38 und Abbildung 69 zusammengefasst. Die Probencoupons sind in Abbildung 70 dargestellt.

Tab. 38: Spreitungsinhibition von X65-Proben bei CO₂-Korrosion unter laminaren Strömungsbedingungen bei ein- und zweiphasiger Flüssigkeitsströmung (Versuche in Horizontalkreislaufanlage)^{a)}.

Vers.-Nr.	Ringwerkstoff	Kond.-Rate [ml m ⁻² s ⁻¹]	12-Uhr-Probe		6-Uhr-Probe		Inhibitor ^{b)}
			Δm [mg]	I _{max} [μm]	Δm [mg]	I _{max} [μm]	
5/1a	AF22	1,18	20,6	-	174	-	ohne
5/1b	38Mn6	1,81	12,8	< 35	71,9	< 35	
5/4a	38Mn6	3,89	6,2	-	10,9	-	D
5/4b	38Mn6	3,89	2	-	1,87	-	
5/5a	38Mn6	3,67	1,4	-	2,44	-	D
5/5b	38Mn6	3,69	1,7	-	10,2	-	

a) (Hydrophobierung: Erdgaskondensat GBW1 + 2 % PKW (C₃₅); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10⁻² M TEPOS, 5 bar CO₂, T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38 °C; 192 h, Flüssigkeitsgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹ bei Vers 5/1 und 5/4, 2 m min⁻¹) bei Vers 5/5)

b) Jeweils 1000 vppm Wirksubstanz.

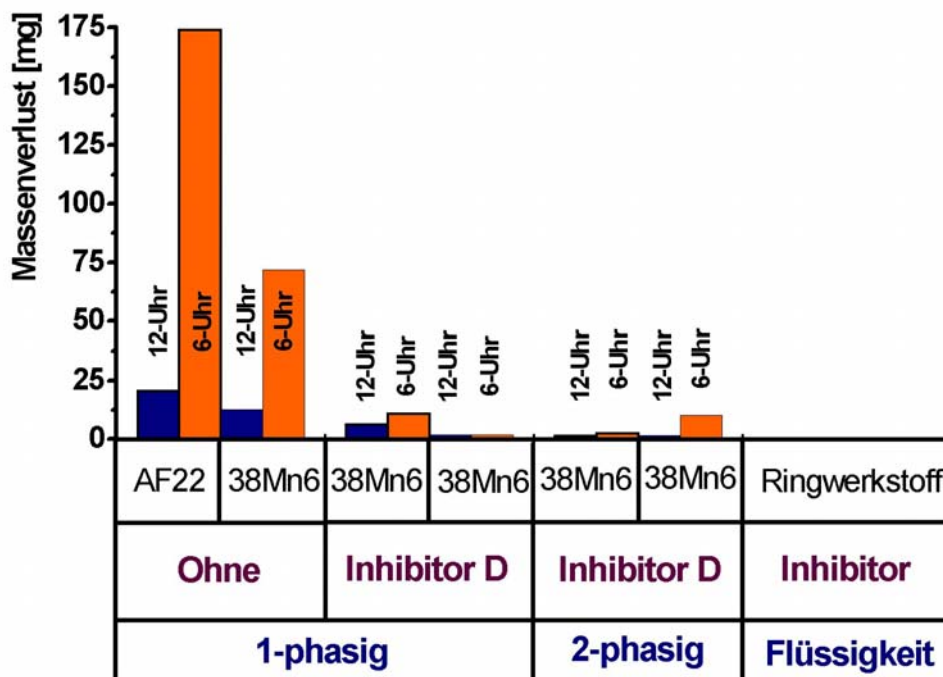


Abb. 69: Spreitungsinhibition von X65-Proben (4 x 2 x 40 mm) bei CO₂-Korrosion in blanken AF22- und 38Mn6-Rohrabschnitten (Versuchsbedingungen vgl. Legende Tab. 38).

Die reduzierten Massenverluste (vgl. Tab. 38, Abb. 69) der Proben zeigten, dass auch bei zweiphasiger Flüssigkeitsströmung eine ausreichende Menge des Inhibitors bis zur 12-Uhr-Position transportiert wurde. Durch die organische Phase über der wässrigen Phase ist eine Orientierung der Tensidmoleküle mit der hydrophilen Kopfgruppe in die wässrige und den hydrophoben Rest in die organische Phase begünstigt (vgl. 3.1; Abb. 21). Ein Übergang in die dünne KW-Phase der Hydrophobierungsschicht an der Stahlrohrinnenoberfläche ist dadurch leichter möglich. Der Transport des Inhibitors erfolgte somit ebenfalls schneller, was sich in einer Abnahme der Massenverluste im Vergleich zu dem einphasigen Versuch zeigte (vgl. Tab. 38, Abb. 69). Aus den Abbildungen der Probencoupons (vgl. Abb. 70) sieht man, dass keine Lokalkorrosion eingetreten war.

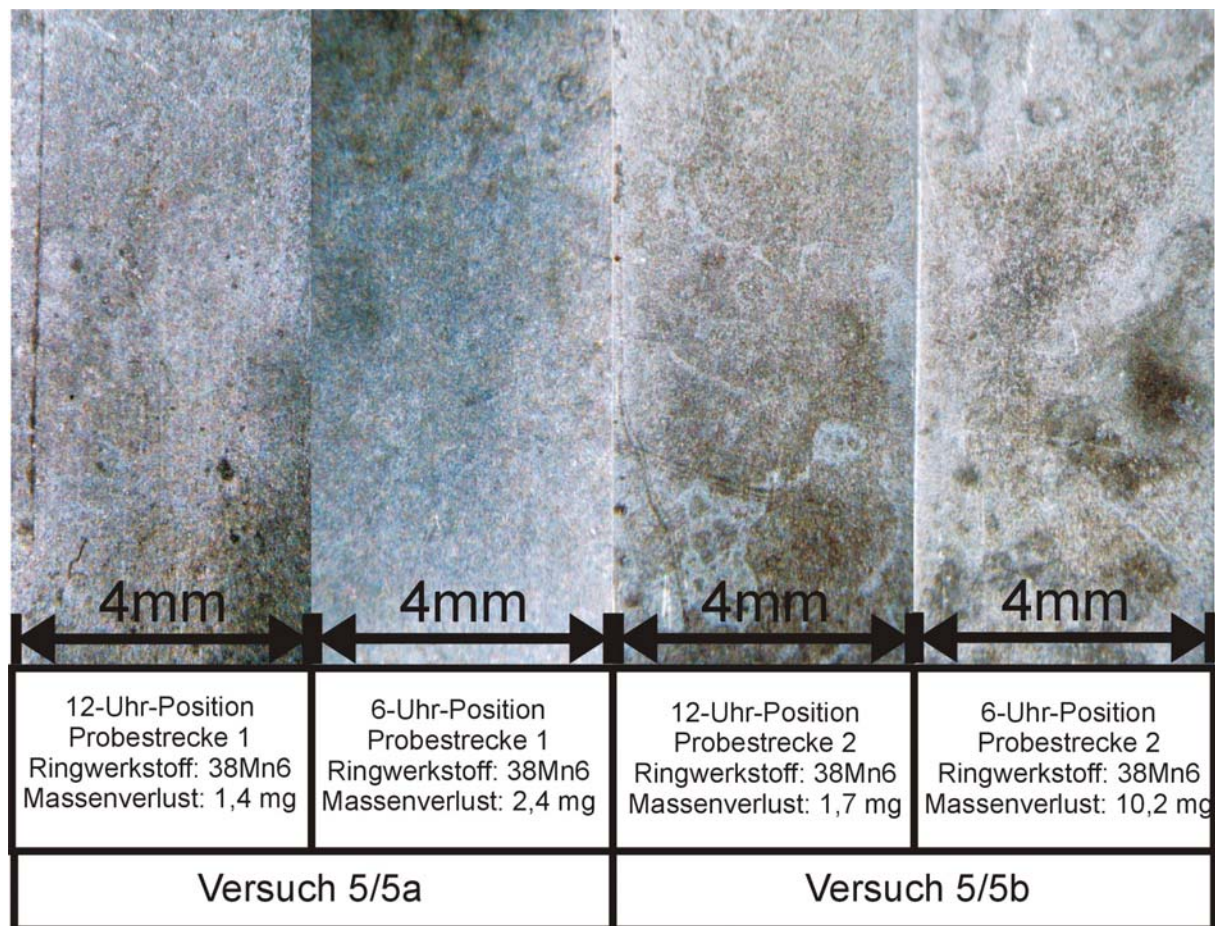


Abb. 70: Abgebeizte Oberflächen der Coupons aus den beiden Probestrecken des Versuchs mit Inhibitor D.

(Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW (\bar{C}_{35}); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS; **1000 vppm Inhibitor D**, 5 bar CO_2 , $T_{\text{Flüssigkeit}}$: 54°C ; $T_{\text{Rohroberfläche}}$: 38°C , 192 h, Flüssigkeitsgeschwindigkeit: 2 m min^{-1}).

3.3.3.5 Spreitungsinhibition unter Leangas-Korrosionsbedingungen bei laminarer Strömung

In vorangegangenen Versuchen wurde sowohl unter Leangas-Korrosionsbedingungen und Stagnation (vgl. 3.3.2.2) als auch unter CO₂-Korrosionsbedingungen und laminarer Strömung (vgl. 3.3.3.2) nachgewiesen, dass es mit dem Spreitungsverfahren gelingt, Inhibitoren bis in die 12-Uhr-Position zu transportieren. Es wurde nun untersucht, ob auch unter Leangas-Korrosionsbedingungen und laminarer Strömung eine ausreichende Inhibitionswirkung zum Schutz gegen abtragende Korrosion und Lokalkorrosion erzielbar ist. Hierzu wurden verschiedene Korrosionsversuche unter den Bedingungen laminarer Flüssigkeitsströmung durchgeführt. Weiter wurde bei allen Versuchen eine Kondensationsrate oberhalb der kritischen Kondensationsrate eingestellt. Die Versuchsvorbereitung und Durchführung erfolgte nach der Standardmethode (vgl. 3.2.3.2) Die Messdaten sind in Tabelle 39 aufgelistet.

