

Korrosion og materialevalg – mulige årsager til injektionsproblemer

Troels Mathiesen, FORCE Technology

trm@force.dk

Partnere

GEUS

GEOOP

HOFOR Fjernvarme

Sønderborg Fjernvarme

Lunds Universitet

BRGM

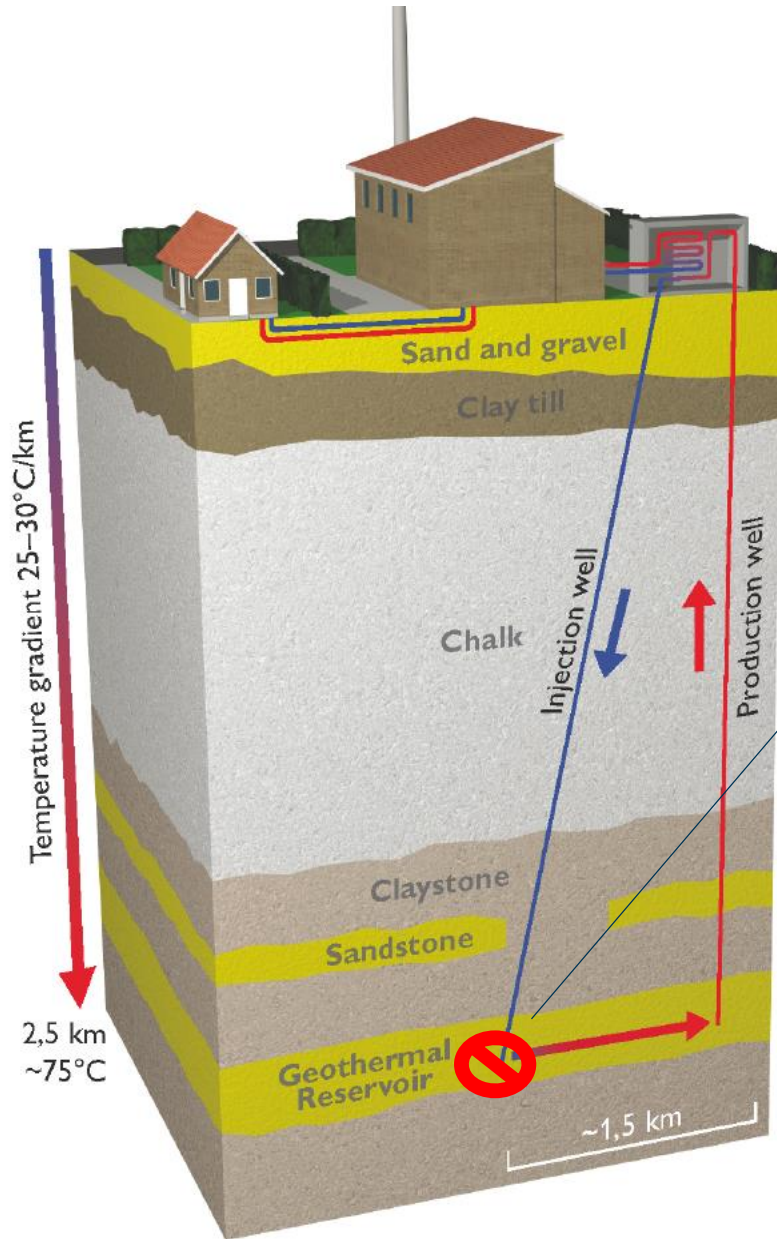
GFZ



Rør fra Thisted.
Ingen korrosion
efter 30 år



Arbejdspakken. Aggressivt geotermisk vand



Forstå årsag til injektionsproblem i brønde, dvs. korrosion og belægningsdannelse på stål i aggressiv saltholdig geotermisk brine

Mange teorier i spil ved projektstart i 2016

- CO₂ korrosion (karbonatudfældning)
- Ilt korrosion
- Galvanisk korrosion (stål, rustfrit stål, titan, bly)
- Belægningsdannelse (scaling)
- Mikrobiel vækst

