1 EINLEITUNG

Strömungen in Rohrsystemen verursachen Druck- und Energieverluste und können im Falle korrosiver Medien oberhalb kritischer Strömungsintensitäten auch verantwortlich für die Initiierung von strömungsinduzierter Lokalkorrosion (SILK) sein. Betroffen hiervon sind insbesondere Rohrsysteme in den Bereichen Öl- und Gasförderung bzw. -transport, Raffinerie, Chemie, Kraftwerke oder Fernwärme. Die Lebensdauer der Rohrsysteme wird meist nicht durch den gleichförmigen Abtrag, sondern durch lokale Korrosionsschäden bestimmt. Diese Lokalkorrosion kann zu einem schnellen und oft unzureichend vorauszusagendem Materialversagen führen und stellt daher einen nicht zu vernachlässigenden Risiko- und Kostenfaktor im Betrieb solcher Anlagen dar.

Ursache der Druck- und Energieverluste sowie Schäden durch SILK sind fluiddynamische Wechselwirkungen von Mikroturbulenzen mit der Wand, welche zur Energiedissipation führen. Als kritische Größe für die Initiierung von strömungsinduzierter Lokalkorrosion wird üblicherweise die Schubspannung als Maß für die Reibung zwischen turbulent strömenden Fluiden und Wand angegeben. Solche kritischen Strömungsintensitäten können durch Zugabe von wandreibungsvermindernden Additiven (Drag Reducer) wie hochmolekulare Polymere oder oberflächenaktive Verbindungen erhöht werden. Diese Additive reduzieren die maximale (Freak-)Energiedichte zwischen strömendem Fluid und Wand [1-5] und können damit die Strömungsintensität auf Werte senken, die unkritisch für die Zerstörung von schützenden Deckschichten sind [2-4, 6, 7]. Es konnte gezeigt werden, dass diese Substanzen eine bestimmte supramolekulare Struktur aufweisen müssen, um die Fließdynamik in Strömungen beeinflussen zu können. Diese supramolekularen Strukturen wechselwirken mit wandnahen Mikroturbulenzen in einer Weise, dass die maximalen (Freak-)Energiedichten der Mikroturbulenzen unter kritische Werte gesenkt werden [2, 8].

Zum Wirkprinzip nimmt man an, dass supramolekulare Strukturen durch wandnahe Scherkräfte deformiert werden, wobei die für die Deformation erforderliche Energie aus den wandnahen Turbulenzelementen entnommen wird und deren wandgerichtete Energiedichten erniedrigt werden. Daraus resultiert eine Er2 1 Einleitung

höhung der kritischen Wandschubspannung und damit eine Verminderung der Werkstoffgefährdung durch SILK [2, 6, 9-11].

Da lineare Polymere in hohen Scherfeldern irreversibel zerstört werden, gilt das Interesse beim Studium wandreibungsvermindernder Additive mehr den oberflächenaktiven Substanzen, deren supramolekulare mizellare Aggregate sich nach der Zerstörung in hohen Scherfeldern reversibel zurückbilden [12-15]. In Gegenwart von mizellar aggregierten amphipatischen Verbindungen werden nicht nur strömungsinduzierte Korrosionsangriffe vermindert. Auch die Durchflussmenge kann durch fließverbessernde Eigenschaften der Mizellbildner erheblich erhöht und Druck- sowie Energieverluste gesenkt werden.

Der Drag-Reducer-Effekt wurde erstmal 1979 in der Trans-Alaska-Pipeline kommerziell genutzt [16]. Hier werden hochmolekulare Polymere eingesetzt und damit Durchsatzsteigerungen des Rohöls um bis zu 30 % erreicht. Seitdem wächst der Markt für Strömungsverbesserer im Erdöl- und Erdgasbereich stetig. Allein für Nordamerika umfasste der Markt im Jahr 2006 1,6 Mrd. Dollar. Dabei ersetzen immer mehr hochfunktionale und spezielle Gemische von Additiven die preiswerteren Massenchemikalien, wobei den größten Anteil der eingesetzten Inhibitoren immer noch die organisch-basierten Produkte darstellen [17].

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Ermittlung von Struktur-Wirkungsbeziehungen bei wandreibungsvermindernden Additiven. Dazu sollten die fließdynamischen Effekte neuer supramolekularer Strukturen mittels elektrochemischer und rheologischer Methoden untersucht werden. Der Schwerpunkt lag auf dem Einsatz hyperverzweigter globular strukturierter Polymere, die aufgrund ihrer Struktur und chemischen Eigenschaften einen Einfluss auf die Fließdynamik haben sollten. Es sollte der in der Literatur noch nicht behandelten Frage nachgegangen werden, ob hyperverzweigte Polymere als Drag Reducer einsetzbar sind und damit die Entstehung von SILK vermindern können. Geeignetenfalls wäre bei diesen Verbindungstypen zu erwarten, dass eine Zerstörung in hohen Scherfeldern möglicherweise ausbleibt oder erst bei Extrembedingungen einsetzt.

