



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



Bohrspülungen zur Erschließung mariner Gashydratlagerstätten - inhibierende und stabilisierende Additive sowie verbesserte rheologische Charakterisierung

Von der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von **Dipl.-Chem. Anne Schulz**

geboren am 2. Juni 1987 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Reich

PD Dr. rer. nat. habil. Judith M. Schicks

Tag der Verleihung: Freiberg, den 20. Februar 2015

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

- Prof. Dr.-Ing. Matthias Reich, TU Bergakademie Freiberg, Betreuer
- PD Dr. rer. nat. habil. Judith M. Schicks (Durchführung und Ergebnisdiskussion der Ramanmessungen am GFZ Potsdam), Zweitgutachter
- Dr. Heike Strauß (Einführung in den Fachbereich Spülung und Zementation, fachliche Diskussionen)
- Melvin Kome und Dr. Silke Röntzsch (fachliche Diskussionen im Bereich der Arbeitsgruppe)
- Uwe Wohrow, Angelika Liedke (Unterstützung bei Labortätigkeiten)
- Christin Dieterichs (Studienarbeit 2012 mit dem Thema: „Umwandlung von Filterkrusten in stabile Bohrlochwandabdichtungen - Möglichkeiten zur temporären Steuerung von Abbinde- und Verfestigungsvorgängen“; Diplomarbeit 2013 mit dem Thema: „Vergleichende Untersuchungen zum rheologischen Profil von Bohrspülungen für den Einsatz in Tiefseebohrungen“; Ergebnisse aus Hilfswissenschaftlertätigkeit)
- Laura Severin (Studienarbeit 2013 mit dem Thema: „Beitrag zur Untersuchung von Spülungssystemen für offshore Gashydrat-Bohrungen“)
- PD Dr. habil. Nándor Tamáskovics (Umsetzung der Programmierung des Auswerteprogramms zur Berechnung des Realgasfaktors)
- Franziska Lehmann, Ulf Kirsten, Dr. Katja Beier, Thomas Muschalle, Prof. em. Volker Köckritz vom IBF, Martina Heiermann von Halliburton Baroid, Diana Oettel, Thomas Benkert: Unterstützung bei Fragen zu Inhalt, Grammatik, Rechtschreibung und Layout

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

20. Februar 2015

Dipl.-Chem. Anne Schulz

Bibliografische Beschreibung und Referat

Schulz, Anne

Bohrspülungen zur Erschließung mariner Gashydratlagerstätten - inhibierende und stabilisierende Additive sowie verbesserte rheologische Charakterisierung

Dissertation, 2014; 126 Seiten; 62 Abbildungen; 24 Tabellen; 2 Anhänge, 1 CD

TU Bergakademie Freiberg, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau

Gashydrate, Bohrspülung, Rheologie, Stabilisierung, Inhibierung

Gashydrate sind natürlich vorkommende feste Verbindungen aus Wasser und Gas, deren Erschließung als zukünftige Energiequelle von Interesse ist. Für die bohrtechnische Erschließung mariner Gashydratlagerstätten ist eine leistungsfähige Bohrspülung notwendig. Das vom Bohrmeißel gelockerte Sediment und darin enthaltenes Gashydrat werden durch die Bohrspülung nach übertage transportiert. Die Gashydratpartikel verlassen beim Aufsteigen im Ringraum in ca. 300 m Wassertiefe ihren Stabilitätsbereich und dissoziieren in Wasser und Gas. Um eine Verdünnung und eine Dichteerniedrigung der Bohrspülung zu verhindern, soll das Gashydratbohrklein stabilisiert werden. Gleichzeitig darf sich in der Bohrspülung bei Anwesenheit von freiem Gas in der Lagerstätte kein neues Gashydrat bilden. Die Arbeit beschäftigt sich mit der Suche nach Additiven, welche die Gashydratneubildung und -dissoziation gleichzeitig hemmen. Es wurde ein Schüttelautoklav genutzt, um die Dissoziationstemperatur von Methanhydrat bei ca. 85 bar zu ermitteln und die Verzögerung des Hydratzerfalls bei Anwesenheit verschiedener Additive zu vergleichen. Es konnte ein Additiv gefunden werden, das diese Anforderungen erfüllt. Des Weiteren wurden neue rheologische Untersuchungsprogramme für verschiedene Spülungstypen erarbeitet, die eine detaillierte Charakterisierung der Fließfähigkeit, Thixotropie und Geleigenschaften von Bohrspülungen erlauben.

Inhaltsverzeichnis

Bibliografische Beschreibung und Referat	i
Vorwort und Danksagung	viii
Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	ix
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	3
3 Grundlagen zu Gashydraten	4
3.1 Historie und Allgemeines	4
3.2 Chemische Struktur und Stabilität	5
3.3 Vorkommen und Lagerstätten	7
3.4 Das Gleichgewicht von Wasser, Methan und Gashydrat	8
3.5 Gashydratinhibitoren	10
3.6 Stabilisatoren und Promotoren	13
3.7 Herausforderung für die Bohrspülung bei der Erschließung von Gashydrat- lagerstätten	14
3.7.1 Die Bohrspülung	14
3.7.2 Tiefe Temperaturen - Auswirkungen auf die Rheologie und die Trag- fähigkeit der Bohrspülung	16
3.7.3 Hoher Druck, Gaseinlösung und enger Druckbereich	17
3.7.4 Toninhibierung	18
3.7.5 Umweltfreundlichkeit	19
3.7.6 Inhibierung der Gashydratbildung in Bohrspülungen in Laboratorien	20
3.7.7 Verwendete Bohrspülungen für Gashydratbohrungen	22
3.7.8 Stabilisierung der Gashydrate in Bohrspülungen in Laboratorien . .	24
3.8 Selbststabilisierung (Self Preservation)	25
3.9 Charakterisierung der Gashydrate mit Raman-Spektroskopie	26
4 Grundlagen zur Rheologie	29
4.1 Allgemeine Grundlagen	29
4.1.1 Modellkörper in der Rheologie	30
4.1.2 Oszillationsmessung	31
4.1.3 Messgeometrien zur Messung der Fließeigenschaften	33
4.1.4 Das FANN-Viskosimeter	34

4.2	Typische Messgrößen und -methoden in der Rheologie	35
4.2.1	Fließkurve	35
4.2.2	Die scheinbare Fließgrenze	37
4.2.3	Amplituden-Sweep	38
4.2.4	Thixotropie	39
4.2.5	Gelstärken und Thixotropie nach API	40
4.2.6	Rheologische Untersuchungen von Bohrspülungen	41
5	Experimentelle Untersuchungen mit Gashydraten	44
5.1	Vorüberlegungen, Randbedingungen und Vorgehensweise	44
5.2	Versuchsaufbau der Gashydratzelle	47
5.3	Verwendete Chemikalien und Bohrspülungen	50
5.4	Versuchsablauf	51
5.4.1	Durchführung von Versuchsblock 1: Gleichgewichtspunkte	53
5.4.2	Durchführung von Versuchsblock 2: Gleichgewichtspunkte bei Injektion	54
5.4.3	Durchführung von Versuchsblock 3: Methanhydratzersetzung bei Druckabsenkung	54
5.4.4	Durchführung von Versuchsblock 4: Methanhydratzersetzung bei Druckabsenkung mit Injektion	55
5.5	Ramanmessungen	56
6	Durchführung der rheologischen Messungen	58
6.1	Vorüberlegungen und Vorgehensweise	58
6.2	Verwendete Geräte und Bohrspülungen	59
6.3	Rotationsmessungen	59
6.4	Oszillationsmessungen	61
7	Auswertung der Gashydrat-Versuche	63
7.1	Versuchsblock 1: Gleichgewichtspunkte	63
7.2	Versuchsblock 2: Gleichgewichtspunkte bei Injektion	68
7.3	Versuchsblock 3: Gleichgewichtspunkte bei Druckabsenkung	70
7.4	Versuchsblock 4: Gleichgewichtspunkt bei Druckabsenkung mit Injektion	72
7.5	Dissoziationsenthalpiebestimmung	74
7.6	Auswertung der Ramanmessungen	76
7.7	Fehlerbetrachtung	79
8	Auswertung zur Rheologie	84
8.1	Fließkurve	84
8.2	Konstante Viskosität	85

8.3	Hysterese	86
8.4	Amplituden-Sweep	87
8.5	3-Intervall-Thixotropie-Test (3ITT)	89
	Zusammenfassung und Ausblick	91
	Literatur	93
	Anhang	104

Abbildungsverzeichnis

1	Übersicht über die weltweiten Gashydratvorkommen	4
2	Gashydratstrukturen	5
3	Stabilitätsfeld von Methanhydrat	6
4	Schematisches Phasendiagramm von Wasser und einem KWS-Gas	9
5	Inhibierungsmechanismus	12
6	Onshore- und Offshore-Druckbereich	16
7	p-T-Bereich der Selbststabilisierungsanomalie	25
8	Gashydratpartikel mit Eisfilm	26
9	Das Ramanspektrometer am GFZ Potsdam	27
10	Energieniveaudiagramm	28
11	Ramanspektren von Methan in der Gasphase und in den Käfigen	28
12	Zwei-Platten-Modell zur Ermittlung der Viskosität	29
13	Modellkörper der Rheologie	31
14	Prinzipskizze einer Oszillationsmessung	32
15	Kegel-Platte-Messsystem mit Partikeln in der Probe	34
16	FANN-Viskosimeter nach API	35
17	Fließ- und Viskositätskurven	36
18	Tangentenmethoden zur Fließgrenzenbestimmung	38
19	Schematische Darstellungen von Messkurven eines Amplituden-Sweeps	39
20	GHSZ im Ulleung Basin	44
21	Binodale und Spinodale	47
22	Versuchsstand Gashydratzelle	48
23	Erweiterter Versuchsstand	49
24	Versuchsmatrix der Gashydratversuche; Versuchsblock (VB) 1 bis 4	52
25	Druckzelle des Ramanspektrometers	56
26	Rheometer der Fa. Anton Paar Germany GmbH	60
27	Gashydratreferenzversuche	64
28	Versuche mit Bohrspülungen	65
29	Versuche mit Clariant 9826	67
30	Versuche mit Clariant 9826 im Vergleich mit Injektion	69
31	Direkter Vergleich der Gleichgewichtspunkte	70
32	Volumenstrom bei Gashydratdissoziation durch Druckabsenkung	71
33	Stabilisierung der Gashydrate durch Clariant 9826 nach Injektion	73
34	Direkter Vergleich der Zerfallszeiten	74
35	(ln p)-1/T-Diagramm zur Dissoziationsenthalpiebestimmung	75
36	Orientiertes Kristallwachstum	77
37	Methanhydratkristall aus 5 g/l Clariantlösung nach 17 Stunden Wachstumszeit	77