Tab. 39: Spreitungsinhibition von X65-Proben bei Leangas-Korrosion unter laminaren Strömungsbedingungen bei ein- und zweiphasiger Flüssigkeitsströmung (Versuche in Horizontalkreislaufanlage)^{a)}.

Vers.-Nr.	Ringwerkstoff	Kond.- Rate [ml m ⁻² s ⁻¹]	12-Uhr-Probe		6-Uhr-Probe		Inhibitor ^{b)}
			Δm [mg]	I _{max} [μm]	Δm [mg]	I _{max} [μm]	
6/1a	AF22	1,59	9,5	-	26,5	120	ohne
6/1b	38Mn6	2,68	4,8	-	14,2	< 40	
6/2a	AF22	1,83	3,0	-	25,3	50	D
6/2b	38mn6	2,51	3,5	-	2,6	-	
6/3a	AF22	1,69	15,4	7,2	26,8	13,4	D ^{c)}
6/3b	38Mn6	1,94	2,5	1,3	17,8	8,9	

a) (Hydrophobierung: Erdgaskondensat GBW1 + 2 % PKW ($\overline{C_{35}}$); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10⁻² M TEPOS (Vers. 6/1 und 6/2) bzw. 0,6 g l⁻¹ NIFT B (Vers. 6/3), 5 bar CO₂ + 360 ppm H₂S T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38 °C; 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹ bei Vers. 6/1 und 6/2; 2 m min⁻¹ bei Vers. 6/3)

b) Jeweils 1000 vppm Wirksubstanz.

c) 2-phasiger Flüssigkeitsstrom; 384h.

Zunächst wurde ein Null-Versuch (Vers. 6/1) durchgeführt. Als Versuchsparameter wurden eingestellt: Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW ($\overline{C_{35}}$); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS; ohne Inhibitor, 5 bar CO₂ + 360 ppm H₂S, T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38°C, 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹. Abbildung 71 gibt eine Übersicht über die Oberflächen der Probencoupons aus den beiden Probenstrecken dieses Nullversuchs nach dem Abbeizen der Deckschicht. In diesem nicht inhibierten Versuch wurde in beiden Proben aus der 6-Uhr-Position Lochkorrosion beobachtet.

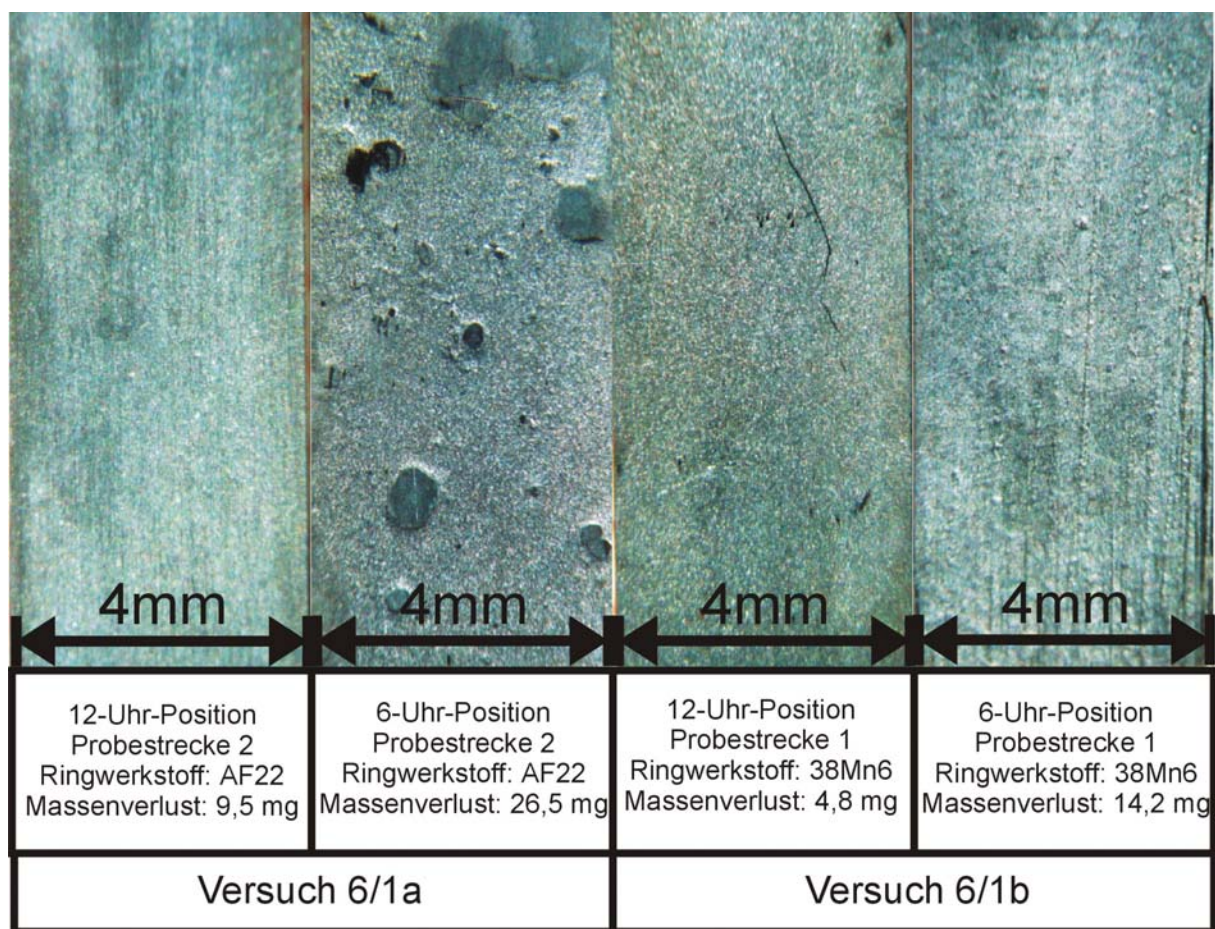


Abb. 71: Oberflächen der Coupons aus den beiden Probenstrecken des uninhibierten Versuchs unter Leangaskorrosionsbedingungen.

(Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW ($\overline{C_{35}}$); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS; **Inhibitor: ohne**, 5 bar CO₂ + 360 ppm H₂S, T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38°C, 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹).

Die Massenverluste für die Proben aus der 12-Uhr-Position betragen 4,8 mg im 38Mn6-Ring und 9,5 mg im AF22-Ring und jeweils 14,2 mg und 26,5 mg für die Proben aus der 6-Uhr-Position. Die höheren Massenverluste und der signifikant verstärkte Lokalangriff der Proben im AF22-Messring sind auch hier auf Elementbildung mit dem höher legierten Ringwerkstoff zurückzuführen.

Der zweite Versuch (Vers. 6/2) wurde unter sonst gleichen Bedingungen unter Einsatz von 2500 vppm (1000 vppm bezogen auf dem Wirkstoff) des Korrosionsinhibitors D durchgeführt (vgl. Tab. 39). Die Probencoupons sind in Abbildung 72 dargestellt.

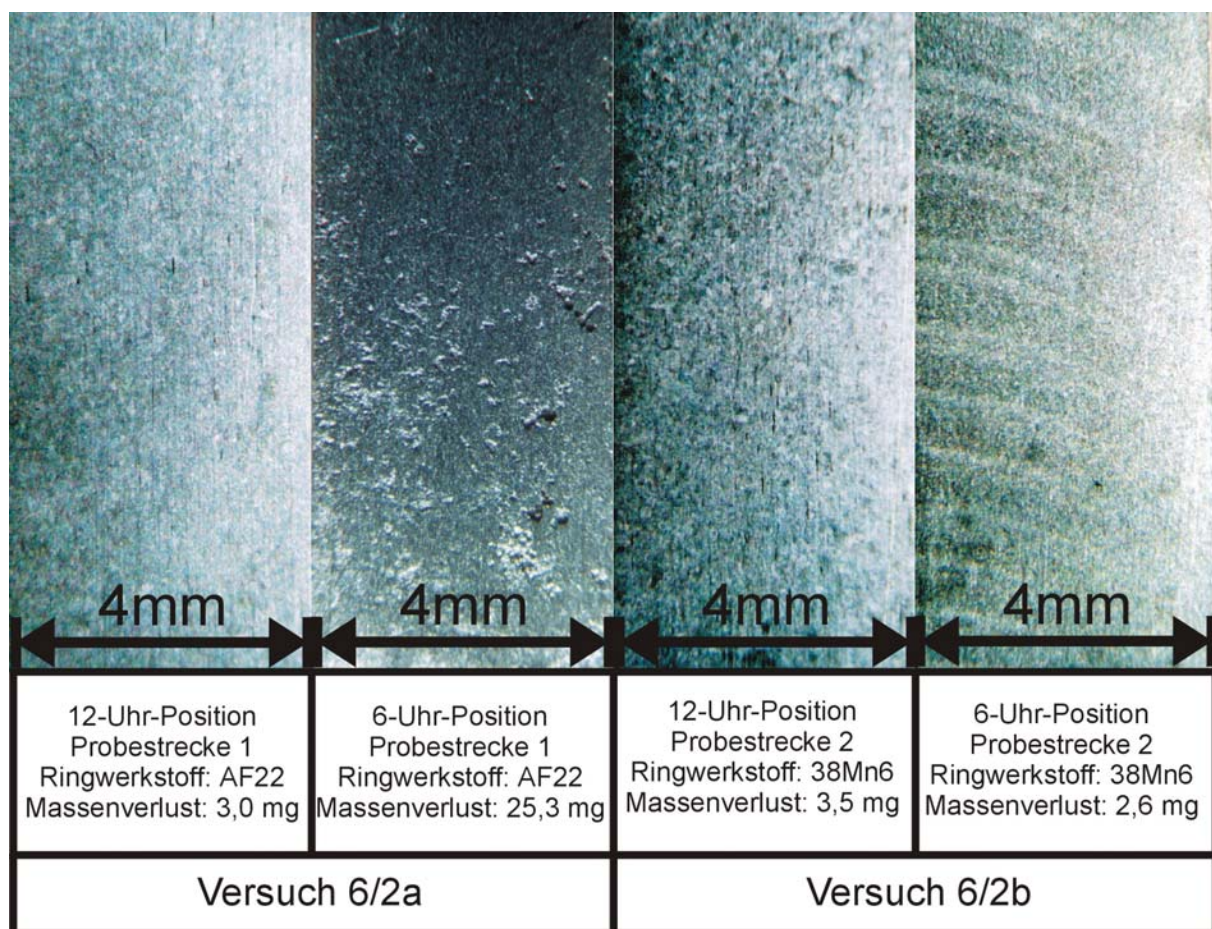


Abb. 72: Abgebeizte Oberflächen der Coupons aus den beiden Probenstrecken des Versuchs 6/2 unter Leangaskorrosionsbedingungen.

(Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW (C₃₅); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10⁻² M TEPOS; **1000 vppm Inhibitor D**, 5 bar CO₂ + 360 ppm H₂S, T_{Flüssigkeit}: 54°C; T_{Rohroberfläche}: 38°C, 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹).

An der 6-Uhr-Probe im 38Mn6-Ring konnte mit dem Inhibitor D Lokalkorrosion verhindert werden. Die 6-Uhr-Probe im AF22-Ring zeigte jedoch Lokalkorrosion. Auf beiden Proben in 12-Uhr-Position wurden bei der optischen Beurteilung unter dem Lichtmikroskop Oberflächenrisse durch Wasserstoffschäden beobachtet. Der Inhibitionseffekt (69 bzw. 27% für die Proben in 12-Uhr-Position; 5 bzw. 82% für die Proben in 6-Uhr-Position) zeigte, dass das Prinzip der Spreitungsinhibition grundsätzlich auch bei Leangaskorrosionsbedingungen angewendet werden kann, jedoch der geeignete Inhibitor auszuwählen ist.

Im dritten Versuch (Vers. 6/3) wurde die Inhibition unter Leangas-Korrosionsbedingungen bei 2-phasiger Flüssigkeitsströmung in Gegenwart des Inhibitors D untersucht. Gleichzeitig wurde bei diesem Versuch das Spreitungstensid NIFT B ($0,6 \text{ g l}^{-1}$) (vgl. 3.3.1.9.2) eingesetzt. Wegen des 2-phasigen Flüssigkeitsstroms wurde die Flüssigkeitgeschwindigkeit auf 2 m min^{-1} und die Rührergeschwindigkeit im Vorratsgefäß auf 1200 UpM erhöht (vgl. 3.3.3.4). Ferner wurde die Versuchszeit auf 384 h erhöht, um die Gewährleistung einer Inhibition über einen längeren Zeitraum feststellen zu können. Bezogen auf die um die Hälfte kürzere Versuchszeit (Massenverluste wurden halbiert) wurden insgesamt geringere Massenverluste erzielt (vgl. Tab. 39, Abb. 73).

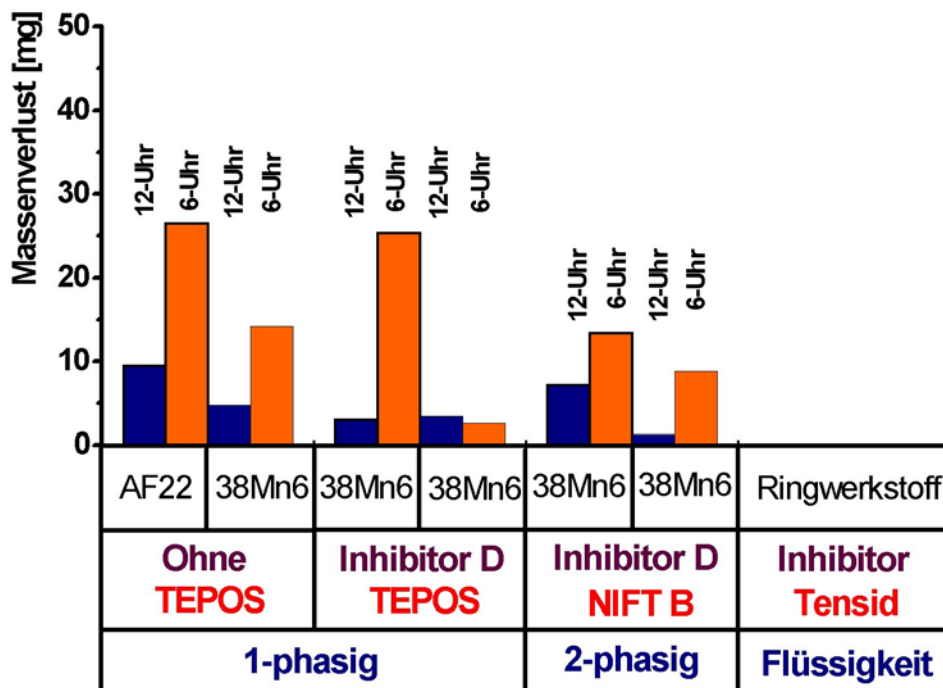


Abb. 73: Spreitungsinhibition von X65-Proben (4 x 2 x 40 mm) bei Leangas-Korrosion in blanken AF22- und 38Mn6-Rohrabschnitten (Versuchsbedingungen vgl. Legende Tab. 39).

Damit konnte nachgewiesen werden, dass eine Inhibition nach dem Spreitungsprinzip auch unter Bedingungen der Leangaskorrosions mit 2-phasigem Flüssigkeitsstrom und dem Spreitungstensid NIFT B ($0,6 \text{ g l}^{-1}$) erreicht werden kann. Auch bei diesem Versuch wurden auf Grund von Elementbildung höhere Massenverluste bei den Proben im AF22-Ring beobachtet. Mit dem Spreitungstensid NIFT B und 2-phasigem Flüssigkeitsstrom konnte Lokalkorrosion bei allen Proben verhindert werden (vgl. Abb. 74).

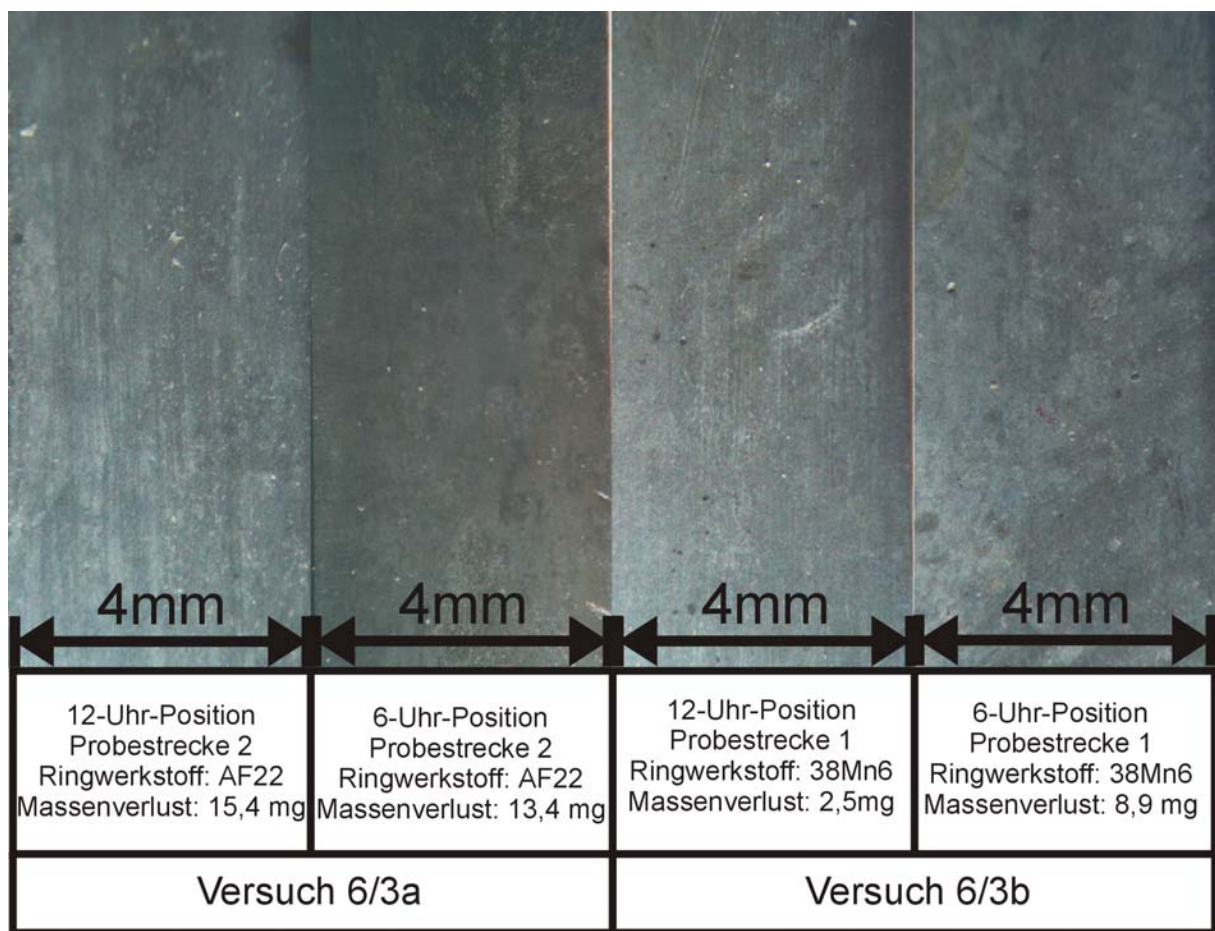


Abb. 74: Abgebeizte Oberflächen der Coupons aus den beiden Probestrecken des Versuchs 6/3 unter Leangaskorrosionsbedingungen.

(Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW (C_{35}); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + $0,6 \text{ g l}^{-1}$ NIFT B; **1000 vppm Inhibitor D**, 5 bar CO_2 + 360 ppm H_2S , $T_{\text{Flüssigkeit}}$: 54°C ; $T_{\text{Rohroberfläche}}$: 38°C , 384 h, Flüssigkeitsgeschwindigkeit: 2 m min^{-1})

Bei der visuellen Überprüfung der Proben aus Versuch 6/3 (vgl. Abb. 74) wurden bei allen Proben sehr kleine elliptische Löcher mit Lochtiefen bis 220 μm beobachtet. Wegen der Lochform wurde vermutet, dass es sich hier nicht um Lochkorrosion als solches, sondern um bevorzugtes Herauslösen von Mangansulfideinschlüssen handelte. Die Proben wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) unter Einbeziehung der Energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) untersucht (vgl. Abb. 75).

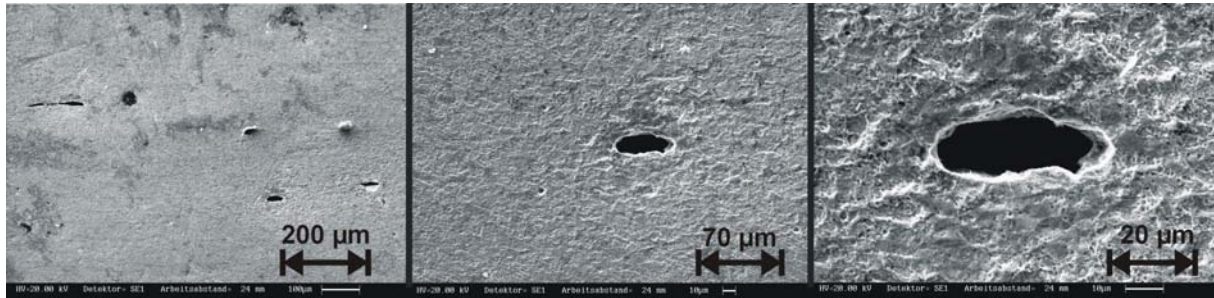
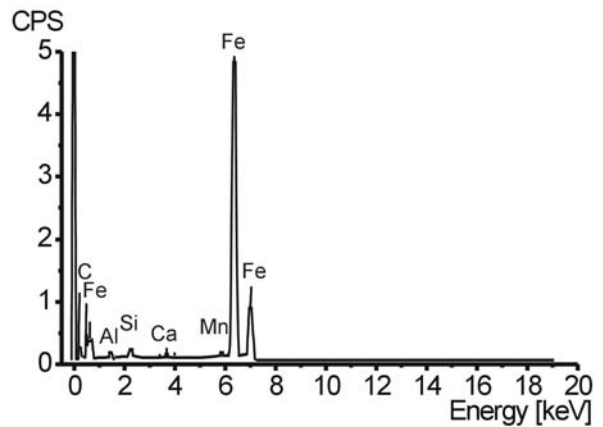
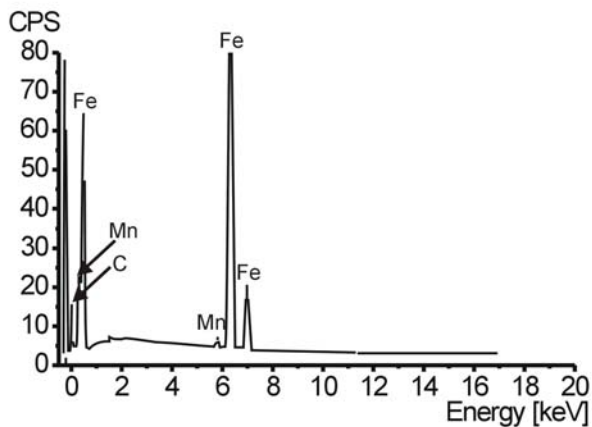


Abb. 75: REM-Aufnahme eines der Löcher bei verschiedenen Vergrößerungen.

Für die Stahloberfläche wurde eine für diesen Werkstoff typische Zusammensetzung gefunden (vgl. Abb. 76a). Bei der EDX-Analyse wurden im Lochinneren Elemente (Ca, Al) gefunden, deren Herkunft nur aus Rückständen der Mangansulfidzeilen stammen können (Ca, Al) (vgl. Abb. 76b). Die Probencoupons wurden für diesen Versuch also mit einer ungünstigen Walzrichtung gefertigt.

Außer den beschriebenen Löcher konnte kein Lokalangriff beobachtet werden. Der Inhibitor D verhinderte somit in diesem Versuch das Auftreten von Lokalkorrosion. Der bessere Korrosionsschutz kann auf den leichteren Übergang der oberflächenaktiven Substanzen aus der mit organischen Phase überschichteten wässrigen Phase zurückgeführt werden (vgl. 3.3.3.4). Das Spreitungstensid NIFT B zeigte eine Eignung zur Spreitungsinhibition schon bei $0,6 \text{ g l}^{-1}$. Jedoch konnte mit diesem Versuch (Vers. 6/3) nicht beurteilt werden, ob die bessere Inhibitionswirkung auf den 2-phasigen Flüssigkeitsstrom oder zusätzlich auf die Transporteigenschaften des Tensids NIFT B zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist hier, dass das gleiche Tensid in Prüfwellenversuche keine Spreitungaktivität gezeigt hatte (vgl. 3.3.1.9.2).



a) Elementanalyse der Metalloberfläche

b) Elementanalyse im Lochinneren

Abb. 76: Beispiel einer Elementanalyse der Probencoupons auf der Metalloberfläche (a) und im Lochinneren (b) (vgl. Abb. 75).

3.3.3.6 Spreitungsinhibition unter Sauergaskorrosionsbedingungen bei laminarer Strömung

Die Einsetzbarkeit der Spreitungsinhibition wurde auch für Sauergaskorrosionsbedingungen und laminarer Strömung überprüft. Ein Nullversuch wurde zunächst unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW ($\overline{C_{35}}$); Solenflüssigkeit: 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS; 2 bar H_2S ; $T_{\text{Flüssigkeit}}$: $43^\circ C$; $T_{\text{Rohrroberfläche}}$: $29^\circ C$, 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min^{-1} . Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 40 und Abbildung 78 dargestellt.

Man erkennt, dass im uninhibierten System (Vers. 7/1) in 12-Uhr-Position stets höhere Metallabträge stattfanden als in 6-Uhr-Position. Diese Erscheinung ist auf die gute Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in dem dünnen Flüssigkeitsfilm auf der Metallwand zurückzuführen. Sowohl in 6-Uhr- als in 12-Uhr-Position wurde das Auftreten von Lokalkorrosion beobachtet (vgl. Abb. 77).

In einem zweiten Versuch unter Sauergaskorrosionsbedingungen (Vers. 7/2) wurden nun 1000 vppm des für den Sauergasbereich erprobten Inhibitors A zugesetzt. Da dieser Inhibitor weder wasserlöslich noch wasserdispergierbar ist, wurde Versuch 7/2 bei zweiphasigem Flüssigkeitsstrom durchgeführt.

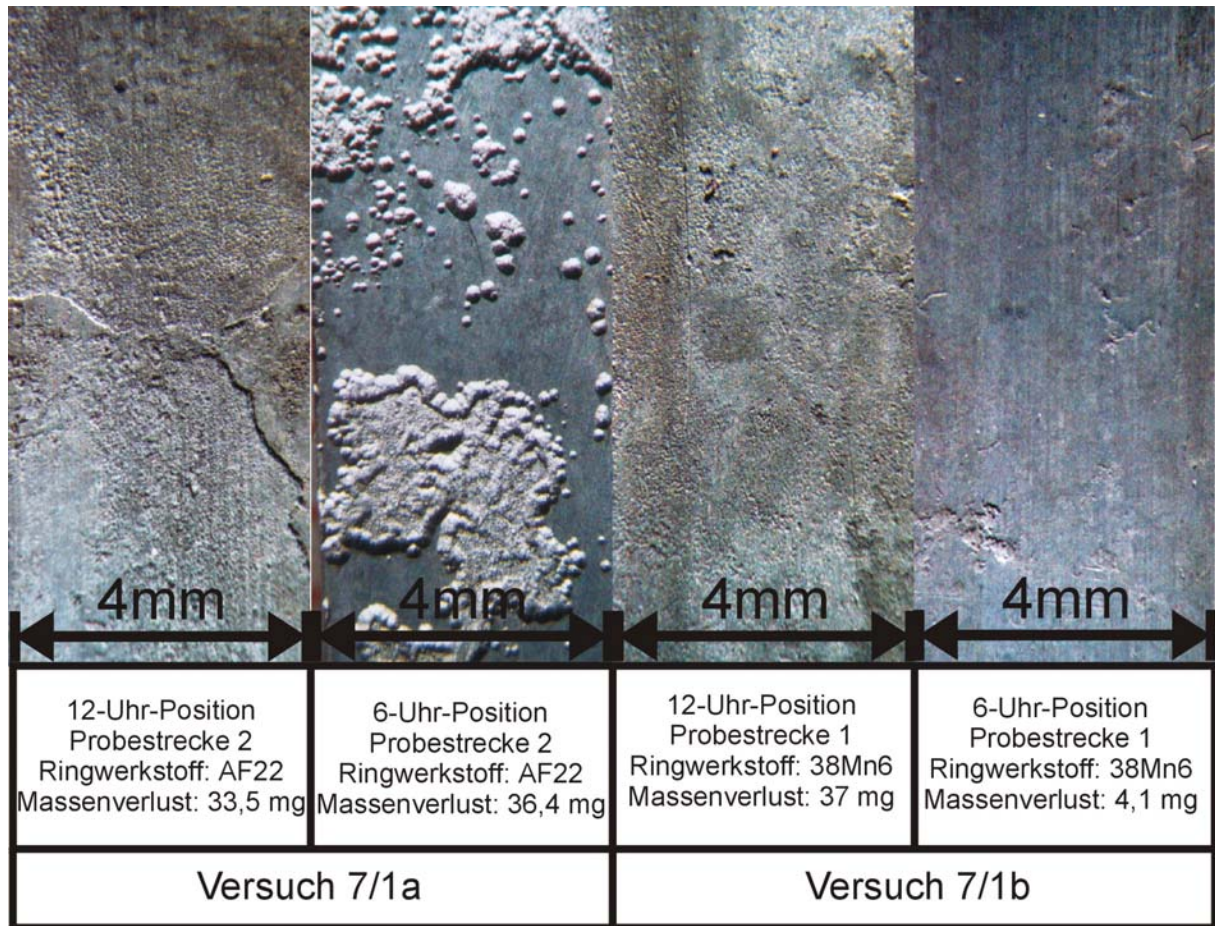


Abb. 77: Gebeizte Oberflächen der Coupons aus den beiden Probenstrecken des Versuchs 7/1 unter Sauerungskorrosionsbedingungen.

(Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW (C_{35}); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS; **Inhibitor: Ohne**, 2 bar H_2S , $T_{\text{Flüssigkeit}}$: 43°C; $T_{\text{Rohroberfläche}}$: 29°C, 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min^{-1})

Wegen des 2-phasigen Flüssigkeitsstroms wurde die Flüssigkeitgeschwindigkeit auf 2 m min^{-1} und die Rührergeschwindigkeit im Vorratsbehälter auf 1200 UpM erhöht (vgl. 3.3.3.4). Die Ergebnisse des Versuchs mit Inhibitor A sind in Tabelle 40 und Abbildung 79 zusammengefasst. Man erkennt, dass bei allen im 38Mn6-Probenring eingesetzten Coupons Lokalkorrosion verhindert werden konnte. Die im AF22-Probenring eingesetzten Coupons erlitten trotz des galvanischen Effekts deutlich geringeren Lokalkorrosionsangriff, der in 12-Uhr-Position sogar verhindert werden konnte. In 6-Uhr-Position wurde statt Lochkorrosion mit Lochtiefen bis zu 220µm nur noch beginnende Lokalkorrosion beobachtet. Dort traten auch kleinere Massenverluste auf. Bemerkenswert ist der Anstieg des Abtrags in 6-Uhr-Position des 38Mn6 Probenrings, der jedoch nicht zu Lokalkorrosion führte.

Tab. 40: Spreitungsinhibition von X65-Proben bei Sauergas-Korrosion unter laminaren Strömungsbedingungen bei ein- und zweiphasiger Flüssigkeitsströmung (Versuche in Horizontalkreislaufanlage)^{a)}.

Vers.-Nr.	Ringwerkstoff	Kond.- Rate [ml m ⁻² s ⁻¹]	12-Uhr-Probe		6-Uhr-Probe		Inhibitor ^{b)}
			Δm [mg]	I_{max} [μm]	Δm [mg]	I_{max} [μm]	
7/1a	AF22	1,72	33,5	-	36,4	-	ohne
7/1b	38Mn6	3,82	37,0	-	4,1	-	
7/2a	AF22	1,39	32,0	-	21,6	-	A ^{c)}
7/2b	38Mn6	2,51	1,3	-	20,4	-	

a) (Hydrophobierung: Erdgaskondensat GBW1 + 2 % PKW (C_{35}); Solenflüssigkeit: 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS, 2 bar H₂S $T_{Flüssigkeit}$: 54°C; $T_{Rohroberfläche}$: 38 °C; 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 1 m min⁻¹ bei Vers. 7/1, 2 m min⁻¹ bei Vers. 7/2)

b) Jeweils 1000 vppm Wirksubstanz.

c) 2-phasiger Flüssigkeitsstrom (10 Vol% Kondensat GBW 1).

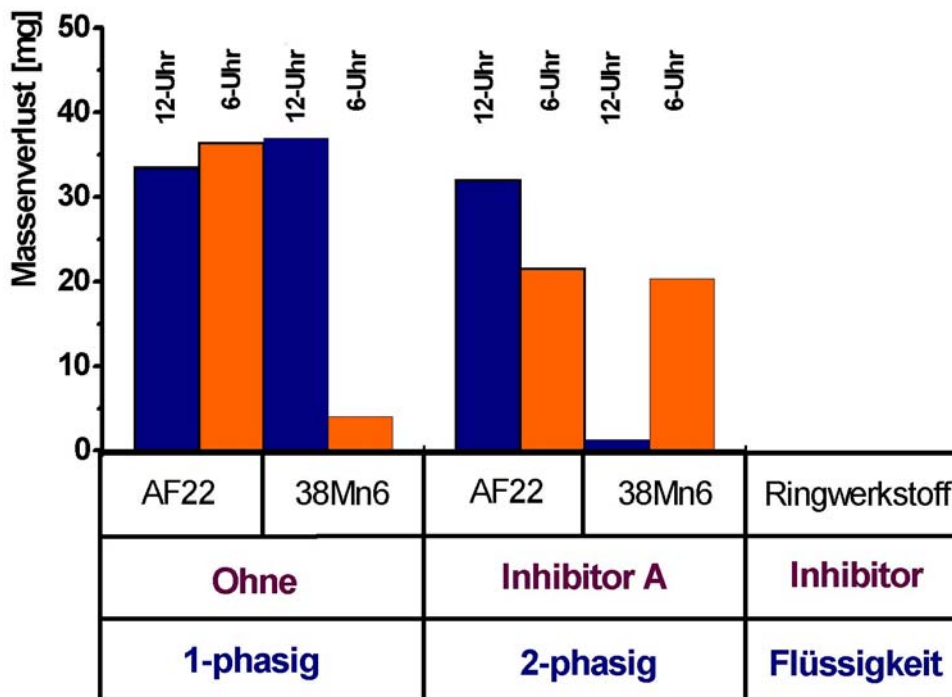


Abb. 78: Spreitungsinhibition von X65-Proben (4 x 2 x 40 mm) bei Sauergas-Korrosion in blanken AF22- und 38Mn6-Rohrabschnitten (Versuchsbedingungen vgl. Legende Tab. 40).

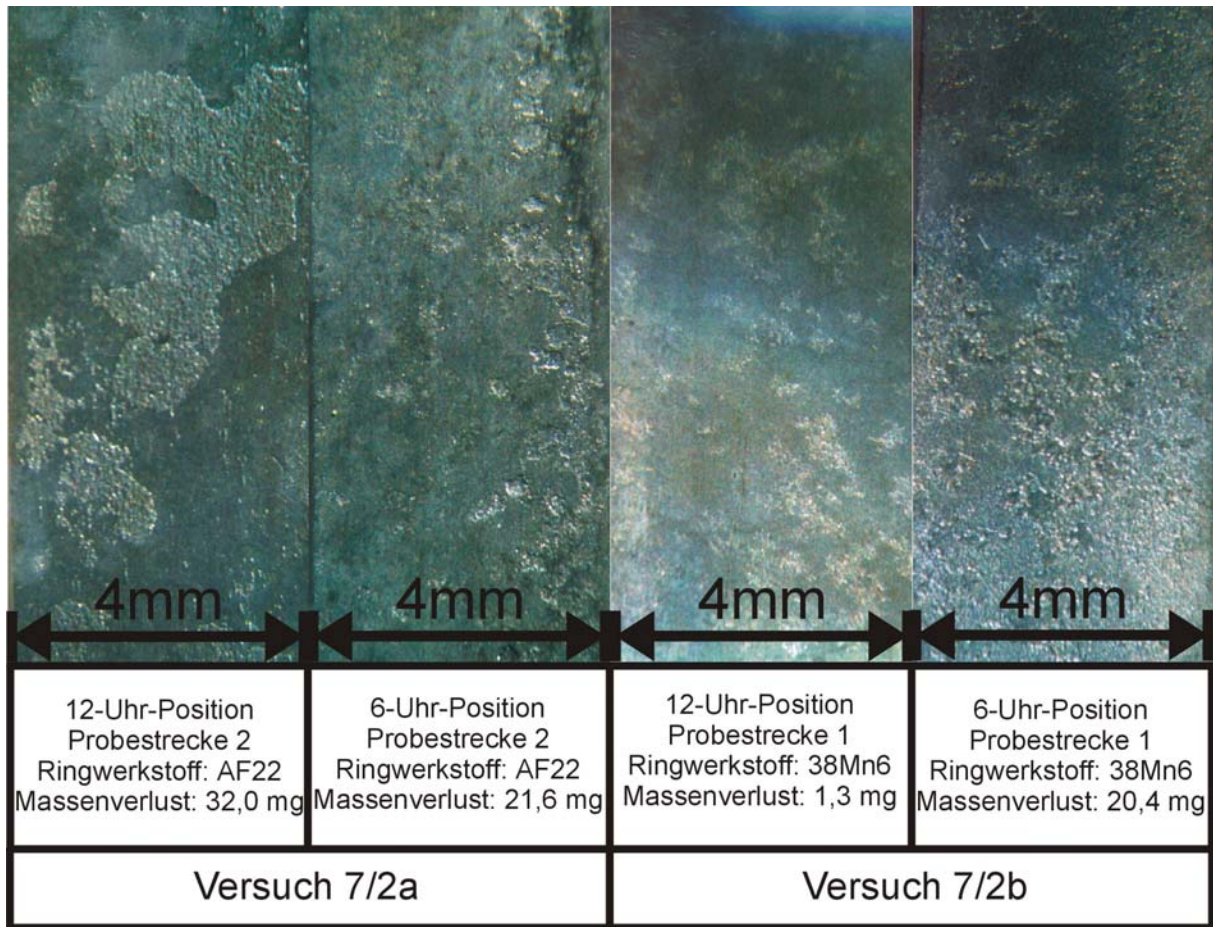


Abb. 79: Gebeizte Oberflächen der Coupons aus den beiden Probenstrecken des Versuchs 7/2 unter Sauergaskorrosionsbedingungen.