2 STAND DES WISSENS

2.1 Grundzüge der Fluiddynamik

Die Fluiddynamik ist ein Teilgebiet der Strömungslehre und behandelt die Gesetze der Bewegungen aller fluiden Medien. Die Verhältnisse in einer bewegenden inkompressiblen Flüssigkeit werden durch die Hydrodynamik und diejenigen in der bewegenden kompressiblen Atmosphäre durch die Aerodynamik beschrieben. Grundsätzlich gelten alle Gesetzmäßigkeiten, die für Flüssigkeiten abgeleitet werden, auch für Gase und Dämpfe, solange keine zu großen Druckänderungen auftreten. Die Strömungslehre wird je nach Berücksichtigung der molekularen Reibung in die Strömung idealer und in die Strömung realer Flüssigkeiten und Gase eingeteilt. Für die Beschreibung realer Flüssigkeiten wird oft zur Vereinfachung der Strömungsgesetze angenommen, dass die Flüssigkeit inkompressibel ist und sich nach dem Newtonschen Reibungsgesetz verhält.

Strömungsvorgänge von Fluiden werden durch die Navier-Stokes-Gleichungen beschrieben, die die strömungsbeschreibenden Variablen Geschwindigkeit, Druck, Dichte, Viskosität und Temperatur als Funktion von Zeit und Ort enthalten. Die Differentialgleichungen sind im Allgemeinen nur durch Annahme spezieller Randbedingungen oder numerisch lösbar [18-20].

2.1.1 Grundbegriffe

Innere Reibung und Viskosität

Die zwischen einzelnen Fluidteilchen oder Fluidschichten auftretenden Widerstandskräfte werden als innere Reibung bezeichnet. Dieser Widerstand macht sich durch innere Schubspannungen bemerkbar und verursacht die Viskosität von Flüssigkeiten und Gasen. Die Viskosität von Fluiden kennzeichnet im Allgemeinen deren Vermögen, gegenüber Formänderungen Widerstand zu leisten [19]. Zum Verständnis der Viskosität kann die Scherströmung zwischen zwei parallelen Platten mit dem Abstand a betrachtet werden, bei der sich die obere

4 2 Stand des Wissens

Platte mit konstanter Geschwindigkeit V bewegt während die untere ruht (Abb. 2.1).

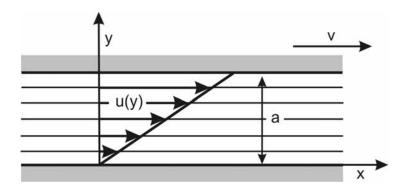


Abb. 2.1: Scherströmung zwischen parallelen Platten

Aufgrund der Reibung stimmt die Geschwindigkeit des Fluids mit der der Platten überein. Dadurch ergibt sich zwischen den Platten bei konstanter Temperatur eine lineare Geschwindigkeitsversteilung u(y), wobei die Geschwindigkeit zu dem Abstand y von der ruhenden Platte proportional ist (Gl. 2.1).

$$u(y) = V \cdot \frac{y}{a} \tag{2.1}$$

Um den Bewegungszustand aufrechtzuerhalten, muss an der oberen Platte eine Tangentialkraft in Bewegungsrichtung angreifen, so dass ein Gleichgewicht zu der Reibungskraft des Fluids besteht. Die Kraft wird als Schubspannung τ bezeichnet und ist proportional zu V/a, wofür im allgemeinen Fall auch du/dy gesetzt werden kann. Daraus ergibt sich für die Schubspannung:

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dy} \tag{2.2}$$

Der Proportionalitätsfaktor η wird als dynamische Viskosität oder Zähigkeit bezeichnet und ist eine von der Temperatur abhängige Materialkonstante. Sie hat die Einheit [Pas]. Das durch Gl. 2.2 gegebene Reibungsgesetz heißt Newtonsches Reibungsgesetz [18, 20].

In der Strömungstechnik wird häufiger mit der auf die Dichte bezogenen Viskosität gerechnet. Das Verhältnis Viskosität η zur Dichte ρ wird als kinematische Viskosität υ bezeichnet und hat die Einheit [m²/s]:

$$\upsilon = \frac{\eta}{\rho} \tag{2.3}$$

Fluide, bei denen ein linearer Zusammenhang zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgradienten besteht, heißen Newtonsche Flüssigkeiten. Newtonsches Verhalten zeigen sehr viele technisch wichtige Flüssigkeiten, wie z.B. wässrige Lösungen und die meisten organischen Substanzen wie z.B. Alkohole und Kohlenwasserstoffe [18].