Arbejdsplan overblik – Aggressivt geotermisk vand



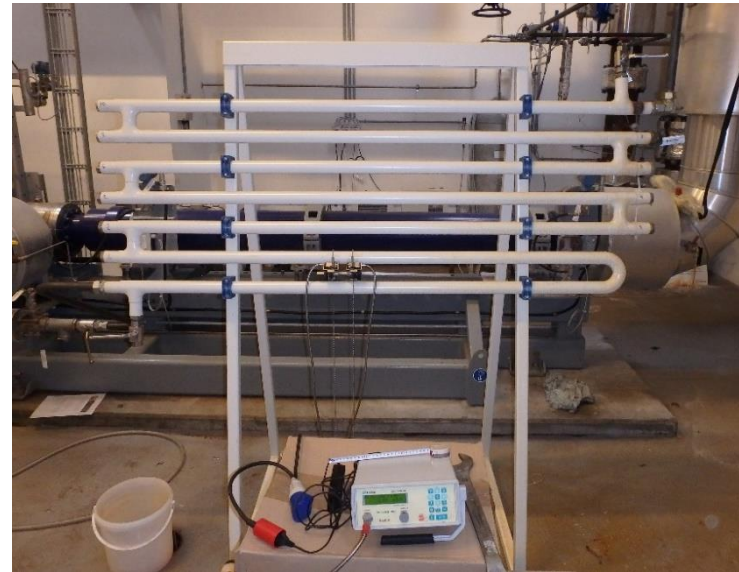
Måling i anlæg i Sønderborg, Margretheholm og Thisted

Korrosion

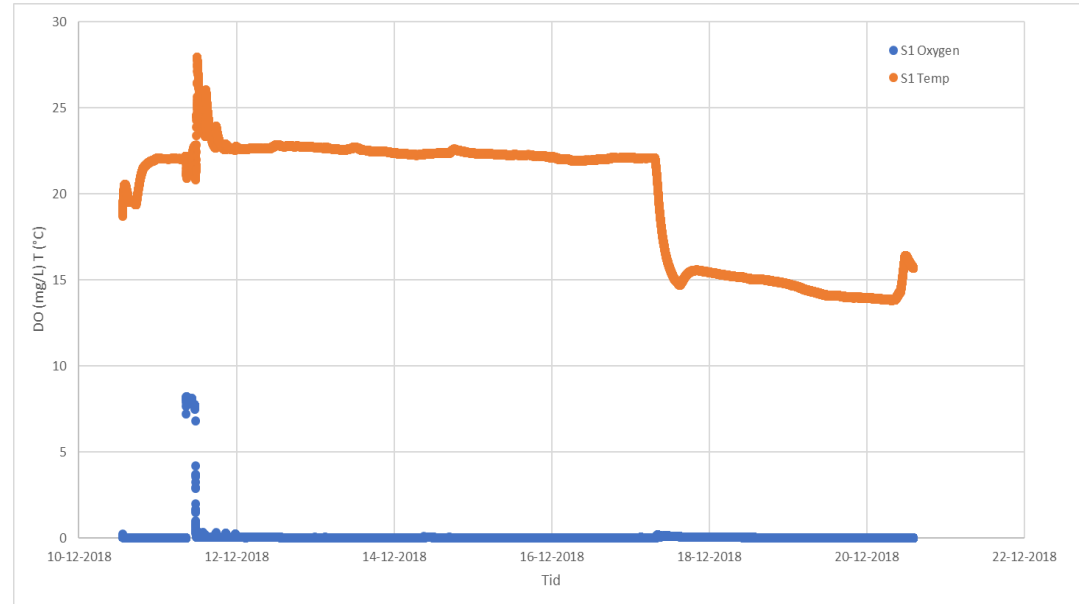
- Kuponer
- Galvanisk (Fe & Cu)
- Elektrisk modstandsprobe (ER)
- LPR (linear polarisation)

Vandkemi

- pH
- Opløst ilt (DO)
- ORP (redox potential)



Automatiske vandprøvetagere i Sønderborg og Thisted



Sønderborg - produktionsbrønd

- meget lavt iltindhold; 0,01 ppm
- pH stabil: 6,6-6,8
- ORP lavt – ingen oxiderende stoffer