38	Ramanspektrum eines Kristalls	78
39	Heller und dunkler Gashydratkristall	78
40	Ramanspektrum des hellen und dunklen Kristalls	79
41	Fehlerabschätzung im p-T-Diagramm	82
42	Fehlerabschätzung	82
43	Fließkurven der getesteten Spülungen bei 5 °C mit dem RheolabQC	84
44	Viskosität bei 5 und 20 °C bei Scherrate 1022 1/s	85
45	Hysteresekurven im Vergleich mit API-Fließkurven	86
46	Amplituden-Sweeps ausgewählter Bohrspülungen bei 20 °C (293 K)	88
47	Strukturerholung (3ITT) ausgewählter Bohrspülungen bei 20 °C (293 K)	89
A.1	Versuche mit Baker Petrolite	111
A.2	Versuche mit Hydroxyethylcellulose	112
A.3	Versuche mit Polyethylenglycol	112
A.4	Versuche mit Polyvinylpyrrolidon	113
A.5	Versuche mit Natriumdodecylsulfat	113
A.6	Versuche mit Clariant 9826 und PVP in Kombination	114
A.7	Direkter Vergleich der p-T-Werte des Bildungsbeginns	114
A.8	Versuche mit Polyvinylpyrrolidone im Vergleich mit Injektion	116
A.9	Versuche mit Bohrspülungen im Vergleich mit Injektion	117
A.10	Clariant 9826 bei Druckabsenkung	117
A.11	Clariant 9826 mit 3,5%iger NaCl-Lösung bei Druckabsenkung	119
A.12	Baker Petrolite 85597 und PVP bei Druckabsenkung	119
A.13	Baker Petrolite 85597 und PVP bei Druckabsenkung	120
A.14	Stabilisierung durch Clariant 9826 im Drill-in Fluid	120
B.1	Strukturerholung (3ITT) ausgewählter Bohrspülungen bei 5 °C (278 K)	122

Tabellenverzeichnis

1	Umrechnung der Rotationsgeschwindigkeiten in Scherraten	35
2	Typisches Fließverhalten von Substanzen	36
3	Im ersten Versuchsblock getestete kinetische Inhibitoren	51
4	Messprogramm für Fließkurve und konstante Viskosität mit dem RheolabQC	61
5	Messprogramm für Amplituden-Test mit MCR 302	61
6	Dissoziationsenthalpien im Vergleich	76
7	Verwendete Flüssigkeitsmengen in VB 1 bis VB 4	80
A.1	Künstliches Meerwasser mit einer Salinität von 35 g/kg	105
A.2	Inhaltsstoffe des Drill-in Fluids (DIF)	105
A.3	Ergebnisse aus Versuchsblock 1	115
A.4	Ergebnisse aus Versuchsblock 2	116
A.5	Ergebnisse aus Versuchsblock 3	118
A.6	Ergebnisse aus Versuchsblock 4	118
B.1	Typische Scherratenbereiche aus der Praxis	121
B.2	Wasser-, Öl- und Feststoffanteil der Spülungen	121
B.3	Messprogramm für Hysterese mit dem RheolabQC	121
B.4	Messprogramm für 3-Intervall-Thixotropie-Test (3ITT) mit dem MCR 302 .	122
B.5	Messwerttabelle nach API der Spülungen	123
B.6	Messergebnisse der Messung der konstanten Viskosität	124
B.7	Messergebnisse der Fließkurvenhysterese	124
B.8	Messergebnisse des Amplituden-Sweeps bei 20°C (293 K)	124
B.9	Messergebnisse des Amplituden-Sweeps bei 5°C (278 K)	125
B.10	Messergebnisse des 3ITT bei 20°C (293 K)	125
B.11	Messergebnisse des 3ITT bei 5°C (278 K)	125

Vorwort und Danksagung

Ich danke Herrn Professor Matthias Reich für die Übernahme des Erstgutachtens, für die Betreuung während der Promotion, für ein offenes Ohr, wenn ich es brauchte und dafür, dass ich an Lehrfächern und Exkursionen teilnehmen durfte.

Auch Frau Dr. habil. Judith M. Schicks danke ich ganz herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens, für die gute Zusammenarbeit am GFZ Potsdam sowie für die vielen Hintergrundinformationen zu Gashydraten und die wertvollen Hinweise bei der Anfertigung der schriftlichen Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich ganz herzlich für die gute und allzeit zur Verfügung stehende Betreuung und Unterstützung bei Frau Dr. Heike Strauß bedanken, die mich auch in andere Gebiete des Arbeitslebens eingeführt hat.

Ohne fachliche und gerätetechnische Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Deshalb gilt mein besonderer Dank Frau Angelika Liedke und Herrn Uwe Wohrow für die tatkräftige Unterstützung bei den praktischen Arbeiten im Labor.

Ich danke den Mitarbeitern der Fa. Anton Paar in Ostfildern bei Stuttgart, Herrn Thomas Mezger, dessen Lehrbuch oft in dieser Arbeit zitiert ist und Herrn Michael Schäffler (Außenstelle in Potsdam) für die Bereitstellung der beiden Rheometer und des Zubehörs.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Thomas Benkert und meinem lieben Lebensgefährten Herrn Dr. habil. Nándor Tamáskovics, die mir bei der Lösung rechen technischer Probleme zur Seite standen.

Großer Dank geht auch an Franziska Lehmann, Sabine Beyer, Romy Hänsel, Melvin Kome, Christin Dieterichs und alle anderen Kolleginnen und Kollegen des Institutes für Bohrtechnik und Fluidbergbau für das angenehme Arbeitsklima sowie die Hilfe und Tipps bei der Bewerkstelligung dieser Arbeit.

Die Arbeit entstand im Rahmen des Verbundprojektes SUGAR II- Teilprojekt B3 (Laufzeit 01.08.2011–31.10.2014). Das Projekt beschäftigt sich mit der bohrtechnischen Erschließung mariner Gashydratlagerstätten sowie der anschließenden Förderung der Kohlenwasserstoffe und wurde vom BMWi finanziert.

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Symbol/Abkürzung	Einheit, falls vorhanden	Erklärung
A	m ²	Fläche der bewegl. Platte beim 2-Platten-Modell
Abkühl		Abkühlkurve
API		American Petroleum Institute
Aufheiz		Aufheizkurve
AV	mPa·s	apparent viscosity; scheinbare Viskos. nach API
a	-	CASSON-Viskosität; Parameter
B		p-T-Bedingung, bei der GH-Kristalle dissoziieren
BMWi		Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
BPL		Inhibitorname Baker Petrolite 85597
b	-	Parameter zur Fließkurvenanpassung
C		p-T-Bedingung, bei der sich GH-Kristalle bilden
CAS-Nummer		internat. Bezeichungsstandard für chem. Stoffe vergeben durch den Chemical Abstracts Service
CC		konzentrische Zylinder
CLA		Inhibitorname Clariant 9826
c	m/min	Aufstiegsgeschwindigkeit der Bohrspülung
cross		Crossover
D	bar	Druckminimum bei den Gashydratversuchen
DFG		Deutsche Forschungsgesellschaft
DIF		Drill-in Fluid
DWA		deionisiertes Wasser (als Versuchsbezeichnung)
dec		Decade
deion.		deionisiert
E&P		Exploration und Petroleum
ECD		equivalent circulation density; scheinbare Dichte bei Zirkulation
F	-	Anzahl der Freiheitsgrade
\vec{F}	N	Kraft
F _{GH}	bar	Hystereseffläche im metastab. Bereich der GH
F _{Rheo}	Pa·s	Hystereseffläche zwischen Aufwärts- und Abwärtsfließkurve
G*	Pa	komplexer Schubmodul
G'	Pa	Speichermodul

G''	Pa	Verlustmodul
Gew. %	Gew. %	Gewichtsprozent
GFZ		GeoForschungsZentrum
GH		Gashydrat(e)
GHSZ		Gashydratstabilitätszone
GLY		Glycolspülung
ΔH_d	kJ/mol	Dissoziationsenthalpie
H-Element		HOOKEscher Körper
HEC		Hydroxyethylcellulose
h	mm	Spaltbreite
$h\nu_s$	J	Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand des Moleküls
$h\nu_R^-$	J	Energie der STOKESSchen Linie
$h\nu_R^+$	J	Energie der Antistokesschen Linie
$h\nu_0$	J	Energie des Photons der Anregungsquelle
ID _R	m	Innendurchmesser des Risers
inj		injiziert; als Kennzeichnung der Versuche mit Injektion
K	-	Anzahl der Komponenten
KWS		Kohlenwasserstoff(e)
k	Pa·s	Konsistenzindex
k. A.		keine Angabe
L	m	vertikaler Abstand zw. Meeresspiegel u. GHSZ
LVE		linearviskoelastisch(er)
MCR 302		Modular Compact Rheometer 302
M	g/mol	Molmasse
m%	m%	Masseprozent
N-Element		NEWTONSche Flüssigkeit
n	-	materialabhängiger Parameter
n. b.		nicht bestimmt
OD _B	m	Bohrstrangaußendurchmesser
P	-	Anzahl der Phasen
PA		Polyacrylat
PAA		Polyacrylsäure
PEG		Polyethylenglycol
PHPA		Partiell hydrolysierte Polyacrylate
PTFE		Polytetrafluorethan
PV	mPa·s	Plastische Viskosität nach API

PVCap		Polyvinylcaprolactam
PVP		Polyvinylpyrrolidon
p	-	Kennzeichnung d. Versuche mit Druckabsenkung
Q		Quadrupelpunkt
q	-	Fließindex
R	J/K·mol	Universelle Gaskonstante 8,3145 J/K·mol
R300	Skt.	} Ablesewerte bei 300 bzw. 600 U/min
R600	Skt.	
Reg.		Regression
RHL		Rheliant-Bohrspülung
SDS		Natriumdodecylsulfat
Skt.	Skt.	Skalenteile
SV-Element		SAINT VENANTScher Reibklotzkörper
SWA		Salzwasser, künstliches Meerwasser
T	K, °C	Temperatur
T _B	°C	Temperatur am Gleichgewichtspunkt B
THF		Tetrahydrofuran
Th	Pa	Thixotropie nach API
T _{min}	°C	Temperaturminimum
t	s, min	Zeit
UV/VIS		ultraviolett/sichtbar
\bar{u}	mm/s	Geschwindigkeit im Zwei-Platten-Modell
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /min	Volumenstrom der Bohrspülung
VB		Versuchsblock
\dot{V}_B	ml/min	Volumenstrom bei Beginn der GH-Dissoziation
VCap		Vinylcaprolactam
VC-713		Terpolymer aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat
VP		Vinylpyrrolidon
\dot{V}_E	ml/min	Volumenstrom am Ende der GH-Dissoziation
\dot{V}_{\max}	ml/min	Volumenstrommaximum bei GH-Dissoziation
\bar{v}	m/s	Geschwindigkeit
x	mm	Weg
YP	Pa	Yield Point nach API
z	-	Realgasfaktor
\bar{z}	-	gemittelter Realgasfaktor

