

CO₂ - en drivhusgas og et korrosionsproblem

Korrosion og tæring forårsaget af CO₂ er et stort problem. Med de kommende restriktioner for udledning af drivhusgasser og den efterfølgende indfangning og lagring af CO₂, bliver CO₂-korrosion en udfordring i fremtiden

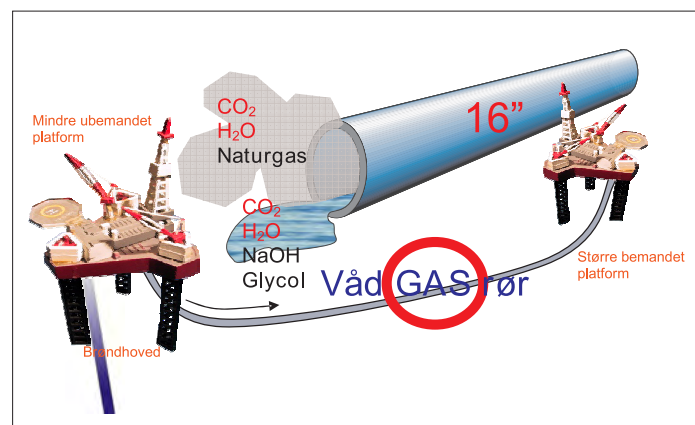
Af Philip Loldrup Fosbol, Kaj Thomsen og Erling H. Stenby, IVC-SEP, DTU Kemiteknik

Korrosion opstår fordi ilt fra atmosfæren reagerer med metallet og danner oxider og hydroxider så materialet mister sin styrke. For nyligt har den internationale korrosionsorganisation, NACE [1], vurderet at USA bruger 2,5% af deres BNP eller 276 milliarder dollars om året på korrosionsskader og korrosionsvedligehold. Heraf går 12 milliarder dollars til korrosionsproblemer i rør som transporterer olie og gas.

Industrien har ud over vedligehold, eller mangel på samme, fået bøder af staten på grund af forurening fra ulykker. For eksempel er BP blevet pålagt bøder på 70 millioner dollars for to korrosionsulykker i henholdsvis marts og august 2006. Hertil kommer tabt fortjeneste i den efterfølgende periode hvor rørledningerne har været lukket på grund af reparation. Ulykkerne var forårsaget af H₂S og CO₂ korrosion. CO₂ korrosion minder meget om atmosfærisk korrosion, men man finder den selvfølgelig kun i udstyr hvor CO₂ og vand er tilstede.

De danske forhold

I Nordsøen er der lagt rørledninger ud for blandt andet at transportere naturgas fra produktionsbrønde til de større platforme. Figur 1 viser hvordan råolien kommer op på en ubemandet platform. Her sker der en grov separation af olie, gas og vand. Gassen er mættet med vand og den består primært af metan, ethan og propan og små mængder CO₂.



Figur 1: Simplet oversigt over naturgastransport i Nordsøen.

Partialtrykket af CO₂ er ca. en bar. Gassen transporteres nær havets bund hvor den nedkøles og vandet kondenserer inde i røret. Det er klart, at kunne man tage CO₂ eller vand

ud af gassen før den blev transporteret, ville man ikke få den samme korrosionsgrad. Problemet er, at det er utrolig dyrt at foretage en gasrensning, ubemandet og offshore, samt at der ikke er plads til ekstra udstyr på den meget lille produktionsplatform.

Grunden til at man ikke bruger en bedre stål skyldes prisen på en rørledning. Det er ikke billigt at udlægge en rørledning og prisen bliver op til ti gange højere hvis man bruger en bedre legering. Er omkostningerne til rørledninger meget højere bliver det urentabelt og alt for omkostningstungt at producere gassen.

Rørene er coatede udenpå, men ikke indeni fordi det er svært at udføre og selv et mindre hul i det beskyttende lag giver en forhøjet korrosion ved hullet.

Er uheldet først ude, og der er gået hul på rørledningen, er det dyrt at lappe og meget mere udfordrende end reparation af rør på land.