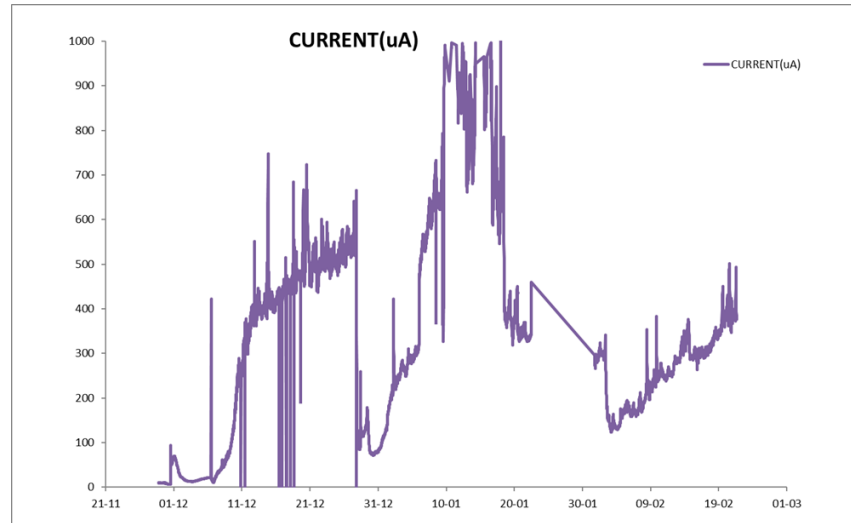
Thisted - injektionslinje

- meget lavt iltindhold; <0,01 ppm
- pH stabil: 6,2
- ORP lavt – ingen oxiderende stoffer

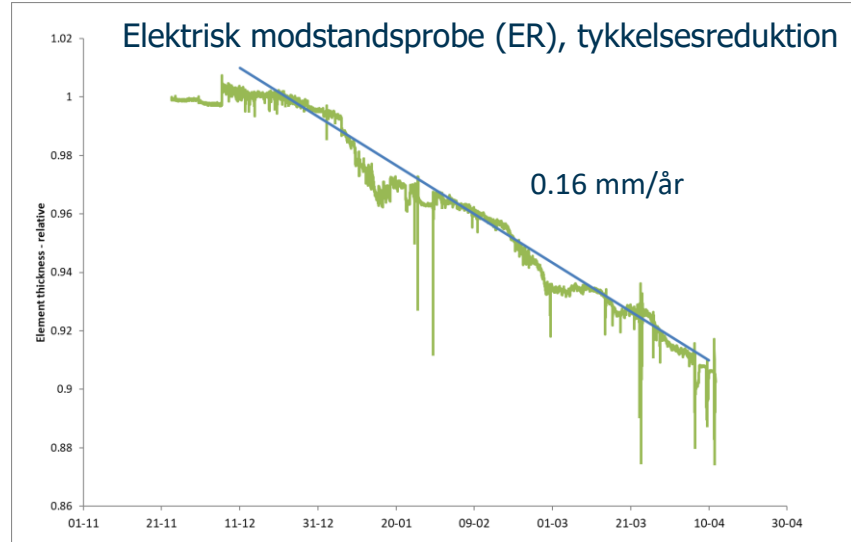
Optimale forhold til forebyggelse af korrosion

Korrosionsmåling ved injektionsbrønd

Galvanisk korrosionsstrøm mellem stål og messing



Elektrisk modstandsprobe (ER), tykkelsesreduktion



Korrosionshastighed af vægttabskuponer

Ulegeret stål
0,1-0,3 mm/år



Rustfrit stål 316L
2 µm/år (mikropitting)



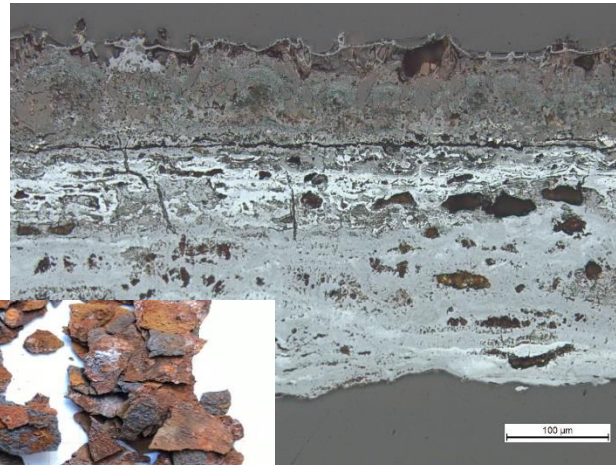
De tre målemetoder
viser iltindtrængning
i injektionslinjen

Overfladekvalitet i brøndrør (tubing) – et overset problem!