Griechische Symbole

α	-	materialabhängiger Parameter
γ	%	Deformation
$\dot{\gamma}$	1/s	Scherrate
γ_A	%	Amplitude, maximale Deformation
η	Pa·s, mPa·s	dynamische Viskosität
$\eta_{\text{Base oil}}$	Pa·s	Viskosität des Basisöls
η_{kV}	Pa·s	konstante Viskosität
η_{red}	-	reduzierte Viskosität; = $AV/\eta_{\text{Base oil}}$
λ	-	vorscherungsabhängiger Strukturparameter
μ_0	Pa·s	Fließgrenze
ν	s^{-1}	Frequenz des Lichtes
ρ	kg/m^3 ; g/cm^3	Dichte
σ	MPa	Gesteinsdruckfestigkeit
Θ	s	intrinsischer Materialparam. für Strukturaufbau
τ	Pa	Schubspannung
τ'	Pa	10-Minuten-Gelstärke nach API
τ''	Pa	10-Sekunden-Gelstärke nach API
τ_A	Pa	maximale Schubspannung
τ_0	Pa	Fließgrenze
ω	rad/s	Kreisfrequenz

1 Einleitung

Die Existenz von Gashydraten ist seit dem 19. Jahrhundert bekannt, als DAVY das Chlorhydrat entdeckte. Jedoch wurde Gashydraten bis 1934 keine weitere Beachtung geschenkt, bis HAMMERSCHMIDT eine feste weiße Substanz in Gasleitungen in den USA als Grund für eine im Winter aufgetretene Verstopfung erkannte und sie genauer untersuchte. Im Jahr 1965 entdeckte der russische Wissenschaftler MAKOGON natürliche Gashydratvorkommen, was den Beginn der Gashydratforschung einleitete [1].

Seitdem wurden mehr als 220 Gashydratlagerstätten weltweit in den Permafrostgebieten und Ozeanen entdeckt und hunderte Explorationsbohrungen abgeteuft. Das erste große Explorations- und Forschungsprogramm für die Erkundung von Gashydratlagerstätten wurde 1995 von Japan angestrengt, dem weitere Programme von Indien, Korea, China und den USA folgten [1]. Das besondere Interesse an Gashydraten liegt dabei auf der Produktion von Erdgas (vorwiegend Methan) für die Energiegewinnung. Auch die Deutsche Bundesregierung fördert die Gashydratforschung im Rahmen des Sonderforschungsprogramms *Geotechnologien* seit dem Jahr 2000 [2].

Gashydrate sind sog. Einschlussverbindungen aus Wasser und Gas, bei denen die Wassermoleküle Käfige ausbilden, in die sich die Gasmoleküle einlagern. Sie sind eisähnliche, kristalline Verbindungen und können eine Vielzahl von Gasmolekülen beinhalten. Gashydrate, bei denen Methan als Hauptbestandteil in das Käfiggerüst eingebaut ist, sind unter normalen Umgebungsbedingungen nicht stabil.

Schätzungen gehen davon aus, dass weltweit etwa doppelt so viel Kohlenstoff in natürlich vorkommenden Gashydraten gebunden ist, wie in den bisher bekannten fossilen Energieträgern. Aus diesem Grund erscheinen sie als zukünftige Energiequelle attraktiv. Bisher ist es jedoch nicht möglich mit konventioneller Bohrtechnik submarine Gashydratlagerstätten zu erschließen und wirtschaftlich Gas zu fördern. An der Entwicklung alternativer Technologien wird derzeit geforscht, zu der auch diese Arbeit einen Beitrag im Bereich der Bohrspülung für die bohrtechnische Erschließung submariner Gashydratlagerstätten leisten soll.

Die Bohrspülung muss im Bohrprozess viele Aufgaben erfüllen. Sie ist ein im Bohrloch kontrolliert zirkulierendes Fluid, welches das Bohrklein zutage fördert, das Bohrloch durch den hydrostatischen Druck stabilisiert, die Formation weder mechanisch noch chemisch schädigen darf und vielen weiteren Anforderungen gerecht werden muss. Dies wird durch den gezielten Einsatz von Additiven in der Bohrspülung erreicht. Bei der Erschließung von Öl- und Gaslagerstätten trifft die Bohrspülung untertage nicht selten Temperaturen von $> 100^\circ\text{C}$ an. Besonders bei langen geneigten Bohrlochabschnitten von mehreren tausend Metern muss die Bohrspülung in der Lage sein, das Bohrklein bei Zirkulationsstillstand am Absinken zur

Bohrlochsohle zu hindern. Hierfür ist eine adäquate Rheologie des Spülungsfluides notwendig. Bei der Erschließung von unkonventionellen Lagerstätten, zu denen auch submarine Gashydratlagerstätten zählen, werden jedoch andere Bedingungen angetroffen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll im Bereich Bohrspülung geklärt werden, welche Eigenschaften eine Bohrspülung haben muss, um für die Erschließung einer marinen Gashydratlagerstätte geeignet zu sein. Es wird angenommen, dass herkömmliche Bohrspülungen und Meerwasser dafür nicht ausreichend sind. Gründe dafür sind u. a., dass am Meeresgrund Temperaturen um den Gefrierpunkt angetroffen werden, was zu Viskositätserhöhung der Bohrspülung und zur schnellen Vergelung des Fluides bei Zirkulationsstillstand führt. Weiterhin besteht die Gefahr der Verstopfung durch Gashydratbildung im Equipment am Meeresgrund aufgrund eindringenden freien Gases in die Bohrung. Es ist denkbar, dass sich die Gashydrate beim Bohren durch den Kontakt mit der Bohrspülung und die beim Bohrprozess entstehende Reibungswärme aufgrund ihrer geringen Stabilität auflösen. Das wiederum gefährdet die Integrität des Bohrlochs. Eine weitere Herausforderung ist der enge Druckbereich zwischen Formationsporendruck und Fracdruck, der bei marinen Sedimenten auftreten kann. Der Druck der Spülungssäule muss sich in diesem Druckbereich befinden und darf bei keiner Tätigkeit im Bohrprozess verlassen werden. Gashydratlagerstätten erstrecken sich oftmals in relativ dünnen Horizonten von wenigen Metern Mächtigkeit, wobei die Gashydrate einen Teil des Porenraumes im Sediment füllen. Der Bohrungsverlauf sollte für eine effektive Erschließung einer solchen Lagerstätte geneigte und horizontale Bohrlochabschnitte besitzen. Hierbei ist für den Bohrkleinaustrag eine leistungsfähige Bohrspülung nötig.

In der Arbeit werden diese und weitere Herausforderungen bzgl. der Bohrspülung diskutiert und zwei Themengebiete intensiver betrachtet. Es wird besonders auf die Rheologie und den Kontakt der Bohrspülung mit Gashydrat eingegangen. Ziel der Arbeit ist es, die rheologische Charakterisierung von Bohrspülungen so zu verbessern, dass eine präzise Einstellung von rheologischen Parametern durch deren genaue Kenntnis möglich wird. Dies ist mit den bisher genutzten und genormten Verfahren und Messgeräten nicht möglich. Des Weiteren sollen Empfehlungen für die Konditionierung der Bohrspülung hinsichtlich Additiven für die Stabilisierung und Inhibierung der Gashydrate formuliert werden.

2 Aufgabenstellung

Aufgabe ist es, im Rahmen der Dissertation die Anforderungen an Bohrspülungen für die bohrtechnische Erschließung von marinen Gashydratlagerstätten zu formulieren. Aufbauend darauf soll aufgezeigt werden, wie eine Stabilisierung des Gashydratbohrkleins und der Lagerstätte mit Additiven gelingen kann, ohne dass neue Gashydrate in der Bohrspülung während des Bohrens oder bei kurzen Zirkulationsstillstandszeiten gebildet werden. Dazu soll ein umfangreiches Laborprogramm konzeptioniert und absolviert werden.

Das Problem der Gaseinlösung in die Bohrspülung und seine Auswirkungen auf die Spülungseigenschaften wird betrachtet.

Bei Offshore-Bohrungen nach Gashydraten kann ein enger Druckbereich zwischen Formationsporendruck und Fracdruck angetroffen werden, wobei der Fracdruck lediglich um die Gesteinsfestigkeit höher ist als der Formationsporendruck. Auch herrschen am Meeresgrund Temperaturen nahe 0°C vor. Deshalb muss die Bohrspülung bei diesen Temperaturen genügend fließfähig und ihre Viskosität und Geleigenschaften genau bestimmbar sein. Deshalb soll ein Untersuchungsprogramm entwickelt und mit dem bisher gültigen API-Standard verglichen werden, das es erlaubt, die Bohrspülungen nach modernen rheologischen Standards zu charakterisieren. Das entwickelte Untersuchungsprogramm soll für die Aufnahme in einen neuen Standard wegweisend und auf wasserbasierte, ölbasierte und synthetische Spülungen anwendbar sein. Die Messzeiten sollen dabei nicht länger als eine Stunde betragen.

Aufgrund der zwei ausgewählten Themengebiete gliedert sich die Arbeit in die Themenbereiche Rheologie und Gashydrate.

3 Grundlagen zu Gashydraten

3.1 Historie und Allgemeines

Gashydrate galten lange Zeit als chemische Kuriosität. Bereits 1810 erkannte der britische Naturforscher Sir HUMPHRY DAVY, dass eine bis dahin für Chlor gehaltene Substanz ein Chlorhydrat war, also eine Verbindung aus Chlor und Wasser [3]. Erst in den dreißiger Jahren des 20. Jh. wurde dieser Verbindungsklasse mehr Aufmerksamkeit geschenkt, da sich in der Öl- und Gasindustrie durch den hohen Druck in Pipelines Gashydrate in Anwesenheit feuchten Erdgases bildeten. Das führte zu Blockaden und Havarien, besonders dann, wenn H_2S oder CO_2 im Gas enthalten war [3, 4]. In den achtziger Jahren wurde durch Probenahmen u. a. vom Meeresgrund des Schwarzen und des Kaspischen Meeres sowie im Golf von Mexiko das natürliche Vorkommen von Gashydraten bestätigt. Seit der Entdeckung der Gashydrate als vielversprechende Energiequelle untersuchen zahlreiche nationale Forschungsprogramme besonders in Japan, Korea, Kanada, den USA, Indien und China die Gashydratproblematik. Internationale Forschungsprogramme wie das International Continental Drilling Programm (ICDP) und das Integrated Ocean Drilling Programm (IODP) beschäftigen sich mit globalen Fragestellungen zu Gashydraten. In Deutschland wird seit dem Jahr 2000 im Rahmen des gemeinsam vom BMBF und der DFG geförderten Sonderforschungsprogramms *Geotechnologien* Gashydratforschung betrieben [3]. Die Karte (Abb. 1) von MAKOGON [1] gibt einen Überblick der weltweit bekannten Gashydratvorkommen.