Sådan undgås CO₂ korrosion og gashydrater

Der er vand i naturgasrørledningerne og derfor er det nødvendigt at tage højde for gashydrater. Man kan læse mere om gashydrater i Dansk Kemi nr. 10 fra 2003 [2]. Gashydrater er en slags is, som dannes ved højt tryk og op til 20 °C.

Som figur 1 viser, forhindrer man gashydratdannelse ved at hælde vandig monoetylglycol (MEG) direkte i naturgasledningen. Man kan også bruge metanol eller lignende frysepunktsænkende kemikalier. Det giver store problemer hvis man har hydratdannelse, rørledningen stopper helt til, man kan ikke producere og det giver store tab på grund af produktionsstop.

Korrosion forhindres med en anden metode. Dette gøres ved at hæve og stabilisere pH. Der bruges typisk NaHCO₃ eller NaOH som vist på figur 1.

Før man går i gang med at anvende rørledningen, forsøger man at beregne hvad korrosionshastigheden vil være. Dette bliver afgørende for hvor meget pH stabilisator man vil anvende. Det kan være en ud-

**Repræsentativ
Formaling og Signering**

SKANLAB

Vind en Mercedes sportsvogn
med RETSCH, læs mere på
www.retsch.com/grandprix

www.skanlab.com
rets@skanlab.com

fordring at give et kvalificeret skøn. I dag er der en rivende udvikling for at lave modeller, som kan forudsige korrosionshastigheden.

Korrosions typer

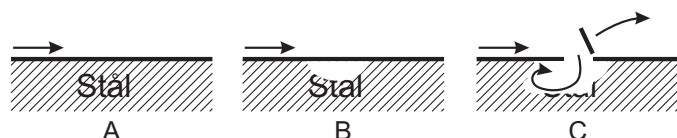
Korrosion kan inddeles i flere kategorier. CO_2 korrosion er en elektrokemisk mekanisme. Her sker der en udveksling af elektroner på den angrebne overflade. Andre typer korrosion er for eksempel revnedannelse på grund af trækspænding, spåndannelse på grund af gnidning eller højtemperaturkorrosion, hvor dele af legeringen smelter. Indenfor CO_2 korrosion har man typisk fire underinddelinger:

- Jævn korrosion
- Hul korrosion (pitting)
- Mesa angreb
- Flow korrosion

Jævn korrosion er den type korrosion som angriber overfladen lige meget på hele arealet. Denne type korrosion kan modelleres, hvilket skyldes at man kan lave nogenlunde kontrollerede målinger og kemien er godt forstået. Den kemiske forståelse kan typisk overføres på mere komplicerede typer af CO_2 korrosion.

Hul korrosion observeres når punkter på den angrebne overflade, har ekstraordinær høj korrosion. Selvom godstykkelsen måske er 10 mm kan korrosionen trænge igennem på få år. Denne form for korrosion er meget uønsket og giver flest panderynker i industrien. Den kemiske baggrund for denne type korrosion er ikke så forskellig fra den for jævn korrosion, men på grund af koncentrationsændringer i hullet opstår der en forhøjet korrosion. Processen er stokastisk og derfor meget svær at forudsige.

Mesa angreb opstår kun på materialer med meget højt flow. Det kan være et problem i gasrør, hvor flowet er utroligt højt. Mekanismen er vist i figur 4.



Figur 2: Mekanismen bag korrosionstypen mesa angreb.

Først ser man ingen korrosion og jernet er dækket med et beskyttende lag af FeCO_3 . Efter et stykke tid opløses det underliggende metal igennem det porøse FeCO_3 lag. På et tidspunkt brækker det porøse lag af og på grund af det opståede hul, dannes en hvirvel som giver en forhøjet korrosion i hullet.

Det er typisk for mesa angreb, at overflader gnaves af i lag af to til syv mm. Mesa angreb borer sig dog ikke igennem metallet som hul korrosion. Et eksempel på mesa angreb er vist i figur 5, her ses hvordan metallet er korroderet i flager. Mekanismen blev først kendt for nyligt ved at videofilme overfladen mens den korroderede [3].