(Hydrophobierung: Erdgaskondensat Feld Großburgwedel 1 (GBW1) mit 2 % PKW ($\overline{C_{35}}$); Solenflüssigkeit 0,1 M NaCl + 10^{-2} M TEPOS + 10% Kondensat GBW1; **1000 vppm Inhibitor A**, 2 bar H₂S, T_{Flüssigkeit}: 43°C; T_{Rohroberfläche}: 29°C, 192 h, Flüssigkeitgeschwindigkeit: 2 m min⁻¹).

Somit wurde nachgewiesen, dass die Spreitungsinhibition auch unter Sauergaskorrosionsbedingungen eingesetzt werden kann. Mit Hilfe eines Sauergasinhibitors gelingt eine Senkung der Massenverluste und eine Verhinderung der Lokalkorrosion in Rohrabschnitten aus dem Werkstoff 38Mn6 sogar unter den Bedingungen des 2-phasigen Flüssigkeitsstroms. Wegen der Elementbildung mit dem Werkstoff AF22 konnte die Lokalkorrosion hier nicht vollständig verhindert werden, jedoch wurde auch bei diesen Proben der Massenverlust gesenkt und die Lokalkorrosion vermindert.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Realisierbarkeit des Konzepts der Spreitungsinhibition von Nassgastransportleitungen systematisch untersucht und experimentell erprobt.

Der erste Teil der Arbeit war dem Studium der Spreitungsaktivität wässriger Lösungen verschiedener Stoffklassen amphipathischer Verbindungen (Alkanolamine, höhermolekulare Monocarbonsäuren, Lactobionsäurederivate, aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren, ionische und nichtionische Fluortenside) bei pipelinerelevanten Umgebungsbedingungen gewidmet. Wesentliche Parameter waren die Konzentration der Wirkstoffe (1 bis 10 mM) und gelöster Salze (insbesondere Natriumchlorid) sowie die Natur und Hydrophobie der bespreiteten Feststoffoberfläche. Methodisch wurde das Spreitungsverhalten der Lösungen nach der Geschwindigkeit beurteilt, mit der ein Flüssigkeitsfilm aus einer stagnierenden Solenflüssigkeit in einem waagerechten Rohrabschnitt (Durchmesser 52 mm) auf der Innenwand bis in die 12-Uhr-Position emporsteigt.

Besonders spreitungsaktive Systeme wurden anschließend auf ihr Transportvermögen für Korrosionsinhibitoren unter pipelinerelevanten CO₂- und H₂S-Korrosionsbedingungen und auch bei gleichzeitiger Korrosion überprüft. Dies erfolgte sowohl in druckfesten Ringmesszellen als auch in einer für Hochdruckbedingungen ausgelegten, Pipeline-simulierenden Horizontalkreislaufapparatur.

Das Screening des Spreitungsverhaltens ausgewählter Verbindungstypen erfolgte überwiegend auf der blanken, hydrophobierten Oberfläche eines Rohrabschnittes aus austenitisch-ferritischem Stahl (W.-Nr. 1.4462; Kurzbezeichnung AF22). Die Hydrophobierung erfolgte in der Regel durch Tauchen des Rohrabschnittes in eine Lösung aus 2% Paraffinöl (mittlere Kettenlänge C₃₅) in einem natürlichen Erdgaskondensat und anschließendes Verdampfen des Lösemittels. In einer gesonderten Versuchsserie wurde der Einfluss anderer organischer Lösemittel auf die Spreitungsbegünstigung der hydrophobierten Oberfläche untersucht.

Es wurde gefunden, dass Mono- und Dialkanolamine eine geringe, Trialkanolamine jedoch keine Spreitungsaktivität besitzen. Die Anwesenheit gelöster Salze wirkt sich

negativ aus. Höhermolekulare Monocarbonsäuren wie Laurinsäure besitzen selbst keine Spreitungsaktivität. In Gegenwart von n- oder i-Butanol erfolgt jedoch auch in Anwesenheit gelöster Salze innerhalb von 4 bis 14 Stunden eine Spreitung bis in die 12-Uhr-Position. Lactobionsäurederivate (das Kaliumsalz sowie das Oleylamid), welche wegen ihrer Umweltverträglichkeit von großem Interesse sind, erlaubten bereits in einer Konzentration von 1 mM innerhalb von 3-4 Stunden eine 12-Uhr-Spreitung. Die Anwesenheit von Salzen begünstigt hier den Spreitungsvorgang, der übrigens auch auf nicht hydrophobierter Stahloberflächen zur vollständigen Benetzung der Oberfläche führt.

Bei den aromatischen Dicarbonsäuren Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure sowie bei den höhermolekularen aliphatischen C₈-C₁₆-Dicarbonsäuren wurde wegen der geringen Wasserlöslichkeit kein Spreiten beobachtet. Dagegen besitzen die C₂-C₆-Dicarbonsäuren einschließlich der Maleinsäure das Potential zum Spreiten bis in die 12-Uhr-Position. Hierfür werden jedoch zwischen 18 und 25 Stunden benötigt. Die Anwesenheit gelöster Salze verschlechtert bzw. verhindert u.U. sogar die Spreitung. Sie wird durch zusätzliche Dosierung von n-Butanol begünstigt. Diese Maßnahme ermöglicht sogar ein Spreiten von C₁₂-Dicarbonsäure-Lösungen. Die kürzesten 12-Uhr-Spreitungszeiten (ca. 18 h) wurden bei der Adipinsäure erzielt.

Mit Perfluortensiden wurden die höchsten Spreitungsgeschwindigkeiten gemessen. Mit 0,3 g l⁻¹ ethoxyliertem Perfluoroktanol (Handelsprodukt) konnte die 12-Uhr-Position innerhalb von 1 h benetzt werden. Die Lösung des Tetraethylammoniumsalzes der Perfluoroktansulfonsäure (TEPOS) benötigte hierfür etwa 2,5 h. Die Zugabe von NaCl zu TEPOS-Lösungen begünstigt die Spreitung bis zu einer Konzentration von 2,5 mol l⁻¹ NaCl. Die 12-Uhr-Spreitungszeit sinkt hierbei etwa bis auf etwa 45 min. In Gegenwart von 3 mol l⁻¹ NaCl schnellte sie aber auf einen Zeitraum von knapp 5 h empor, in NaCl-gesättigter Lösung benötigt die 12-Uhr-Spreitung mehr als 24 h.

Weitere Systemuntersuchungen erfolgten mit TEPOS als Modellspreitungstensid. Es konnte gezeigt werden, dass die Art des Lösemittels, welche für die Herstellung der 2%igen Paraffinöl-Lösung als Hydrophobierungslösung verwendet wird, einen

unmittelbaren Einfluss auf die Spreitungsgeschwindigkeit der TEPOS-Lösung ausübt. Kurzkettige n-Alkane (C_5-C_7) führen zu wesentlich kürzeren Spreitungszeiten als langkettige ($> C_7$), Bei den C_5 - und C_6 -Alkanen liefern die geradkettigen Alkane höhere Spreitungsgeschwindigkeiten als die i-Verbindungen. Bei den Phenylalkanen nehmen die Spreitungszeiten mit zunehmender Länge der unverzweigten Alkankette ab. Die 12-Uhr-Spreitungszeit liegt z.B. bei Toluol bei 18 h, bei 2-Phenylheptan nur bei 2,5 h. bei den Xylenen verursacht das p-Xylol als Lösemittel 12-Uhr-Spreitungszeiten von 31 h, im Fall von o-Xylol werden dagegen mehr als 50 h benötigt. Mit Diethylbenzol erreicht der Spreitungsfilm bereits nach ca. 100 min. die 12-Uhr-Position. Immerhin 50 min. länger (d.h. 150 min.) braucht der aufwärtskriechende Film bis zur 12-Uhr-Position, wenn als Lösemittel für das C_{35} -Paraffinöl ein natürliches Kohlenwasserstoff-Pipelinekondensat ($C_5-C_{12} > 90\%$, Aromatenanteil ca. 13%) verwendet wurde.

Zum Einfluss der Natur der bespreiteten Oberfläche wurde gefunden, dass auf einer blanken hydrophobierten Kohlenstoffstahl-Oberfläche unter sonst gleichen Bedingungen eine schnellere Spreitung (50 min.) als auf blanker hydrophobierter Oberfläche des nichtrostenden Stahls (135 min.) erfolgt. Noch bessere Resultate werden auf hydrophobierter, deckschichtbehafteter C-Stahloberfläche erzielt. Bereits nach 36 min. wird auf durch CO_2 -Korrosion entstandenen und anschließend hydrophobierten Eisencarbonatdeckschichten die Benetzung der 12-Uhr-Position erreicht. Enthält die Carbonatdeckschicht noch oxidische Anteile (CO_2 -Korrosion berosteter Stahloberfläche) sinkt die Spreitungszeit auf hydrophobierter Oberfläche auf 16-17 min. Bei nicht-hydrophobierter, wassernasser, deckschichtbehafteten Oberfläche beträgt die 12-Uhr-Spreitungszeit sogar nur 12 min. Eine Spreitungsbenetzung von waagerechten Stahlrohroberflächen aus der Solenflüssigkeit heraus ist somit grundsätzlich bei allen üblicherweise in Pipelines vorkommenden Oberflächenzuständen möglich. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass auch Rohre mit einem Innendurchmesser von 150 mm durch Spreitung aus der ruhenden Solenflüssigkeit innerhalb von ca. 50 h bis zur 12-Uhr-Position benetzt werden können. Das Spreitungskonzept sollte somit auch für höhere Pipeline-Durchmesser anwendbar sein.

Es konnte festgestellt werden, dass die Zugabe typischer CO₂- und H₂S-Korrosionsinhibitoren den Spreitvorgang spreitaktiver Lösungen nicht wesentlich beeinflusst. Am Beispiel des Inhibitors Octadecyl-trimethylammoniumchlorid wurde analytisch der Nachweis geführt, dass diese Verbindung mit dem spreitenden Flüssigkeitsfilm aus der Solenlage bis in die 12-Uhr-Position transportiert wird.