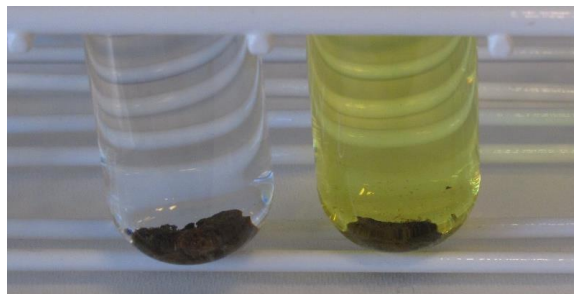
Overskydende brøndrør efter flere års opbevaring



Glødeskal falder af som rustflager



Potentiel stor mængde

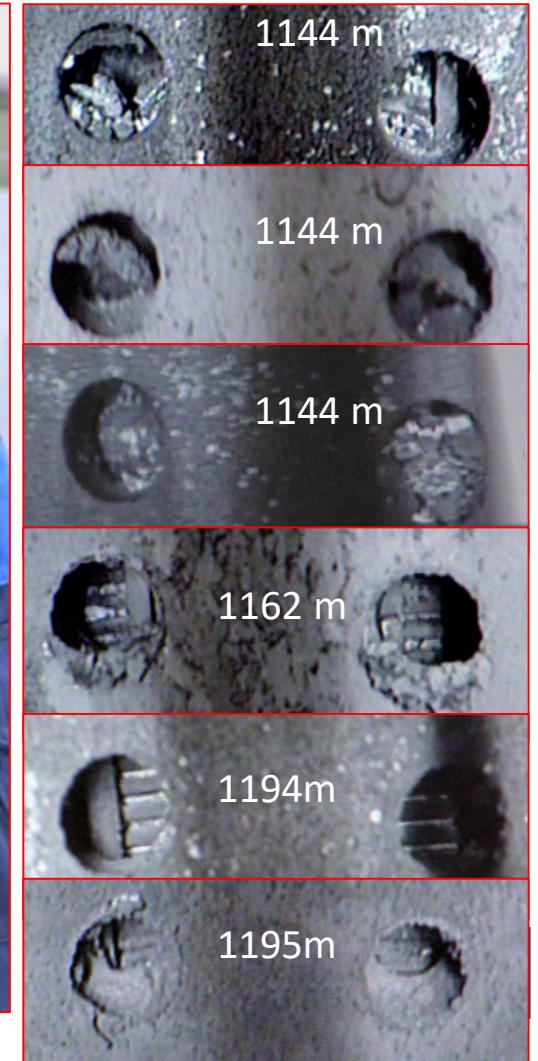


2%HF 5%HCl

Sværtopløselig i syre; 24 timer, 50°C

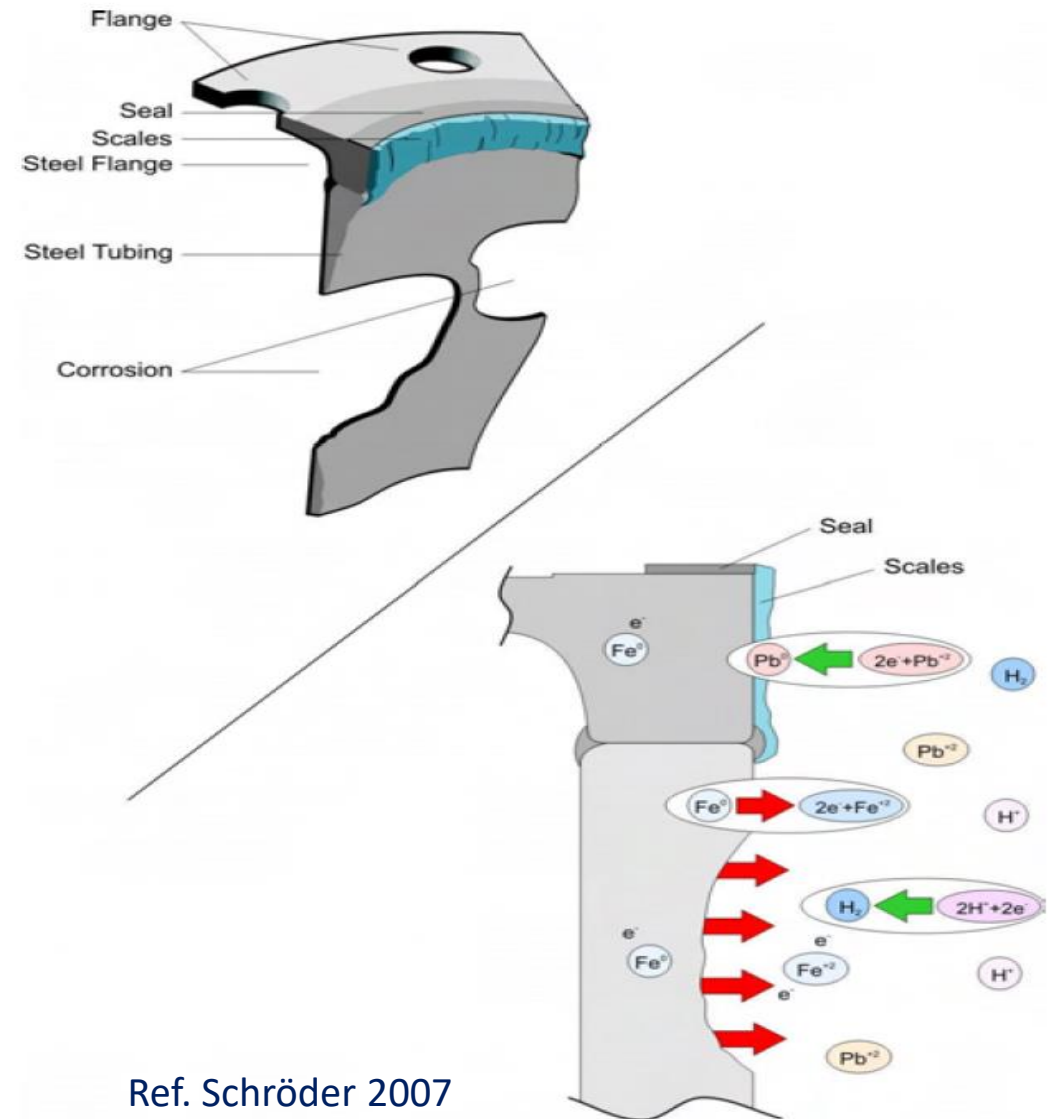
API 5CT standard nævner ingenting om glødeskal !