Flow korrosion er som regel en del af mesa angrebet. Det består af den hvirvel som forøger korrosionen i hullet.

CO_2 korrosionsmekanismen

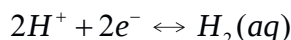
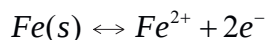
For at kunne bygge en model for CO_2 korrosion er det nødvendigt at have en forståelse af den kemiske mekanisme bag korrosionen.

Figur 2 viser en principiel tegning over reaktionerne. Vand kondenserer eller tilføres fra NaOH /Glycol blandingen.

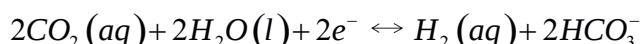


Figur 3: Et eksempel på mesa angreb hvor røret er korroderet i flager. Den originale rørtykkelse ses nederst til venstre.

CO_2 fra naturgassen opløses i den vandige fase, CO_2 dissocierer og diffunderer ind til røroverfladen hvor den reagerer ved følgende halvcelle reaktioner under udveksling af elektroner:

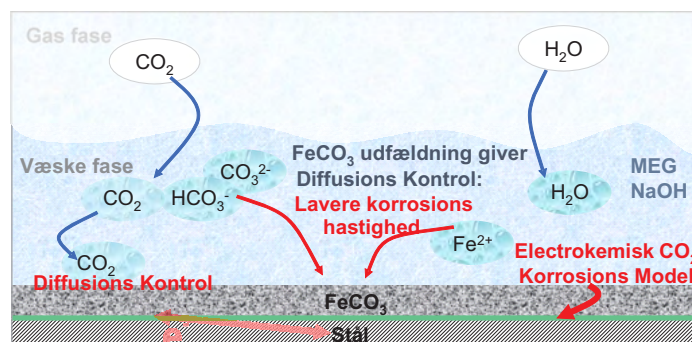


Det vil sige at jern opløses, samtidig med at der udvikles brint. Siden starten af 1980'erne har man vidst at CO_2 er mere reaktiv end for eksempel saltsyre ved samme pH [4] og det er blevet bestemt, at det skyldes følgende reaktion, som forløber parallelt med ovenstående reaktioner [5]:



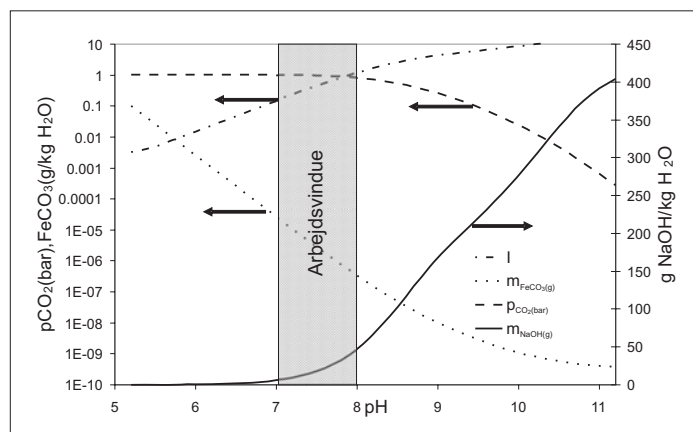
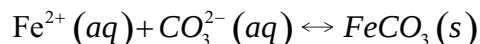
Derfor observerer man en forøget korrosionshastighed når CO_2 er til stede.

Som figur 2 antyder, er korrosionshastigheden ikke altid bestemt ved denne reaktionsmekanisme, men kan også være bestemt af den hastighed hvormed CO_2 diffunderer frem til røroverfladen.



Figur 4: CO_2 korrosionsmekanismen. CO_2 opløses og diffunderer til overfladen hvor den reagerer.

Diffusionshastigheden er afhængig af film og scale på overfladen. Korrosionsproduktet eller rusten ved CO_2 korrosion er $\text{FeCO}_3(\text{s})$. Det udfælder på røroverfladen ved følgende reaktion:



Figur 5: Opløselighed af korrosionsproduktet FeCO_3 , vist som funktion af pH.