Durch Korrosionsversuche, bei denen in 6- und 12-Uhr-Position von C-Stahl- und AF22-Proberingen Coupons des Pipelinestahls X65 oberflächenflüchtig eingesetzt waren, konnte für CO₂-Korrosionsbedingungen, für CO₂-Korrosion in Gegenwart geringer H₂S-Partialdrücke und für H₂S-korrosion gezeigt werden, dass auch bei Kondensationsraten zwischen 1,2 und 3,0 ml m⁻² s⁻¹ soviel Korrosionsinhibitor durch Spreitung über die gesamte Rohroberfläche verteilt wird, dass eine wirksame Korrosionsinhibition bei gleichzeitiger Vermeidung von Lochkorrosion in 12-Uhr-Position möglich wird. Durch Austesten verschiedener kommerzieller Inhibitoren ergab sich, dass die Inhibitorformulierung der Spreitmethodik angepasst werden muss. Dieser Befund gilt sowohl für stagnierende als auch für laminar fließende spreitaktive Solenflüssigkeiten. Letztere Pipelinesituation wurde erfolgreich in einer Horizontalkreislaufapparatur bei gleichzeitiger laminarer Gasströmung simuliert. Experimente zeigten, dass die Spreitungsgeschwindigkeit bei laminarem Fluss der Solenflüssigkeit und des Transportgases deutlich höher als in stagnierenden Systemen ist /98/.

In der Horizontalkreislaufapparatur bestätigte sich der vorangegangene Befund, dass das Spreitungsinhibitionskonzept bei allen in Pipelines üblicherweise auftretenden Oberflächenzuständen (metallisch blank, deckschichtbehaftet) auch unter Kondensationsbedingungen angewendet werden kann. Es wurde inzwischen zum Patent angemeldet /99/.

5 Literatur

- /1/ F. F. Lyle Jr., H. U. Schutt, „CO₂ / H₂S corrosion under wet gas pipeline conditions in the presence of bicarbonate, chloride, and oxygen“ CORROSION '98, NACE International, Houston / Texas, Paper 11.
- /2/ B.F.M. Pots, E.L.J.A. Hendriksen, „CO₂ Corrosion under scaling conditions – The special case of Top-Of-Line Corrosion in wet gas pipelines“ CORROSION 2000, NACE International, Houston / Texas, Paper 31.
- /3/ J. A. Dougherty, „Controlling CO₂ corrosion with inhibitors“ CORROSION '98, NACE International, Houston / Texas, Paper 15.
- /4/ Y.M. Gunaltun, D. Larrey, „Correlation of cases of Top of Line Corrosion with calculated water condensation rates“, CORROSION 2000, NACE International, Houston / Texas, Paper 71.
- /5/ P. A. Attwood, K. van Gelder, C. D. Charnley, „CO₂ corrosion in wet gas systems“ CORROSION '96, NACE International, Houston / Texas, Paper 32.
- /6/ S. N. Smith, J. P. Duvivier, D. E. Lefevre, G. A. Robb, „Field experiences with intelligent pigs“ CORROSION '96, NACE International, Houston / Texas, Paper 37.
- /7/ T. Andersen, A. Valle „Prediction of top of the line corrosion in pipelines carrying wet CO₂ containing gas“ CORROSION '93, NACE International, Houston / Texas, Paper 73.
- /8/ E. W. J. van Hunnik, B. F. M. Pots, E. L. J. A. Hendriksen, „The formation of protective FeCO₃ corrosion product layers in CO₂ corrosion“ CORROSION '96, NACE International, Houston / Texas, Paper 6.
- /9/ J.A. Dougherty, „Controlling CO₂ corrosion with inhibitors“ CORROSION '98, NACE International, Houston / Texas, Paper 15.

- /10/ Y.M. Gunaltun, D. Supriyatman, J. Achmad „Top of line corrosion in multiphase gas lines. A case history“ CORROSION '99, NACE International, Houston / Texas, Paper 36.
- /11/ Mark A. Edwards, Ben Cramer, „Top of Line Corrosion- Diagnosis, Root Cause Analysis, and Treatment“ CORROSION 2000, NACE International, Houston / Texas, Paper 72.
- /12/ E. Gulbrandsen, B. Sundfær, „Effect of precorrosion on the performance of inhibitors for CO₂ corrosion of carbon steel“ CORROSION '98, NACE International, Houston / Texas, Paper 13.
- /13/ J. H. Chen, G. E. Kouba, M. S. Fouchi, „Field Application of a drag reducing agent to increase gas production“ CORROSION 2000, NACE International, Houston / Texas, Paper 73
- /14/ S. Campbell „The ins and outs of pipeline cleaners: Testing and evaluation for chemical cleaners“ CORROSION 2000, NACE International, Houston / Texas, Paper 434.
- /15/ NGSА, „NGSA-Facts; A history of natural gas“ Washington D.C. 2000.
- /16/ Energy information administration, „Natural Gas 1995, Issues and Trends“ Washington D.C. 1995.
- /17/ Energy information administration, „Natural Gas 1996, Issues and Trends“ Washington D.C. 1996.
- /18/ Energy information administration, „Natural Gas 1998, Issues and Trends“ Washington D.C. 1998.
- /19/ F. Kapusta, B. Pots, R. Conell, „Corrosion management of wet gas pipelines“ CORROSION '99, NACE International, Houston / Texas, Paper 45.

- /20/ M. R. Bonis, J. L. Crolet, „An inhibitor policy based on laboratory and field experience“ CORROSION '98, NACE International, Houston / Texas, Paper 103.
- /21/ T. C. Chevrot, Y. M. Gunaltun, „Estimated and actual inhibitor availabilities or multiphase lines and wet gas lines“ CORROSION 2000, NACE International, Houston / Texas, Paper 67.
- /22/ R. Hausler, D. W. Stegmann, „CO₂ corrosion and its prevention by chemical inhibition in oil and gas produktion“, “ CORROSION '88, NACE International, Houston / Texas, Paper 363.
- /23/ R.V. Nivens (Continental Oil Co.) „Method for transporting sweet and sour hydrocarbon fluids in a pipeline“, Patent: US4011882, 1977-03-15.
- /24/ B. Labus, „Einfluss grenzflächenaktiver Stoffe auf das Wirkverhalten von Inhibitoren bei der Süssgaskorrosion“ Dissertation RWTH-Aachen, 1991.
- /25/ M. Estavoyer, "Corrosion problems at Lack sour gas field", NACE publication "H₂S corrosion in oil and gas production", Houston, Texas, 1981, Seite 905.
- /26/ R. Pailassa, M. Dieumegarde and M. Estavoyer, "Corrosion control in the gathering system at Lack sour gas field", NACE publication "H₂S corrosion in oil and gas production", Houston, Texas, 1981, Seite 860.
- /27/ D.F. Ho-Chung-Qui and A.I, Willamson, "Corrosion experiences and inhibition practices in wet sour gas gathering systems", CORROSION '87, NACE International, Houston / Texas, Paper 46.
- /28/ N.N. Bich and K.E. Szklarz, "Crossfield corrosion experience", CORROSION '88, NACE International, Houston / Texas, Paper 196.

- /29/ Y.M. Gunaltun, D. Supriyatman and A. Jamaludin, "Top of line corrosion in multiphase gas lines. A case history", CORROSION '97, NACE International, Houston / Texas, Paper 36.
- /30/ C. de Waard, D. E. Williams, „Carbonic acid corrosion of steel“, Corrosion, **5**, (1975), S. 177.
- /31/ G. Schmitt, „Fundamental aspects of CO₂ corrosion“, “ CORROSION '83, NACE International, Houston / Texas, Paper 43.
- /32/ B. Rothmann, „Zum Mechanismus der Korrosion von Stahl in kohlendioxidhaltigen, sauerstofffreien Wässern“ Dissertation RWTH-Aachen, 1977.
- /33/ K. Videm, A. Dugstad, „Film covered corrosion, Film breakdown and pitting attack of carbon steels in aqueous CO₂ environments“, “ CORROSION '88, NACE International, Houston / Texas, Paper 186.
- /34/ G. Schmitt, D. Steinmetz, D. Engels, W. Bruckhoff, „Investigation on localized corrosion of low alloy steels in sweet gas“, “ International symposium on oilfield and geothermal chemistry, Phoenix, Arizona, 1985 SPE 13553.
- /35/ G. Schmitt, „CO₂ corrosion of steels – An attempt to range parameters and their effects in advances in CO₂-corrosion“, Vol. 1, NACE, Houston, Texas, 1984, S.1.
- /36/ D. Engels, „Einflussgrößen der Lokalkorrosion von Stahl in CO₂-haltigen Medien“ Dissertation RWTH-Aachen, 1986.
- /37/ M. Kriek-Defrain, „Zum Einfluss von Medien- und Werkstoffparametern auf die Metallaufösung, Wasseraufnahme und Deckschichteigenschaften bei der Stahlkorrosion unter erhöhten CO₂-Drücken“ Dissertation RWTH-Aachen, 1989.

- /38/ C. de Waard, U. Lotz, D.E. Williams, „Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines“ CORROSION '91, NACE International, Houston / Texas, Paper 91577.
- /39/ Th. Simon, „Inhibition der stömungsinduzierten Lokalkorrosion unter extremen Wandschubspannungen in CO₂-haltigen Medien“ Dissertation RWTH-Aachen, 1991.
- /40/ U. Ruhrberg, „Untersuchungen zum Phasengrenzverhalten von grenzflächenaktiven Wirkstoffen bei der Bekämpfung der Stahlkorrosion in Erdgasfördersonden“ Dissertation Ruhruniversität Bochum, 1992.
- /41/ W. Bücken, „Untersuchungen zur strömungsinduzierten Korrosion kondensatproduzierender Erdgassonden unter den Bedingungen der Nebel-Strömung“ Dissertation RWTH-Aachen, 1993.
- /42/ G. Schmitt, B. Rothmann, „Untersuchungen zu Korrosionsproblemen bei der Förderung von Sauergas“, Werkst. U. Korr. **28**, (1977), S. 597-602.
- /43/ E. C. French, Hydrocarbon processing **8**, (1976), S. 147.
- /44/ J. S. Smith, J. D. A. Miller, „Nature of sulfides and their corrosive effect on ferrous metals: a review“, Br. Corros. J. **10**, (1975), S. 136-143.
- /45/ MR-0175-97: Standard materials requirements, Sulfide stress cracking resistant metallic materials for oilfield equipment, NACE, Houston, Texas.
- /46/ A. Valdez, R. Case, „The effect of small amounts of H₂S on CO₂ corrosion of carbon steel“ CORROSION '98, NACE International, Houston / Texas, Paper 22.
- /47/ D. G. Jones, S. J. Dawson, A. . Clyne, „Reliability of internally corroding pipelines“ CORROSION '98, NACE International, Houston / Texas, Paper 80.