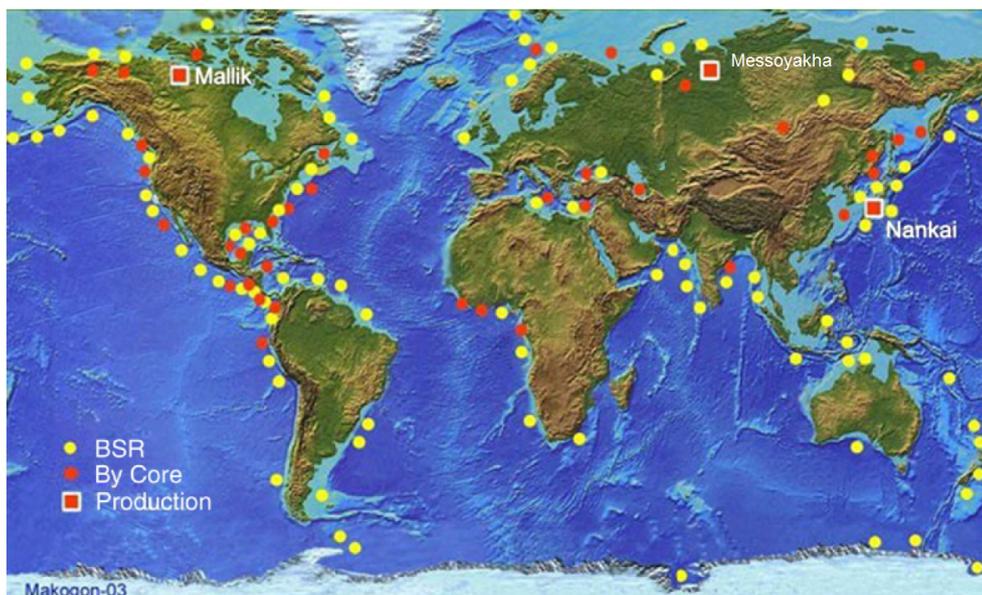


Abb. 1: Übersicht über die weltweiten Gashydratvorkommen. Gashydrate befinden sich hauptsächlich im Kontinentalschelf und in Permafrostgebieten; modifiziert nach MAKOGON 2007 [1]

3.2 Chemische Struktur und Stabilität

Gashydrate sind eisähnliche, kristalline, nicht stöchiometrische Verbindungen aus Wasser und Gas [5]. Untersuchungen haben gezeigt, dass 1 m³ vollkommen gesättigtes Methanhydrat 164 m³ Gas und 0,8 m³ Wasser unter Standardbedingungen (273,15 K, 0,1 MPa) [6] enthält. Das Molverhältnis von Wasser zu Methan beträgt 5,75 bis 7,4 [7], was nach SLOAN [8] etwa 85 mol% Wasser und 15 mol% Gas entspricht. Das Wasser bildet durch Wasserstoffbrückenbindungen eine Käfigstruktur, in die Gasmoleküle eingelagert werden können. Mit steigendem Druck nimmt die Besetzung der Käfige zu [3]. Neben Methan können auch andere Kohlenwasserstoffe (KWS) (C_nH_{n+2}, 1 < n < 4 [7] oder 5 [3]), CO₂ [5], Xenon oder H₂S [3] sowie N₂ und andere unpolare Moleküle zwischen der Größe von Argon (0,35 nm) und Ethylcyclohexan (0,9 nm) [9] eingelagert werden. Insgesamt sind über 100 Moleküle bekannt, die Gashydrate bilden können [10]. Abbildung 2 zeigt die Zusammensetzung der drei wichtigsten Kristallstrukturen sI, sII und sH, die aus insgesamt 5 Käfigtypen aufgebaut sind. Sie alle enthalten den Pentagondodekaeder, der aus zwölf Fünfecken besteht (5¹²). Je nach Strukturtyp kommen 2, 4 oder 8 Hexagone (6², 6⁴, 6⁸) hinzu. In große Käfige werden vorwiegend große Gasmoleküle eingelagert.

	sI	sII	sH
5 ¹² 	2	16	3
5 ¹² 6 ² 	6	-	-
5 ¹² 6 ⁴ 	-	8	-
4 ³ 5 ⁶ 6 ³ 	-	-	2
5 ¹² 6 ⁸ 	-	-	1
Anzahl der Wasser-moleküle	46	136	34

Abb. 2: Einzelkäfige und Zusammensetzung der Elementarzellen der Gashydratstrukturen sI, sII und sH; modifiziert nach SLOAN 1998 [8] und [11]

Die Struktur I tritt in der Natur am häufigsten auf. Eine Elementarzelle dieser Struktur besteht aus zwei Käfigtypen. Sie beinhaltet sechs große (5¹²6²) und zwei kleine (5¹²) Käfige und kann Moleküle mit Durchmessern von 0,38 nm bis 0,43 nm (z. B. CH₄, CO₂, H₂S) aufnehmen. Sie kristallisiert im kubischen Kristallsystem und bindet vorwiegend Methan,

welches biogen z. B. in den Sedimenten der Ozeanböden gebildet wird [3].

Struktur II kristallisiert ebenfalls im kubischen Kristallsystem, wobei die Elementarzelle 24 Käfige (sechzehn 5^{12} - und acht $5^{12}6^4$ -Käfige) enthält. Es werden bevorzugt natürliche Gasgemische mit Molekülen, die größer als Ethan und kleiner als Pentan sind in dieser Struktur eingelagert. Ihr Vorkommen ist meist auf Gebiete mit thermogener Gasbildung in Sedimenten (KWS- Lagerstätten) begrenzt [3].

Die Struktur H besitzt einen besonderen Käfigtyp ($4^35^66^3$). Dieser besteht neben Pentagonen und Hexagonen auch aus drei Quadraten. Struktur H wurde im Golf von Mexiko gefunden. Das größte Molekül, das aus einem Gasgemisch eingebaut werden kann, bestimmt im Allgemeinen die entstehende Struktur [8].

Die Dissoziation von Gashydraten ist endotherm, die Bildung exotherm. Für Gashydrate aus Erdgas beträgt die Bildungsenthalpie 74 bis 80 kJ/mol [8, 12]. In Abb. 3 ist die Gashydratstabilitätszone (GHSZ) abgebildet, in der Methanhydrat existieren kann, wobei sich die angegebene Tiefe auf Wasserdruck bezieht. Demnach können sich bei -15°C und 16,5 bar bereits Hydrate bilden, welche noch bei 1000 bar und 34°C stabil sind.

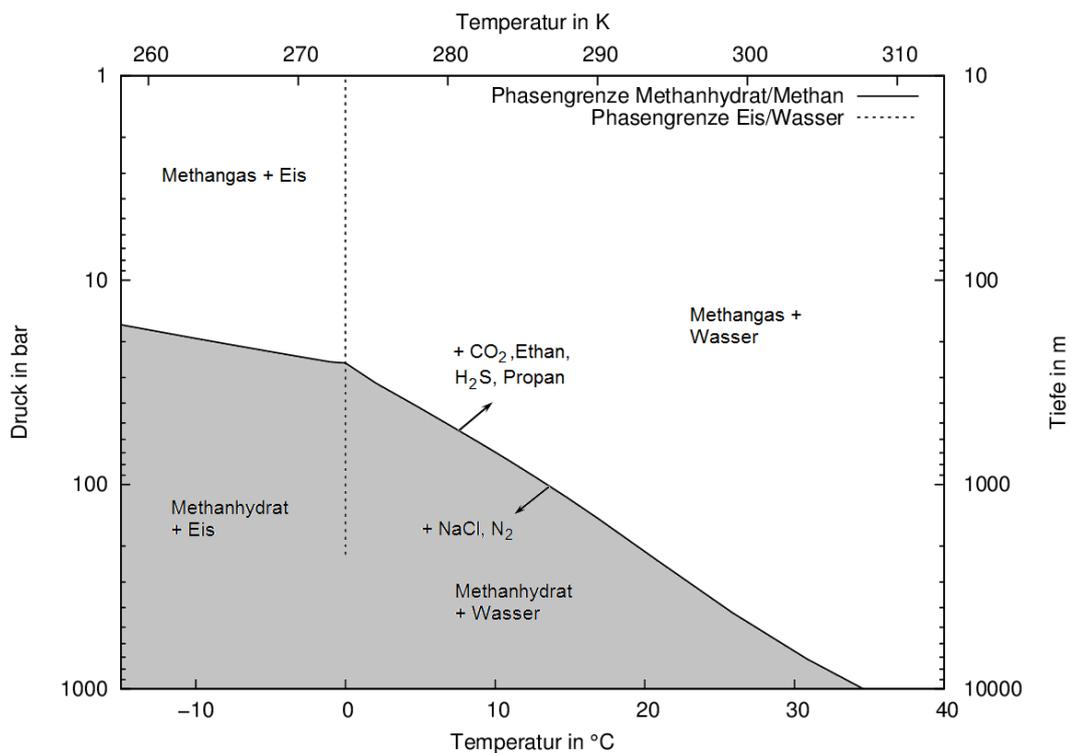


Abb. 3: Stabilitätsfeld von Methanhydrat idealer Zusammensetzung (schattiertes Feld) entsprechend SLOAN 1990 [13, Programm CSMHYD]; nach Vorlage von BOHRMANN 2004 [14]

3.3 Vorkommen und Lagerstätten

Die geschätzte Menge an Gashydraten auf der Erde ist extrem groß. Die Schätzungen schwanken von 1973 mit $3053 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ bis 2002 mit $0,2 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ Methan unter Standardbedingungen. Schätzungen aus dem Jahr 2005, die Poren, Salze, geothermische Gradienten, die Methanentstehung und den Gehalt organischen Materials in Sedimenten mit einbeziehen, gelangen zu $120 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ Methan unter Standardbedingungen [7]. Es wird angenommen, dass mehr als doppelt so viel Kohlenstoff in Gashydraten gebunden ist, wie in den fossilen Energieträgern Erdöl, Erdgas und Kohle zusammen [15]. Allerdings soll bei der Gewinnung das im Verhältnis zu CO_2 bis zu dreißigmal klimaschädlichere Methan und nach der Energiegewinnung das gebildete CO_2 nicht in die Atmosphäre emittiert werden, um die Erderwärmung nicht weiter voran zu treiben [3].