Det danner et beskyttende lag som forhindrer CO_2 i at diffundere til overfladen.

Figur 3 viser en simpel sammenhæng mellem jernkarbonats opløselighed og pH. Når der ikke anvendes NaOH er pH ca. 5. Tilføres der NaOH stiger pH hurtigt og opløseligheden af FeCO_3 falder fra $0,1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ til $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ ved pH 7,5. Man kan se hvordan CO_2 trykket forbliver konstant indtil pH=8 hvor CO_2 trykket falder kraftigt fordi det reagerer med NaOH. Arbejdsvinduet er i et pH område, hvor der er en tilstrækkelig lav opløselighed af FeCO_3 , for at beskytte mod korrosion, men også et lavt forbrug af NaOH så det ikke bare bliver spildt på at reagerer med CO_2 .

I praksis er det en udfordring at modellere korrosions-hastigheden, for man kan ikke antage, at der altid er et beskyttende lag af FeCO_3 . En anden udfordring er væskens sammensætning. Ionstyrken er typisk 10 i rørindløbet og falder til ca. 0,1 hen til udløbet på grund af kondensation. Ionstyrken giver en indikation om idealiteten af væsken. Hvis ionstyrken er over 0,01 er det nødvendigt at bruge en aktivitetskoefficientmodel for at kunne bestemme den korrekte væskesammensætning. Derudover følger diffusionen ikke længere Fick's lov, men skal korrigeres for ikke-idealitet [6].

Figur 3 viser også ionstyrken (I), man kan se, at ved pH=8 er den oppe på 1 og væsken er ikke-ideal.

Korrosionsmodeller for CO_2

Der eksisterer et stort antal CO_2 korrosionsmodeller i litteraturen. Der er tre former for modeller:

- Empiriske modeller
- Semi-empiriske modeller
- Mekanistiske modeller

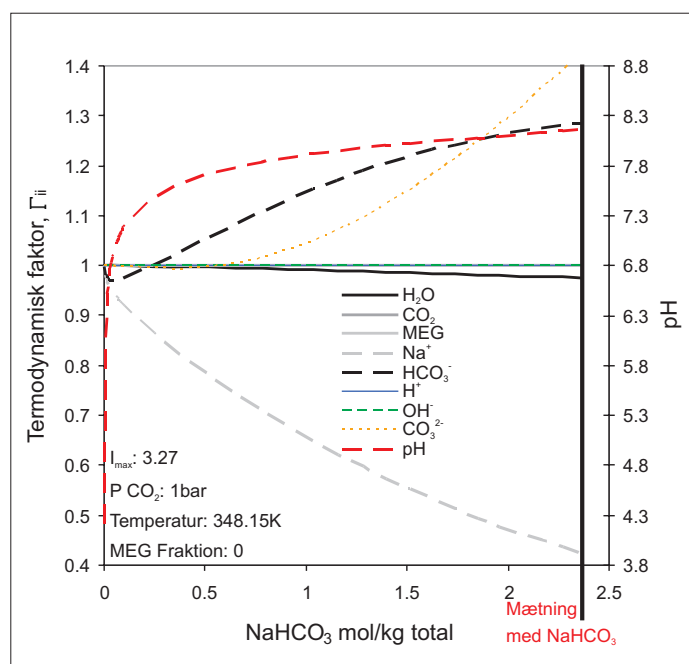
Empiriske modeller er simple korrelationer af input variable, hvor parametrene i modellen er fittet direkte til korrosions-hastigheden i for eksempel mm/år. Det er desværre et problem, at disse modeller kræver mange eksperimentelle målinger, de

ekstrapolerer dårligt og kræver mange nye eksperimentelle data hvis man skal bruge dem på andre systemer.

Semi-empiriske modeller minder om de empiriske modeller fordi de indeholder nogle ukendte parametre som skal fittes til målte korrosionshastigheder. Forskellen er, at man har forsøgt at inkorporere nogle fysiske størrelser i modellen. Disse modeller er meget populære, da de blev tilgængelige allerede i midten af 1970'erne og er nemme at bruge. Den mest kendte blev udviklet af de Waard og Milliams [7].