Reynolds-Zahl

Die Reynolds-Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl zur Charakterisierung des Strömungszustands eines Fluids in einem bestimmten Strömungssystem (Gl. 2.4):

$$Re = \frac{u \cdot d}{v}$$
 (2.4)

Dabei ist u die Strömungsgeschwindigkeit und d eine charakteristische Länge des Strömungssystems (z.B. Rohrdurchmesser). Die Reynolds-Zahl stellt das Verhältnis von Trägheitskraft zur inneren Reibungskraft dar und ist eine wichtige Kennzahl der Ähnlichkeitsmechanik. So können mit Hilfe der Reynoldszahl die Strömungsverhältnisse zweier geometrisch verschiedener Strömungssysteme miteinander verglichen werden. Die Reynolds-Zahl ist nicht nur eine wichtige Kenngröße für Ähnlichkeitsbetrachtungen, sondern charakterisiert auch den Strömungswiderstand eines viskosen Fluids. Kleine Reynolds-Zahlen bedeuten überwiegende Viskositätskräfte, große Reynolds-Zahlen dagegen überwiegende Trägheitskräfte [21].

6 2 Stand des Wissens

2.1.2 Laminare und turbulente Strömung

Je nach Relativbewegung der Fluidteilchen unterscheidet man zwischen laminarer und turbulenter Strömung. Bei der laminaren Strömung bewegen sich die Fluidteilchen in Schichten, die zeitlich ihre Form nicht ändern. Dies lässt sich experimentell im sog. Farbfadenversuch bestätigen, der erstmals von O. Reynolds durchgeführt wurde. Abb. 2.2 zeigt den Farbfaden der laminaren und turbulenten Rohrströmung.

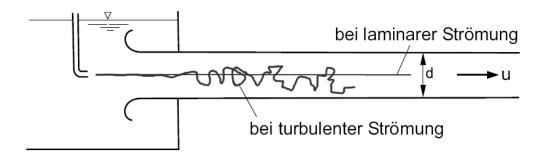


Abb. 2.2: Laminare und turbulente Rohrströmung, O. Reynolds 1883 [20]

Bei kleineren Geschwindigkeiten bildet der eingeleitete Farbfaden eine gerade Linie, die parallel zu Rohrachse mit der Strömung verläuft (laminare Strömung). Bei größeren Geschwindigkeiten hingegen führt der Farbfaden starke unregelmäßige Querbewegungen aus, die sehr schnell zu einem vollständigen Zerflattern des Farbfadens führen. Die Strömung wird instationär und es tritt eine starke Durchmischung guer zur Hauptströmungsrichtung ein. Reynolds bezeichnete diese Strömungsform als turbulente Strömung und fand, dass der Übergang von der laminaren in die turbulente Strömungsform immer im Bereich einer bestimmten Reynolds-Zahl erfolgt. Der Wert der so genannten kritischen Reynolds-Zahl beträgt bei Rohrströmungen mit kreisförmigen Querschnitt Re ≈ 2.300. Reynolds-Zahlen zwischen 2.300 und 10.000 charakterisieren den so genannten Übergangsbereich, auch Transition genannt. Übersteigt die Reynolds-Zahl bei einer Fluidströmung den Wert 10.000, liegt eine ausgeprägte turbulente Strömung vor. Die turbulente Strömungsform ist gekennzeichnet durch eine instationäre Bewegung der Fluidteilchen unter- und gegeneinander, was zu einer intensiven Vermischung guer zu Strömungsrichtung sorgt. Durch die Querbewegungen der Fluidteilchen ist bei der turbulenten Rohrströmung die Geschwindigkeitsverteilung über dem Rohrdurchmesser wesentlich gleichmäßiger und "fülliger" als bei der laminaren Rohrströmung. Für die laminare Rohrströmung ergibt sich aufgrund einer reinen Schichtenströmung, bei der kein starker Austausch von Fluidteilchen quer zur Strömungsrichtung stattfindet, ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil (Abb. 2.3) [18, 20].

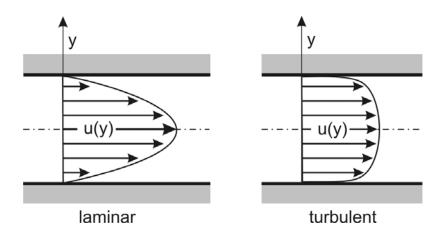


Abb. 2.3: Geschwindigkeitsverteilung der laminaren und turbulenten Rohrströmung

2.1.3 Energieverlust in Strömungen

Energieverluste in Strömungen entstehen im Wesentlichen durch Verwirbelungen innerhalb der Strömung und durch die Wandreibung. In einer laminaren Strömung gilt für den Druckverlust Δp in einem Rohr mit der Länge I und dem Durchmesser d nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz [20]:

$$\frac{\Delta p}{l} = 32 \cdot \eta \cdot u \cdot \frac{1}{d^2} \tag{2.5}$$

Der Druckverlust in einer laminaren Strömung ist somit proportional zur mittleren Strömungsgeschwindigkeit u. Üblicherweise wird der Druckverlust in Rohrströmungen als Funktion der Rohrreibungszahl λ dargestellt [20]:

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{u^2}{2} \cdot \rho \tag{2.6}$$