Der überwiegende Teil der natürlich vorkommenden Gashydrate ist Methanhydrat. Gashydrate kommen in Meeressedimenten (ca. 99 % der Gesamtvorkommen) fein verteilt in den Poren oder als massive Horizonte (mehrere Zentimeter bis Dezimeter Mächtigkeit) vor [3]. Marine Gashydrate werden in Wassertiefen von 500 bis 3000 m gefunden [5]. Ca. 1 % der weltweiten Gashydratvorkommen sind in den Permafrostgebieten anzutreffen [7]. Auch unterhalb des Permafrostbereiches können sich Gashydratvorkommen aufgrund der abdichtenden gefrorenen Bodenzone bilden [13, S. 410].

Das meiste Methan entsteht im Bereich der Kontinentalränder. Hohe Plankton- und Sedimentationsraten sind Voraussetzung für die Gasbildung. Somit sind Gashydrate global an allen aktiven und passiven Kontinentalhängen sowie in den Randmeeren (Schwarzes Meer, Mittelmeer), aber auch im Baikalsee zu finden. Im Golf von Mexiko und im Kaspischen Meer stehen überwiegend KWS-Lagerstätten für die Gasbildung zu Verfügung [3]. Gashydratlagerstätten folgen nicht zwingend stratigraphischen Horizonten [3]. In Sedimenten kann durch die Bildung von Gashydraten die Sedimentstruktur soweit zerstört werden, dass sich Sedimentklasten bilden, die ohne das Gashydrat als Bindemittel ihre Stabilität verlieren.

BOSWELL et al. [16] teilen 2006 die Gashydratlagerstätten nach ihrer Abbauwürdigkeit in Gruppen ein. Demnach stehen an der Spitze einer gedachten Pyramide der abbauwürdigen Vorkommen jene, die eine hohe Sättigung an Gas sowie eine stabile Gesteinsmatrix aufweisen (z. B. Eileen Trend Alaskan North Slope). Es wird geschätzt, dass dort $9,4 \cdot 10^{11} \text{ m}^3$ Gas unter Standardbedingungen vorhanden sind. Berechnungen zeigen, dass davon etwa $3,4 \cdot 10^{11} \text{ m}^3$ mit den heutigen Technologie förderbar wären.

MORIDIS et al. [7] ordnete 2009 die Gashydratlagerstätten in drei Hauptklassen nach geologischen Gesichtspunkten ein. In der ersten Klasse sind Lagerstätten, bei denen der Gashy-

drathorizont auf einer Wasser und/oder Gas führenden Schicht aufliegt. Die zweite Klasse bilden Lagerstätten, bei denen die Gashydrat führende Schicht von einer Wasser führenden Schicht überdeckt ist. Die Klasse drei bilden Lagerstätten, in deren angrenzenden Horizonten keine beweglichen Fluide vorhanden sind. Die Art der Lagerstätte ist u. a. für die Auslegung der Komplettierung und des Förderprozesses einer Bohrung bedeutsam.

3.4 Das Gleichgewicht von Wasser, Methan und Gashydrat

Um im Folgenden die Ausführungen über das Gleichgewicht zwischen Wasser, Methan und Gashydrat besser verstehen zu können, soll hier eine kurze Einführung zum Begriff des Gleichgewichts gegeben werden.

Die Bildung und der Zerfall von Gashydraten ist keine chemische Reaktion, sondern ein physikalischer Vorgang. Es werden keine neuen Stoffe mit anderen chemischen Eigenschaften gebildet, sondern es erfolgt eine Zustandsänderung eines flüssigen und eines gasförmigen Stoffes in eine feste Phase. Bei der Zustandsänderung (Phasenumwandlung), also bei der Bildung oder der Dissoziation der Gashydrate, wird eine Phasengrenzlinie im p-T-Diagramm überschritten, die auch Gleichgewichtslinie genannt wird. Befindet sich das System Gas/Wasser (zwei Komponenten; $K = 2$) genau bei einem Druck und einer Temperatur auf der Gleichgewichtslinie, so existieren drei Phasen ($P = 3$), also freies Wasser, freies Gas sowie Gashydrat nebeneinander. Nach der GIBBSschen Phasenregel $P + F = K + 2$ (F ist die Anzahl der Freiheitsgrade im System) ist dann das System univariant. Es kann also nur der Druck oder die Temperatur frei gewählt werden, um auf der Gleichgewichtslinie zu bleiben [17]. Die jeweils andere Variable stellt sich, solange die drei Phasen vorhanden sind, so ein, dass das System auf der Gleichgewichtslinie bleibt. Abbildung 4 zeigt das Phasendiagramm von Gashydrat (GH) schematisch. Dabei kennzeichnet die graue Markierung den Bereich zwischen den beiden Quadrupelpunkten Q1 und Q2, der für die Existenz von marinen Gashydraten relevant ist. Am Quadrupelpunkt Q1 befinden sich vier Phasen (freies Wasser, Gashydrat, freies Gas und flüssiges Gas) im Gleichgewicht. Am Quadrupelpunkt Q2 stehen ebenfalls vier Phasen (Gashydrat, freies Wasser, freies Gas und Eis) im Gleichgewicht. Im Existenzbereich von Gashydrat und Wasser wird angenommen, dass das Wasser im Überschuss vorhanden ist, so wie es im Meer der Fall ist [18]. Für das Gleichgewicht ist es dabei nicht entscheidend, in welchen Mengenanteilen die jeweilige Phase vorliegt. In den folgenden Kapiteln der Arbeit ist lediglich ein Teil des markierten Abschnittes der Gleichgewichtskurve gezeigt, da nur dieser für die Betrachtungen relevant ist.

Wird die Gleichgewichtskurve in einem kleinen Intervall in einem $(\ln p)$ - $1/T$ -Diagramm aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade. Aus dem Anstieg kann nach der Gleichung (1) von

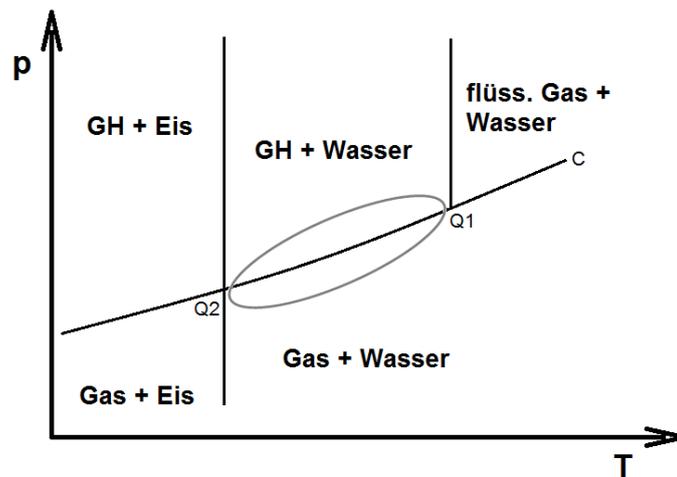


Abb. 4: Schematisches Phasendiagramm von Wasser und einem KWS-Gas nach SLOAN 1990 [13] und [18]

CLAUSIUS-CLAPEYRON die Dissoziationsenthalpie ΔH_d für Gashydrate nach Integration ermittelt werden [12, 13].

$$\Delta H_d = -z \cdot R \frac{d \ln p}{d 1/T} \quad (1)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante und z der Realgasfaktor, der in kleinen p - und T -Bereichen als konstant angesehen wird. Die Dissoziationsenthalpie für Methanhydrat beträgt $54,19 \pm 0,28$ kJ/mol Methan für die Dissoziation in Gas und flüssiges Wasser [13, S. 387]. Für Gashydrate aus Gasmischungen aus Methan und Propan beträgt die Dissoziationsenthalpie für einen weiten Mischungsbereich 79 kJ/mol. Gashydrate mit den Gastmolekülen Methan und Ethan mit sI-Struktur haben Dissoziationsenthalpien von 74 kJ/mol [8]. Werden der Flüssigphase Inhibitoren (siehe Kap. 3.5) zugesetzt, kann sich die Lage der Gleichgewichtskurve bei gleichbleibender Steigung oder ihre Lage und die Steigung ändern.

Tritt Ersteres auf, so ist dies auf einen Entropieeffekt zurückzuführen. Ändert sich dazu noch der Anstieg der Kurve, so tritt nicht nur eine Änderung der Ordnung im System auf, sondern auch ein Eingriff in die Enthalpie [12]. Dies kann zwei Ursachen haben. Entweder ändert sich die Gashydratstruktur (z. B. sI zu sII) oder die kondensierte Phase greift in das Gleichgewicht ein, indem der Käfigbildungsmechanismus beeinflusst wird [12]. Ein Inhibitor wurde im Verlauf der Arbeit auf diesen Sachverhalt hin untersucht, um Hinweise auf seinen Wirkmechanismus zu erhalten.

3.5 Gashydratinhibitoren

Es gibt chemische Substanzen, welche die Bildungsbedingungen und -geschwindigkeit oder Agglomeration von Gashydraten beeinflussen können. In der Bohr- und Fördertechnik werden diese Substanzen der Bohrspülung oder dem Fördergut (Wasser und Erdgas) zugesetzt, um die Gashydratbildung zu unterbinden bzw. zu verzögern.

Thermodynamische Inhibitoren Thermodynamische Inhibitoren wirken nach dem Mechanismus der Gefrierpunktniedrigung, wobei das chemische Potential der Wasser- oder Hydratphase beeinflusst wird. Die Hydratzerfallskurve wird zu niedrigeren Temperaturen bzw. höheren Drücken verschoben. Thermodynamische Inhibitoren werden in Konzentrationen von 10 bis 60 Gew.% der wässrigen Phase zugegeben, wobei die am häufigsten eingesetzten thermodynamischen Inhibitoren Methanol und Glycol sind [19]. Auch Salze wie NaCl sind thermodynamische Inhibitoren und stören die Ordnung der Wassermoleküle durch elektrische Ladungen. Sie bewirken einen Aussalzeffekt, was bedeutet, dass sich unpolare Gase wie Alkane, Stickstoff, CO₂ und Edelgase schlechter in der Wasserphase lösen [20]. Alkohole und Glycole bilden mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrückenbindungen aus, was die Bildung von Gashydratkäfigen behindert [20].

Kinetische Inhibitoren Kinetische Inhibitoren greifen nicht in das Gleichgewicht ein. Sie hemmen die Keimbildung und das Wachstum, was jedoch die Gashydratbildung nicht komplett auf Dauer unterbindet. Sie können darüber hinaus die Morphologie, die Agglomeration, die Konsistenz, die Haftung an Wänden sowie das Rekristallisationsverhalten der Gashydratkristalle verändern [19]. Kinetische Inhibitoren sind zwar teurer als thermodynamische (etwa 15 Euro/kg für alle üblichen kinetischen Inhibitoren [21]), müssen aber oft nur in Konzentrationen von weniger als 1 m% (Masseprozent; 10.000 ppm) der wässrigen Phase zugesetzt werden.