Mekanistiske modeller er noget mere komplicerede og kræver en bedre forståelse af systemet. Forskellen er, at de er fuldt prædiktive. Dvs. de beskriver systemet som det er, uden tuning af parametre. Der eksisterer mange af denne type modeller. De har dog alle den svaghed, at de er baseret på en antagelse om at vandfasen er en ideal opløsning. Dette er et stort problem, for ionstyrken er som sagt meget høj.

For nyligt er der afsluttet et projekt ved IVC-SEP på DTU [6], hvor der er udviklet nogle metoder til at forbedre de eksisterende korrosionsmodeller. Der er udviklet en aktivitetskoefficientmodel, som kan anvendes til at forbedre alle dele af den termodynamiske modellering. Det er for eksempel opløselighedsberegningerne af korrosionsprodukterne, beregning af komponenternes aktiviteter i væskefasen, diffusionslaget og i korrosionszonen.



Figur 6: Den termodynamiske faktor, som beskriver afvigelsen fra ideal diffusion. Vandfasen i naturgasrør vil typisk være tæt på mætning med NaHCO_3 .

Figur 6 viser en beregning af den termodynamiske faktor, dvs. afvigelsen fra ideal diffusion eller populært, afvigelsen fra Fick's lov. For naturgasrør vil man typisk være tæt på mætning



Elmo Rietschle
A Gardner Denver Product

**Vakuumpumper
Lavtrykskompressorer
Sidekanalblæsere**

www.gd-elmoietschle.com
e-mail: info@dk.gardnerdenver.com
+45 59 44 40 50

Mere information:

Du kan hente en gratis semi-empirisk CO₂ korrosions model, NORSOK-m506, på <http://www.standard.no/ima-ker.exe?id=10405> og finde mere information om CO₂ ved de to internationale grupper: IFE (www.ife.no) og Ohio universitet (<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu>). Du kan endvidere få mere information om litteratur, modeller og den nyeste udvikling fra IVC-SEP og korrosionsverdenen [6,8].

med NaHCO₃. Her er ionstyrken, $I_{\max} = 3,3$ og diffusions-hastigheden afviger op til 60%. Det er derfor nødvendigt at tage højde for ikke-idealitet ved korrosionsberegninger, for at kunne give en mere præcis forudsigelse af korrosionshastigheden.

Fordelen ved aktivitetsmodellen er, at den også kan anvendes på andre lignende kemiske systemer. For eksempel på gastøringsanlæg, CO₂ capture anlæg, karbonat scale forudsigelse og andre lignende systemer med CO₂. Man kan finde mere information på nettet [6].

I fremtiden

I øjeblikket er der en stor udvikling inden for CO₂ korrosionsmodeller. Målet er at kunne samle en mekanistisk model, som kan forudsige korrosionen i kombination med eddikesyre og H₂S, da de er vigtige i naturgas sammenhænge. Udfordringen i fremtiden bliver forudsigelsen af korrosions-

hastigheder ved de meget høje tryk som kræves ved transport af CO₂ under CCS (Carbon Capture and Storage). De eksisterende modeller kan ikke bruges i dette trykområde. Den fremtidige injektion af CO₂ i olie reservoirerne til forbedret olieindvinding, vil uundgåeligt give en større produktion af CO₂ i naturgassen. Derfor bliver CO₂ korrosion ikke et mindre problem i fremtiden.