Kamerainspektion af brønd



Galvanisk korrosion pga. opløst bly – Margretheholm

- Brine fra Bunter reservoir indeholder ca. 3 mg/l Pb^{++}
- Galvanisk udfældning af bly giver korrosion af stålet
- Mindst en gennemtæring pga. dette i Margretheholm
- Mekanisme kendes fra Holland og Tyskland
- Forebygges med tilsætning af korrosionsinhibitor



Korrosionstest i autoklave

Egenskaber af stål i kunstig brine med ultralavt iltindhold (ppb)

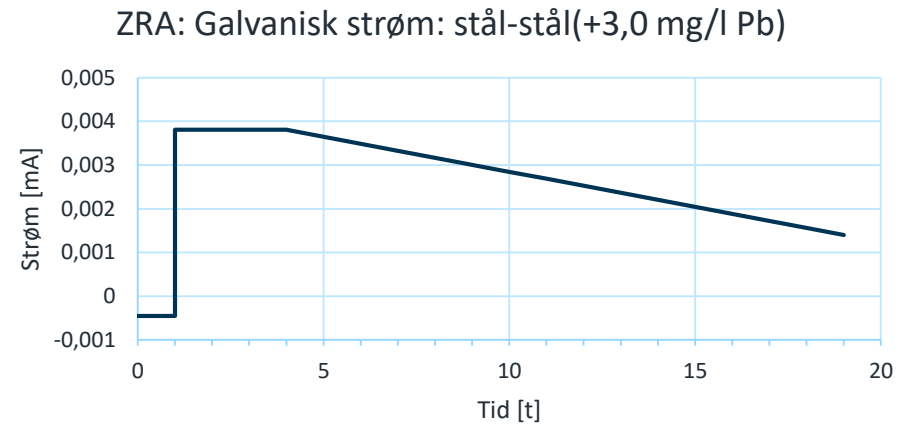
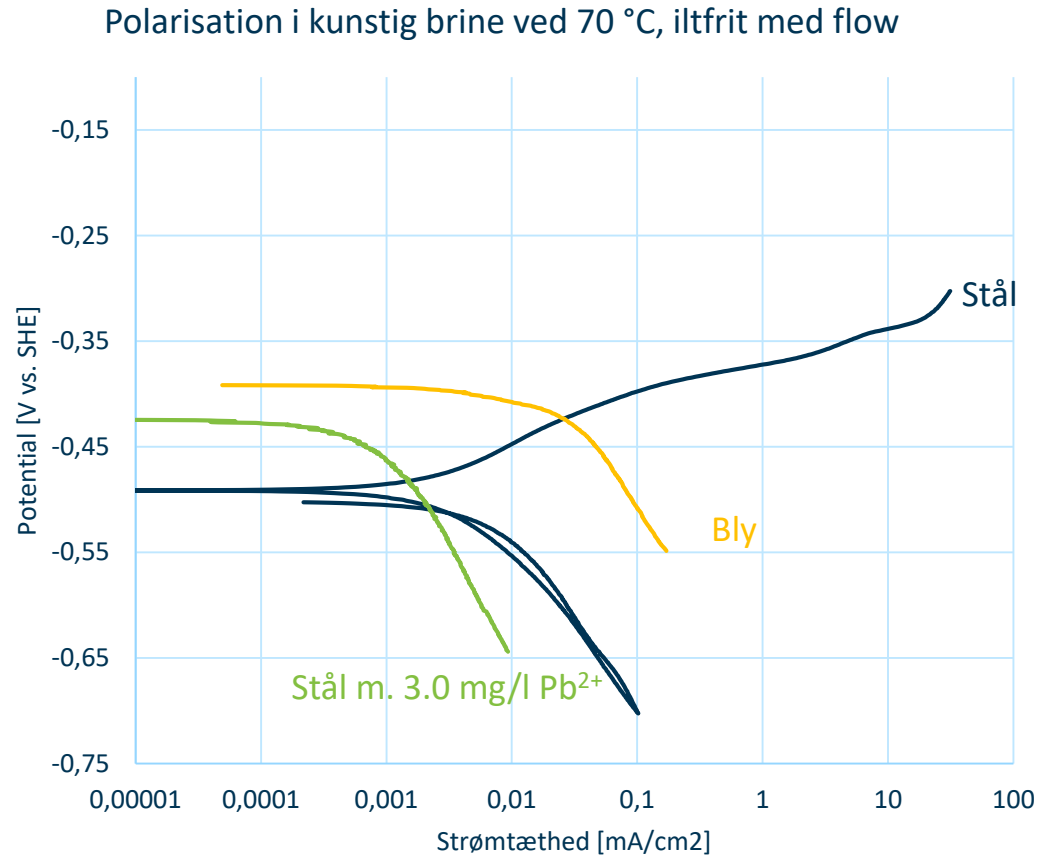
	Vægt-%
NaCl	13,4
CaCl ₂ -6H ₂ O	12,1
MgCl ₂ -7H ₂ O	2,6
K ₂ SO ₄	0,3
Pb⁺⁺	0-3 mg/l

Temperatur 20-70 °C

Tryk 1-70 bar



Korrosionsmåling i kunstig brine med bly



Korrosion af bly og stål

Mekanisme mere kompliceret end ventet

- Bly korroderer hurtigere end stål, men bly er mere ædelt og giver galvanisk korrosion
- God overensstemmelse mellem polarisation and galvanisk strøm
- Temperaturen er afgørende for kinetik ved udfældning af bly og korrosion af stål