Eine Möglichkeit der Hemmung besteht in der Blockierung unterschiedlich indizierter Kristallflächen. Die Diffusion zwischen der Gas-Inhibitor-Wasser-Grenzfläche wird stark herabgesetzt [20, S. 227]. „Wird die am langsamsten wachsende Fläche blockiert, so kann eine Verlangsamung der Wachstumsgeschwindigkeit und auch eine Habitusänderung erreicht werden, die sich positiv auf die Hydratvermeidung auswirken kann“ [19, S. 20]. Auch LARSEN et al. [22] hatten diesen Effekt an Einkristallen von THF- und Ethylenoxid-Hydraten gezeigt, wobei PVP, PVCap und VC-713 als kinetische Inhibitoren untersucht wurden. Die {111}-Kristallfläche wurde am besten am Wachstum gehemmt, da sie die meisten 6-Ringe aus Wassermolekülen an ihrer Oberfläche enthält. Die Adsorption für PVCap und VC-713

war fast irreversibel. PVP setzte sich als Pseudo-Gast in nicht fertige Wasserkäfige. Bekannte Nicht-Inhibitoren wie HEC, Polyvinylalkohol, Harnstoff und PA zeigten keinen Einfluss auf das Wachstum von sII-Hydrat. Die Schlussfolgerung aus den Experimenten war, dass es somit nicht genügt lange Moleküle oder solche, die potentiell viele Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, zu haben. Sie müssen auch stark adsorbiert werden und/oder sich in die unfertigen Käfige setzen. Nach den Recherchen EBERHARDTs [19] war bisher jedoch kein Eingriff in die Keimbildung realisiert worden, obwohl dies theoretisch möglich wäre. Kinetische Inhibitoren sind im Wesentlichen Polymere mit grenzflächenaktiven Seitengruppen, oberflächenaktive Substanzen, Biopolymere und Aminosäuren. Die hier aufgelisteten sind von EBERHARDT [19] zusammengestellt.

Zu den Polymeren, die auf inhibierende Wirkung hin untersucht wurden, gehören u. a.:

- PVP (Polyvinylpyrrolidon)
- PVCap (Polyvinylcaprolactam)
- VC-713 (Terpolymer aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam und N, N-Dimethylaminoethylmethacrylat)
- VP/VC (Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon und unterschiedlichen Anteilen von N-Vinylcaprolactam)
- PAA (Polyacrylsäure)
- Polyacrylamide

Zu den oberflächenaktiven Substanzen gehören nach EBERHARDT [19]:

- SDS (Natriumdodecylsulfat)
- Berol (Nonylphenol und Ethylenoxid, verschiedene Typen)

Zu den untersuchten Biopolymeren und Aminosäuren zählen:

- HEC (Hydroxyethylcellulosen)
- TROS THI-178D (ist ein Tresholdinhibitor der Fa. TROS, was eine Abwandlung eines Antiegefrierpeptids ist)
- L-Tyrosin

Die von EBERHARDT [19] recherchierten Untersuchungen ergaben, dass bei den Polymeren besonders PVP ein guter kinetischer Inhibitor ist. Allerdings hängt die inhibierende Wirkung von der Molmasse und der Konzentration ab. Je höher die Molmasse ist, desto besser ist die inhibierende Wirkung. Gute Blockierzeiten werden mit Konzentrationen von 0,1 bis 0,5 m% erzielt, aber auch bei Konzentrationen von 0,01 m% ist noch eine Blockierzeit von fast 50 min zu beobachten. VC-713 ist bei Versuchen mit einer Screening-Apparatur als guter Inhibitor hervorgegangen [19].

SDS hat kaum eine inhibierende Wirkung auf die Gashydrate. Bei einer Konzentration von 0,1 m% (1000 ppm) konnte sogar eine begünstigte Hydratbildung gefunden werden. SDS neigt zur Schaumbildung und bei stark bewegter Flüssigkeit zu Ablagerungen. HEC ist nach PVP der bisher zweitbeste kinetische Inhibitor. Es wurde eine Konzentration von 0,5 m% in einem Hochdruckapparat untersucht. Auch THI war in einer Konzentration von 0,134 m% (1340 ppm) sehr wirkungsvoll. Mit PVP, VC-713 und THI wurden erfolgreich Feldtests in Pipelines und Leitungen durchgeführt [19].

CARVER et al. [23] zeigte 1996 am Beispiel von N-Ethylpyrrolidon und der sII-Struktur wie der Inhibierungsmechanismus an der Gashydratoberfläche funktionieren kann (Abb. 5). Eine Molekülsimulation ergab, dass der Carbonylsauerstoff Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen eines unvollständigen Käfigs bildet, wobei entweder die Ringstruktur oder die Ethylseitengruppe als Pseudogast im Käfig sitzt. Aufgrund sterischer Hinderung kann der Käfig aber nicht geschlossen werden, was das weitere Wachstum behindert.

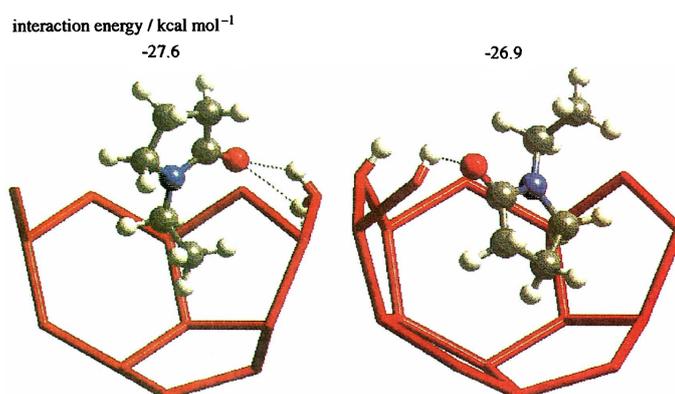


Abb. 5: 16-eckige unvollständige Käfige mit den beiden bevorzugten Möglichkeiten der Adsorption von N-Ethylpyrrolidon. Nur die wechselwirkenden Wasserstoffatome am Hydratkäfig sind dargestellt; CARVER 1996 [23]

Auch DAVENPORT [24] untersuchte 2011 die Fähigkeit kinetischer Inhibitoren Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden. Dazu nutzte er Modellverbindungen, die VCap und PVCap sowie VP und PVP ähnlich sind. Aus den Untersuchungen ging hervor, dass VCap dabei bessere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden konnte als VP, da der 7-Ring weniger ge-

spannt ist, als der 6-Ring von VP. Durch die stärkere Wechselwirkung mit Wasser wurde eine bessere Inhibierung erreicht.

3.6 Stabilisatoren und Promotoren

Besonders vor dem Hintergrund, die Dissoziation von Gashydraten sowohl in der Lagerstätte als auch in der Bohrspülung beim Aufstieg im Riser zu verlangsamen, sollen Substanzen genannt werden, die Gashydrate stabilisieren. Dazu gibt es bisher nur wenige Veröffentlichungen.

Das Research Institute of Petroleum Industry in Tehran, Iran, veröffentlichte jedoch 2009 ein Patent zur Stabilisierung von Gashydraten [25]. Aufgrund der Adsorption von kinetischen Inhibitoren auf der Oberfläche der Gashydratkristalle konnten die Inhibitoren auch als Stabilisatoren dienen, wenn der Stabilitätsbereich verlassen wurde. Dieser Effekt ist besonders für die Gasspeicherung in Form von Gashydratpellets wünschenswert. Darüber hinaus konnten die Stabilisatoren den Gasgehalt von bestehenden Gashydratkristallen in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre erhöhen. Die Stabilisatoren wurden in Konzentrationen unter 1 m% der wässrigen Phase vor Bildung der Gashydrate zugesetzt. Bei Konzentrationen von über 5 m% bestand Vergelungsgefahr der fluiden Phase durch Viskositätserhöhung. Die Stabilisatoren haben folgende Eigenschaften und Effekte [25]:

- Stabilisation von Gashydraten bei niedrigen Drücken (Verminderung der Dissoziation)
- Erhöhung der Gaslöslichkeit in der Wasserphase
- Sehr gute Wasserlöslichkeit
- Chemische Stabilität, aber gut recyclebar
- Umweltfreundlichkeit

Nachfolgend seien die Stoffklassen dieser Stabilisatoren genannt:

- Celluloseether (Hydroxyalkylcellulosederivate; $M = 5.000 - 1.000.000$ g/mol; z. B. HEC)
- Polyalkylenglycole ($M = 300 - 300.000$ g/mol; z. B. Polyethylenglycol)
- Polyamine

- Polyvinylpyrrolidon (PVP)
- Polyamide
- Polypeptide
- ethoxylierte Fettsäureamine
- ethoxylierte Fettsäuren
- Sulfonierte, phosphonierte oder ethoxylierte wasserlösliche Polymere

Je höher die Molmasse war, desto besser war der stabilisierende Effekt. Untersuchungen zeigten, dass PVP und HEC bei je einer Konzentration von 0,5 m% in der Wasserphase die Gashydrate bei 4 °C (277 K) und einem Druck von 15 bar (1,5 MPa) mehr als 20 Wochen stabil halten konnten [25]. Zwar waren die genannten Substanzen überwiegend kinetische Inhibitoren, jedoch sollten sie, wenn Gashydrate gebildet waren, diese stabilisieren können. Im Patent [25] ist ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die hier genannten Substanzen weder die Gashydratbildung begünstigen noch inhibierend wirken sollen. Das widerspricht jedoch den Ausführungen in Kap. 3.5. Auch die Informationen über HEC sind in der Literatur nicht eindeutig. Während LARSEN [22] schreibt, HEC wäre ein Nicht-Inhibitor, stellt EBERHARDT es als guten Inhibitor heraus und KHODAFARIN [25] ordnet es bei den Stabilisatoren ein.

Überdies gibt es auch Gashydratpromotoren (z. B. Natriumdodecylsulfat SDS und Lecithin), welche die Bildung von Gashydraten beschleunigen. Auch Bentonit ist ein potentieller Promotor, da Wassermoleküle geordnet an dessen Oberfläche adsorbieren können und dann den Wasserkäfigen ähneln [12].

3.7 Herausforderung für die Bohrspülung bei der Erschließung von Gashydratlagerstätten

3.7.1 Die Bohrspülung

Die Bohrspülung ist ein sehr wichtiger Bestandteil des Bohrprozesses. Sie ist ein im Bohrloch kontrolliert zirkulierendes Fluid und besteht meist aus Wasser, darin aufgeschlämmten Tonen sowie zahlreichen weiteren Additiven, wie Schwerspat (BaSO_4) oder Kreide, Polymeren und Salzen. Der pH-Wert liegt üblicherweise im alkalischen Bereich zwischen 8 und 11.