- /48/ F.W. Gipson (Conoco Inc.) „Method for distributing corrosion inhibitor with foam“, Patent: GB2185196, NL8700011, 1987-07-15.
- /49/ J.A. Dougherty, „Effect of treatment method on corrosion inhibitor performance“ CORROSION '97, NACE International, Houston / Texas, Paper 344.
- /50/ R. L. Martin, „Inhibition of vapor phase corrosion in gas pipelines “ CORROSION '97, NACE International, Houston / Texas, Paper 337.
- /51/ N.N. Andreev, Yu. I. Kuznrtsov, „Volatile inhibitors for CO₂ corrosion“ CORROSION '98, NACE International, Houston / Texas, Paper 241.
- /52/ D. Myers, „ Surfactant Science and Technology“ VCH Publishers, 1988, New York.
- /53/ G. Hartley, „Progress in the chemistry of fats and other lipids.“ Pergamon press, 1955, London.
- /54/ J. McBain, J. Martin, J. Chem. Soc. **105**, (1914), S. 957.
- /55/ K. Shinoda, „Colloidal surfactants“, Academic press, 1962, New York.
- /56/ G. Hartley, „Aqueous solutions of paraffin chain salts“ Hermann, 1936, Paris.
- /57/ C. Tanford, „The hydrophobic Effect: Formation of micelles and biological membranes“, John Wiley & Sons, 1980, New York.
- /58/ M. Rosen, „Surfactants and interfacial phenomena“, John Wiley & Sons, 1978, New York.
- /59/ E. Gotte, M. Schwuger, Tenside, **3**, (1969), 131.
- /60/ P. Winsor, Trans. Faraday Soc., **44**, (1948), 463.

- /61/ H. Evans, J. Chem. Soc., (1956), 579.
- /62/ S. Kucharski, J. Chiebicki, J. Colloid Interface Sci., **46**, (1974), 518.
- /63/ A. Bondi, J. Phys. Colloid Chem., **55**, (1951), 1355.
- /64/ H. Lange, Tenside, **12**, (1975), 27.
- /65/ M. Schwuger, „Structure/Performance relationships in surfactants“ M.J. Rosen, 1984, Washington D.C.
- /66/ M. Corrin, W. Harkins, J. Am. Chem. Soc. **69**, (1947), 684.
- /67/ A. Ray, Nature (London), **231**, (1971), 313.
- /68/ A. Ray, G. Nemethy, J. Am. Chem. Soc., **93**, (1971), 6787.
- /69/ K. Shinoda, J. Phys. Chem., **59**, (1954), 1136.
- /70/ B. Flockhart, J. Colloid Interface Sci., **16**, (1961), 484.
- /71/ P. Mukerjee, Adv. Colloid Interface Sci., **1**, (1967), 241.
- /72/ A. Kertes, H. Gutmann, „Surface and colloid science“, **8**, Wiley-interscience, 1976, New York.
- /73/ J. Fendler, „Membrane mimetic chemistry“, Wiley-interscience, 1982, New York.
- /74/ J. Fendler, E. Fendler, „Catalysis in micellar and macromolecular systems“, Academic Press, 1975, New York.

- /75/ D. Atwood, A. Florence, „Surfactant systems, their chemistry, pharmacy and biology“, Chapman and Hall, 1983, London.
- /76/ J. Collet, E. Tobin, J. Pharm. Pharmacol., **27**, (1975), 46.
- /77/ T. Nakagawa, H. Jizomoto, Kolloid-Z. Z. Polym., **250**, (1972), 594.
- /78/ H. D. Dörfler, „Grenzflächen- und Kolloidchemie“ VCH Publishers, 1994, Weinheim.
- /79/ L. Snyder, J. Phys. Chem., **72**, (1968), 489.
- /80/ H. Rupprecht, H. Liebl, Kolloid Z. Z. Polym., **250**, (1972), 712.
- /81/ T. Wakamatsu, D. Fuerstenau, „Adsorption from aqueous solutions“, Eds. American Chemical Society, 1968, New York.
- /82/ P. Somasundaran, D. Fuerstenau, J. Phys. Chem., **70**, (1966), 90.
- /83/ M. Rosen, J. Am. Oil Chem. Soc., **52**, (1975) 431.
- /84/ C. Giles, A. D’Silva, L. Easton, J. Colloid Interface Sci., **47**, (1974), 766.
- /85/ N. Stradmann, „Untersuchungen zum Einfluss von grenzflächenaktiven Hilfsstoffen für die Erdöl- / Erdgasförderung auf das Benetzungsverhalten von Stahloberflächen unter betriebsrelevanten CO₂-Korrosionsbedingungen“, Dissertation RWTH-Aachen, 1993.
- /86/ G. Schmitt, N. Stradmann, „Wettability of steel surfaces at CO₂ corrosion conditions I. Effect of surface active compounds in aqueous and hydrocarbon media“ CORROSION '98, NACE International, Houston / Texas, Paper 28.
- /87/ T. Young, „An Essay on the Cohesion of fluids“, **95**, (1805), 74.

- /88/ „Grundwissen des Ingenieurs“, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1981.
- /89/ Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) „VDI-Wärmeatlas“ Springer, Berlin Heidelberg New York, 1997.
- /90/ U. Friedhofen, „Spreitungsverhalten fluorfreier Verbindungen zur Inhibition der Korrosion von Erdgaspipelines“ Diplomarbeit RWTH-Aachen, 1997.
- /91/ J. Stock, „Physikalisch-chemische Grenzflächenuntersuchungen zur Möglichkeit der Inhibition in Süßgas-Masstransportleitungen“ Diplomarbeit MFH-Iserlohn, 1995.
- /92/ M. Scheepers, „Untersuchungen zum Spreitungsverhalten tensid- und inhibitorhaltiger wässriger Medien beim Korrosionsschutz von Gaspipelines“, Diplomarbeit RWTH-Aachen, 1995.
- /93/ N. Stradmann, Laborjournal zu „Untersuchungen zum Einfluss von grenzflächenaktiven Hilfsstoffen für die Erdöl- / Erdgasförderung auf das Benetzungsverhalten von Stahloberflächen unter betriebsrelevanten CO₂-Korrosionsbedingungen“ RWTH-Aachen, 1992.
- /94/ K. Randerath, „Dünnschicht-chromatographie“ Monographien zu angewandte Chemie und Chemie Ingenieur-Technik, 1962, Nr 78.
- /95/ H. Kahl, K. Kirmse, K. Quitzsch, Tenside Surf. Det. **33** (1996) S. 26.
- /96/ Römpp, Chemielexikon, 9. Auflage (1992) Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- /97/ fachgruppeninterne persönliche Mitteilung der Frau Strobel-Effertz, 1998, RWTH-Aachen.

- /98/ G. Schmitt, M. Scheepers, G. Siegmund, "Inhibition of the Top-of-the-line corrosion under stratified flow", CORROSION 2001, NACE International, Houston / Texas, Paper 32
- /99/ BEB- Erdgas & Erdöl GmbH, Hannover, „Verfahren zum Schützen von Leitungsrohren für den Transport von Erdgasen vor Innenkorrosion“, Erfinder: W. Bruckhoff, G. Siegmund, G. Schmitt, M. Scheepers, Deutsche Patentanmeldung, 100 04 273,2-24 vom 4.2.2000

6 Anhang A

Daten der Fluortenside:

- TEPOS: Tetraethylammoniumperfluoroktansulfonat;
FT 248 der Firma Bayer AG
- NIFT A: nichtionisches Perfluoroktanoethoxylat;
FC 170 C der Firma 3M Company
- NIFT B: nichtionisches Perfluoroktanoethoxylat;
FT 719 der Firma Bayer AG

Daten der Inhibitoren:

- Inhibitor A: Kondensationsprodukt höher molekularer Carbonsäuren und Aminen
Dodigen 481 der Firma Clariant GmbH.
- Inhibitor B: kationisch wasserdispersives Imidazolin
Dodicor V 4361 der Firma Clariant GmbH.
- Inhibitor C: öllöslicher/wasserdispersiver filmbildender Inhibitor
Dodicor V 3747 der Firma Clariant GmbH.
- Inhibitor D: modifizierter Inhibitor C mit verbesserter Dispersivität
Dodicor V 4858 der Firma Clariant GmbH.

Lebenslauf

Marcel, Leon, Marie Scheepers, geboren am 18.02.1966 in

Heerlen (Niederlande)

Eltern: L. R. Scheepers und M. Scheepers, geb. Vanderschuren

1972-1978 Besuch der R.K. Basisschool „de Springplank“ in Nieuwenhagen (NL)

1978-1984 Besuch des Bernadinus College Gymnasiums in Heerlen (NL)

05.1984 Erlangung des Diploms „voorbereidend wetenschappelijk onderwijs (VWO)“

WS1984 Immatrikulation an der
Rheinisch –Westfälischen Technischen Hochschule Aachen,
Fachrichtung Chemie/Diplom

01.05.1989 Diplom-Vorprüfung

03.04.1995 Diplom-Hauptprüfung

Thema der Diplomarbeit: „Untersuchungen zum Spreitverhalten tensid- und inhibitorhaltiger wässriger Medien beim Korrosionsschutz von Gaspipelines“

04.1995 Beginn der vorliegenden Dissertation