- Virkning af korrosionsinhibitorer undersøges i øjeblikket

Fra Tafel polarisation			
Materiale	Temp.	Elektrolyt	korrosionshastighed (mm/år)
Stål	25 °C	Brine	0,023
Stål	70 °C	Brine	0,023
Bly	25 °C	Brine	0,088
Bly	70 °C	Brine	0,247
Stål	25 °C	Brine + 3,0 mg/l Pb ²⁺	0,023
Stål	70 °C	Brine + 3,0 mg/l Pb ²⁺	0,008
Stål/stål	25 °C	Brine + 3,0 mg/l Pb ²⁺	0,009
Stål/stål	70 °C	Brine + 3,0 mg/l Pb ²⁺	0,019
Stål/bly	25 °C	Brine	0,151
Stål/bly	70 °C	Brine	0,313
Galvanisk strømmåling (ZRA)			
Stål/stål	25 °C	Brine + 3,0 mg/l Pb ²⁺	0,012
Stål/stål	70 °C	Brine + 3,0 mg/l Pb ²⁺	0,029

Konklusioner

Alle danske anlæg har brøndrør i ulegeret stål
Der er korrosion i 2 ud af 3 anlæg

Materialevalg og korrosionsforebyggelse

– tre muligheder:

- Ulegeret stål
 - Tillægskrav til overfladekvalitet
 - Forebyg iltindtrængen
 - Evt. tilsæt korrosionsinhibitor
- Kompositrør (ikke-metallisk)
 - Bemærk begrænsinger mht tryk
- Rusfrit stål (fx 13Cr)
 - Forudsætter iltfri brine
 - Tolerant overfor bly