Ihre Zusammensetzung wird je nach Formation, Druck- und Temperaturbedingungen sowie dem Bohrlochverlauf eingestellt. Es gibt auch Bohrspülungen deren Basisfluid Mineralöl, Diesel/Kerosin oder synthetische Öle sind.

Die Bohrspülung muss zahlreiche Aufgaben im Bohrprozess erfüllen. Die wohl wichtigste Aufgabe ist das Beherrschen der Formationsdrücke durch den hydraulischen Druck der Flüssigkeitssäule im Bohrloch. Ist der Druck der Spülungssäule gleich hoch oder höher als der der Porenfluide, wird verhindert, dass diese ins Bohrloch eindringen und ein Kick¹ entsteht. Herrschen diese Druckverhältnisse im Bohrloch, wird balanciert bzw. überbalanciert gebohrt. Übersteigt der Druck der Spülungssäule jedoch den Fracdruck der Formation, kommt es zur Rissbildung im Gestein und die Spülung entweicht in den Untergrund, was nicht nur einen teuren Spülungsverlust zur Folge hat, sondern auch die Integrität des Bohrlochs gefährdet und ggf. die Umwelt schädigt. Aus diesem Grund sollte der hydrostatische Druck der Spülungssäule üblicherweise zwischen Formationsporendruck und Fracdruck liegen.

Die zweite Aufgabe ist das Austragen des Bohrkleins während des Bohrprozesses und das Einschwebehalten desselben bei Zirkulationsstillstand. Um das zu gewährleisten, muss die Bohrspülung thixotrop sein, was bedeutet, dass sie sich reversibel in ein Gel umwandelt, wenn die Bohrspülung nicht mehr geschert/gepumpt wird. Wird überbalanciert gebohrt, bildet sich ein Filterkuchen an der Bohrlochwand aus, der dünn, dicht und elastisch sein muss. Er vermindert das Abpressen von Filtrat in die Formation und schützt somit das Gebirge bzw. die Lagerstätte vor Formationsschädigung und die Bohrspülung vor dem Eindicken. Darüber hinaus muss die Bohrspülung die Quellung und Dispergierung von Tonen sowie das Auflösen von Salz verhindern. Weitere Aufgaben sind die Reibungsreduzierung durch enthaltene Schmierstoffe, die Kühlung des Meißels, der Antrieb des Bohrmotors und die Datenübertragung nach über Tage durch Druckpulse.

Im Offshore-Bereich ist im Gegensatz zu Onshore-Bohrungen der Druckbereich zwischen Formationsporendruck und Fracdruck aufgrund unkonsolidierter, hydraulisch durchlässiger Sedimente häufig eng (Abb. 6). Es kann angenommen werden, dass der Fracdruck um die Gesteinsdruckfestigkeit höher ist als der Formationsporendruck. Deshalb müssen die Dichte und die rheologischen Eigenschaften der Bohrspülung adäquat eingestellt werden, um diesen Druckbereich nicht zu verlassen. Durch die Vergelung der Spülung bei Zirkulationsstillstand kann es beim Wiederaufstart des Kreislaufs zu Druckstößen kommen, die den Fracdruck überschreiten. Auch muss das Fließverhalten der Spülung genau bekannt sein, um mit hydraulischen Berechnungen den für den Bohrkleinaustrag nötigen Volumenstrom, erwartete Druckverluste und Strömungsgeschwindigkeiten bestimmen zu können, was u. a. für die Pumpenauswahl relevant ist.

¹Das Zuströmen von Fluiden aus der Formation in das Bohrloch wird als Kick bezeichnet.

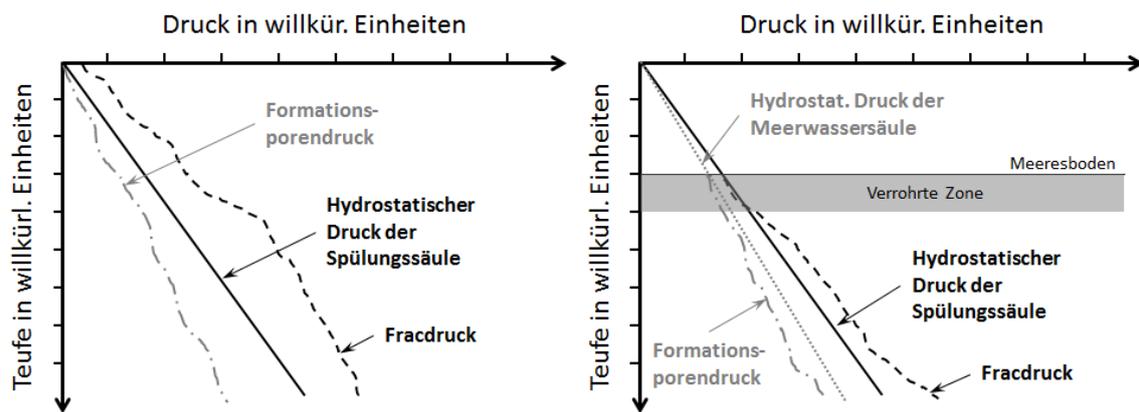


Abb. 6: Schematische Darstellung der Druckbereiche bei Onshore- und Offshore-Bohrungen, in dem der Druck der Bohrspülung liegt; [eigene Abbildung]

Wird bei Offshore-Bohrungen nicht vom Meeresboden aus mit Meerwasser gebohrt, muss ein sogenannter Riser den Spülungsstrom wieder nach übertage zur Bohranlage führen. Der Riser umschließt den Bohrstrang und wird vom Bohrlochkopf nach oben geführt.

Die meisten Gashydratlagerstätten sind von Formationsschichten durchsetzt, die Tone enthalten oder aus ihnen bestehen. So auch im Ulleung Basin vor der Ostküste Südkoreas. Dieses Meeresbecken wurde aufgrund der vergleichsweise guten Erkundung als Grundlage für die in dieser Arbeit angenommenen Bedingungen ausgewählt. Das Becken ist an einigen Stellen über 2000 m tief und wurde für die Erforschung von Gashydratlagerstätten in den Jahren 2007 und 2010 schon mehrfach erbohrt [26]. Die Bohrung UBGH 2-6 erkundete beispielsweise eine in 2000 m Wassertiefe liegende und mit 135 m Sediment überdeckte Gashydratlagerstätte. Diese ist mit zahlreichen Tonlagen durchsetzt und weist unterhalb von 170 m unter dem Meeresboden quartäre Turbidite mit Sanden, freiem Gas und Wasser auf. Die Gesteinsfestigkeit σ wurde für die bohrtechnischen Betrachtungen von RÖNTZSCH [27] in der GHSZ mit 2 MPa angenommen, wobei am Meeresgrund die Gesteinsfestigkeit $\sigma = 0$ MPa beträgt und mit zunehmender Teufe linear ansteigt ($\Delta\sigma = 0,01$ MPa/m). Der geothermische Gradient ist mit $110^\circ\text{C}/\text{km}$ extrem hoch. Am Meeresboden herrscht eine Temperatur von $0,2^\circ\text{C}$ und die Salinität des Wassers beträgt 35 g/l. Das Gas in den Gashydraten besteht zu 99,9 % aus Methan.

3.7.2 Tiefe Temperaturen - Auswirkungen auf die Rheologie und die Tragfähigkeit der Bohrspülung

Im Gegensatz zu Bohrungen an Land werden bei Offshore-Projekten vergleichsweise tiefe Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt angetroffen. Das führt zu einer Viskositätserhöhung der Bohrspülung. Tiefe Temperaturen begünstigen eine Vergelung, was zu hohen Drücken beim Wiederanfahren des Spülungskreislaufs durch die Pumpen führen kann. Durch Addi-

tive oder niedrig viskose Spülungen kann dem entgegen gewirkt werden. Allerdings muss dann die Spülungsgeschwindigkeit im Ringraum hoch sein, damit der Bohrkleinaustrag gewährleistet ist. Hohe Zirkulationsraten begünstigen jedoch eine Auswaschung gering verfestigter Sedimente. Durch Casing Drilling und sog. Slim Riser kann dieses Problem gelöst werden [28]. Wenn Bohrungen gerichtet abgeteuft werden sollen, ist eine hohe Tragfähigkeit der Spülung gefordert. Wie tragfähig eine Spülung ist, hängt besonders von ihrer Viskosität bei kleinen Scherraten ($< 5 \text{ 1/s}$) ab [29], die durch die Qualität und Menge der enthaltenen Strukturbildner hervorgerufen wird. Wenn keine Zirkulation erfolgt, bauen diese eine Gelstruktur auf, die das Bohrklein und die Beschwerungsstoffe trägt und ein Absetzen an der Bohrlochsohle verhindert. Die Gelstärke wird von Polymeren, der Kartenhausstruktur des Bentonits oder einer sog. Nadelfilzstruktur von Salzion erzeugt. Zur Quantifizierung dieser und weiterer rheologischer Eigenschaften soll auf die Kap. 6.3, 6.4 und 8.3 - 8.5 zur Rheologie verwiesen werden.

3.7.3 Hoher Druck, Gaseinlösung und enger Druckbereich

Hoher Druck stellt für Bohrspülungen in der Regel kein Problem dar. Bei Gashydrat- und Gaslagerstätten kann sich jedoch freies Gas in der Bohrspülung lösen. Dieser Effekt ist umso stärker, je niedriger die Temperatur ist, da die Gaslöslichkeit in einer flüssigen Phase mit abnehmender Temperatur in der Regel zunimmt. Bei Ölspülungen ist bekannt, dass (physikalisch) gelöstes Gas übertage schlagartig freigesetzt wird, wodurch Explosionsgefahr entsteht. Bei wasserbasierten Spülungen ist die Menge gelöster Kohlenwasserstoffe gering und wird nur allmählich bei Druckentlastung freigesetzt [30]. Somit ist besonders dann mit viel Gas in der zutage tretenden Bohrspülung zu rechnen, wenn diese ölbasisch ist und mit einer kalten Gashydratlagerstätte mit freiem Gas in Kontakt stand.