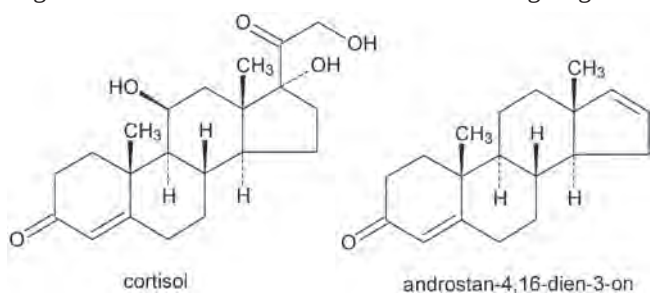
Referencer

- [1] CorrosionCost.com: <http://www.corrosioncost.com/infrastructure/gasliquid/index.htm>, <http://www.corrosioncost.com/utilities/gas/index.htm> and <http://www.corrosioncost.com/prodmanu/oilgas/index.htm>, Juli 2007.
- [2] Østergaard, Kasper K., Gastørring - gashydraters fjende nummer 1, Dansk Kemi nr. 10, p. 14-17, 2003.
- [3] Nyborg, Rolf. Initiation and Growth of Mesa Corrosion Attack During CO₂ Corrosion of Carbon Steel. CORROSION/98 Paper no. 48, NACE international conference, 1998.
- [4] Schmitt, G., Fundamental Aspects of CO₂ Corrosion. CORROSION/83 paper no. 43, NACE international conference, 1983.
- [5] Nordsveen, M.; Nestic, S.; Nyborg, R.; Stangeland, A., A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films - Part 1: Theory and verification, Corrosion 59(5), p. 443-456, 2003.
- [6] Philip Loldrup Fosbøl, Carbon Dioxide Corrosion: : Modelling and Experimental Work Applied to Natural Gas Pipelines, PhD afhandling, IVC-SEP, DTU, 2800 Kgs. Lyngby, 2007. <http://orbit.dtu.dk/getResource?recordId=205531&objectId=1&versionId=1>
- [7] de Waard, C.; Milliams, D. E., Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines. First international conference on the internal and external protection of pipes, paper no. F1, 1-8, X85-X87, 1975.
- [8] Kermani, M. B.; Morshed, A., Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - A compendium, Corrosion 59(8), p. 659-683, 2003.

Nyt om...

... menneskelige pheromoner

Pheromoner er et veletableret begreb i forbindelse med insekter og dyr; men det er mere usikkert, om mennesker også påvirkes kemisk på samme måde. Iagttagelse af en synkronisering af menstruation hos kvinder, der bor sammen på f.eks. kollegier, kunne tyde på en pheromonlignende effekt. Man har nu konstateret en stigning i



cortisolindholdet i spyt hos kvinder, når de udsættes for duften af androstan-4,16-dien-3-on, der findes i mandlig sved. En stigning i cortisolindholdet ses også i forbindelse med seksuel ophidselse. En tilsvarende effekt er tidligere iagttaget, når kvinder udsættes for mandlig sved på huden.

Carl Th.

Smelling a single component of male sweat alters levels of cortisol in women, *The Journal of Neuroscience* 27, 2007, side 1261.

Nano-Science Center skal styre millionbevilling

Som de første i Danmark er Nano-Science Center ved Københavns Universitet blevet koordinator for en bevilling fra EU's 7. rammeprogram. Bevillingen på 18 millioner kroner skal være med til sikre og udbygge Europas frontposition inden for molekylær elektronik.

Målet med forskningsprojektet er at finde ud af, hvordan enkelte molekyler kan blive brugt som det grundlæggende element i elektroniske kredsløb. Det er grunden til, at bl.a. IBM er med som partner i projektet.

- Når vi ved hvordan, vi kan bruge de enkelte molekyler, vil vi kunne nedbryde de ultimative fysiske barrierer, der i øjeblikket er i forbindelse med udviklingen af nye elektroniske produkter, siger professor Thomas Bjørnholm som koordinerer det nye internationale forskningsprojekt »SINGLE«. Thomas Bjørnholm er leder af Nano-Science Center ved KU.

- I forhold til den traditionelle elektronik baseret på krystaller af halvledende silicium opfører molekyler sig meget anderledes. På sigt vil vi kunne integrere elektronik på molekylært niveau, og det giver store perspektiver for udvikling af for eksempel biologiske sensorer, siger Thomas Bjørnholm.

Danske forskere hentede i alt over 2,6 milliarder kroner til forskning fra EU's forudgående 6. rammeprogram.

Kilde: KU