In der Gashydratlagerstätte kann sich freies Gas befinden (vgl. Kap. 3.3), welches sich unter hohem Druck in der Spülung löst. Dies ist ein physikalischer Prozess. Befinden sich jedoch in der Spülung Komponenten mit denen das Gas chemisch reagiert, wird die Spülung dadurch geschädigt. Es ist anzunehmen, dass sich diese Schädigung in der Änderung der rheologischen Kennwerte (hier der Fließkurve) zeigen wird. Deshalb wurde im Rahmen einer Studienarbeit [31] untersucht, ob sich zwei ausgewählte Bohrspülungen nach Kontakt mit Methangas bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck irreversibel verändern. Auch wurde in vier Szenarien abgeschätzt, wie hoch das Gasvolumen im Verhältnis zum Spülungsvolumen ist, welches durch Dissoziation des Gashydratbohrkleins maximal freigesetzt wird. Zur Untersuchung wurden jeweils eine wasserbasierte und eine synthetische Bohrspülung in einem Druckautoklaven mit Methan bzw. Stickstoff (als Referenz) bei 2°C (275 K) mit 50,

90 bzw. 130 bar (5, 9 bzw. 13 PMa) einen Tag lang beaufschlagt. Vor und nach der Druckbeaufschlagung wurden jeweils die Fließkurven der Spülungen gemessen und verglichen.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die rheologischen Kennwerte der zwei untersuchten Spülungen nicht signifikant verändern. Das bedeutet, dass das Methan nur physikalisch gelöst wurde. Es hinterließ keine chemische Veränderung in den Bohrspülungen. Die getestete synthetische Bohrspülung zeigte jedoch eine sehr hohe Aufnahme von Gas unter Druck, die dann bei Druckentlastung zur Aufschäumung der Spülung führte. Bei Einsatz in der Praxis ist somit mit einer deutlichen Verringerung der Spüldichte zu rechnen, wenn der hydrostatische Druck nachlässt. Hydraulische Berechnungen, die zeigen, ob dadurch ein Airlifteffekt hervorgerufen werden könnte oder wie sich dadurch der Bohrlochsohlendruck verringert, wurden nicht angestellt. Die Auswirkungen der Begleitgase von Methan in Erdgas, wie CO_2 und H_2S , welche unter hohem Druck reaktiver sind als Methan, konnten nicht untersucht werden.

GRIGG et al. [32] untersuchte 1992 Ölspülungen hinsichtlich der Tauglichkeit für Gashydratlagerstätten. Dabei konnte zum Einen eine gute Löslichkeit von Gas in Öl festgestellt werden, zum Anderen bildeten sich Hydrate in dem Wasseranteil der Ölspülungen. Aufgrund des hohen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses der Wasserphase lief die Reaktion gegenüber reinem Wasser sogar noch beschleunigt ab. Ölspülungen wurden deshalb nur bedingt für den Einsatz in der GHSZ vorgeschlagen.

3.7.4 Toninhibierung

Die Gashydratlagerstätten des Ulleung Basins sind durch mehrere dünne Tonschichten voneinander getrennt. Toninhibierer sollten deshalb in der einzusetzenden Bohrspülung unbedingt vorgesehen werden. Geologische Erkundungen zur Charakterisierung der anstehenden Tone sind im Voraus notwendig [33].

Tonstein hat im Vergleich zu anderen Sedimenten sehr niedrige Permeabilitäten von 10^{-6} bis 10^{-12} D (Darcy)² [35]. Aufgrund sehr geringer Filtration wird kein „normaler“ Filterkuchen an der Bohrlochwand aufgebaut. Die Bohrspülung steht in unmittelbarem Kontakt mit der Tonsteinformation. Tone können beim Kontakt mit Wasser quellen oder dispergieren, was es im Bohrprozess zu verhindern gilt. Dies geschieht durch den Einsatz von Toninhibitoren, Filtratsenkern, ölbasischen Spülungen (OBM) oder Ca^{2+} -/ K^{+} -Salzen. Toninhibitoren enthalten Kaliumionen, die gegen die Natriumionen der Tone ausgetauscht werden, aber nicht von Wasser verdrängt werden. So gelingt es, den Zusammenhalt der Tonplättchen, besonders in montmorillonitreichen Tonen, zu gewährleisten [35]. Ca^{2+} -/ Mg^{2+} -Salze verhindern

²Einheit der Durchlässigkeit; 1 D = $9,869 \cdot 10^{-13}$ m² [34]

durch vergleichsweise starke elektrostatische Anziehungskräfte ebenfalls das Quellen der Tone. Durch eine hohe Salzkonzentration in der Bohrspülung kann zudem ein osmotisch bedingter Rückfluss von Wasser in die Spülung an der Kontaktfläche zwischen Tonformation und Spülungssäule erfolgen [35].

Polyglycole und Polyglycerole (mit Molmassen $< 10\,000$ g/mol) erhöhen die Viskosität des Spülungsfiltrates und verlangsamen somit die Fließgeschwindigkeit des Filtrates in der Tonsteinformation. Außerdem zeigen einige von ihnen ein mit der Temperatur umgekehrtes Lösungsverhalten in Wasser. Oberhalb des Trübungspunktes (Cloudpoint-Temperatur) fallen sie aus der Lösung als Feststoff aus oder bilden eine mit Wasser nicht mischbare flüssige Phase. Da die Tonsteinformation eine höhere Temperatur hat als die Bohrspülung, können diese Substanzen in gelöster Form in die Tonsteinporen eindringen und dort ausfallen oder sehr feine hydrophobe Tröpfchen bilden. Auf diese Weise werden die Fließwege blockiert und weiteres Eindringen von Filtrat unterbunden [36]. Partiiell hydrolysiertes Polyacrylamid (PHPA) mit Molmassen $> 10\,000$ g/mol kann nicht in die Poren der Tonformation eindringen. Es adsorbiert aufgrund positiv geladener funktioneller Gruppen an der Tonoberfläche, schützt somit die Formation und kapselt das Bohrklein ein [35, 36].

3.7.5 Umweltfreundlichkeit

Der Aspekt der Umweltfreundlichkeit darf besonders bei Offshore-Projekten nicht außer Acht gelassen werden. Es besteht daher die Forderung, dass die Bohrspülung möglichst wenige und nur biologisch abbaubare Chemikalien enthalten darf. Bei Ölspülungen und einigen synthetischen Spülungen ist dies besonders kritisch, da ihr Schädigungspotential für die Umwelt hoch ist. Bei konventionellen Offshore-Bohrungen nach Öl und Gas werden die genannten Bohrspülungstypen jedoch eingesetzt, da sie die erwünschte Eigenschaften wie Schmierung, Toninhibierung und Gashydratinhibierung besitzen, um eine sichere und störungsfreie Bohrung abzuteufen. Bilden sich, wie in Kap. 3.7.3 von GRIGG [32] beschrieben, Gashydrate in der Wasserphase der Ölspülung, bleibt die Verpumpbarkeit erhalten, da die Gashydratpartikel in der Spülung fein verteilt bleiben. Da bei der Erschließung von Offshore-Gashydratlagerstätten vorzugsweise wasserbasierte Bohrspülungen eingesetzt werden sollen, muss der Grundsatz sein, so wenige Additive wie möglich zur Erfüllung der Anforderungen einzusetzen. Deshalb ist es wünschenswert für die Inhibierung und Stabilisierung möglichst dasselbe Additiv zu nutzen.

3.7.6 Inhibierung der Gashydratbildung in Bohrspülungen in Laboratorien

Speziell bei Bohrungen in der GHSZ ist zwingend zu verhindern, dass sich Gashydrate in der Bohrspülung durch den Kontakt mit freiem Gas und dem Wasser der Bohrspülung bilden. Diese können in Engstellen und Krümmungen des Ringraumes oder in den Unterwasserinstallationen zu Blockierungen führen. Liegen die Bohrlochbedingungen beim jeweiligen Druck mehr als 8 K im Gashydratstabilitätsfeld, sollten unbedingt thermodynamische Inhibitoren zur Bohrspülung hinzugefügt werden. Ist dies nicht der Fall, genügt der Zusatz kinetischer Inhibitoren [37, S. 416], um einen ausreichenden Schutz vor Gashydratbildung zu gewährleisten.

Einige Arbeitsgruppen haben sich mit der Thematik beschäftigt, welche Bohrspülungen am besten geeignet erscheinen, um in Gashydratlagerstätten eingesetzt zu werden.

LAI und DZIALOWSKI [38] testeten 1989 in Schüttelautoklaven zahlreiche wasserbasierte Spülungen auf ihre inhibierende Wirkung gegenüber Gashydraten. Dies waren beispielsweise Meerwasser-Gips-Spülungen, Polymerspülungen mit verschiedenen Salzkonzentrationen, Spülungen mit Kalk, oder Polypropylenglycol und/oder Glycerin enthaltende Spülungssysteme. In den Polymerspülungen bildete sich kaum oder kein Gashydrat, wobei vermutet wurde, dass nicht genug freies Wasser für die Gashydratbildung zur Verfügung stand, da es in den Hydrathüllen der Polymere gebunden wird. In den Bohrspülungen enthaltenes Lignosulfat oder Lignit erhöhte hingegen die Gashydratbildungsrate. Ca^{2+} -Ionen, Diesel oder Natriumhydroxyd (NaOH) hatten dagegen nur einen geringen Effekt auf die Gashydratbildungsrate und das Gleichgewicht zwischen Gashydrat und dem Gas/Wasser-Gemisch. Für die Untersuchungen wurden Abkühlraten von 3,3 bis 8,3 K/h, Aufheizraten von 0,6 bis 1,2 K/h und Haltezeiten von einigen Stunden bei 0,6 bis 1,7 °C (273,8 bis 274,9 K) genutzt. Dabei wurde ein Druckbereich von ca. 34 bis 340 bar (3,4 bis 34 MPa) mit Erdgas und 98 %igem Methan untersucht.

KOTKOSKIE et al. [39] untersuchten 1992 16 Bohrspülungen bei Kontakt mit Erdgas in einem 300 ml fassenden rostfreien Stahlautoklaven bei 120 bis 300 bar (12 bis 30 MPa). Dabei wirkten Salze und Glycerin am stärksten inhibierend auf die Gashydratbildung. Andere Additive, wie Bentonit, Baryt und Polymere zeigten viel geringere Effekte.

GRIGG [32] stellte 1992 fest, dass auch in OBM Hydrate erzeugt werden können, da sie ebenfalls Wasser enthalten. Alle dort untersuchten Spülungen enthielten sehr hohe Salzkonzentrationen in der Wasserphase und erreichten eine Verschiebung der Gleichgewichtskurve zu niedrigeren Temperaturen von 11 bis 15 K. Die Abkühlrate lag bei 2,8 K/h, die Aufheizrate bei 0,83 K/h und die Haltezeit betrug 24 h bei 0,55 °C (273,70 K).

EBELTOFT [40] nannte als besten Inhibitor unter den Salzen das NaCl. Andere Salze, wie z. B. Natriumformiat, die aufgrund ihrer höheren Löslichkeit in Wasser höher konzentrierte

Lösungen bilden können als NaCl, erreichen noch höhere Verschiebungen der Gleichgewichtskurve. Bei den Glycolen war Ethylenglycol am besten für die Inhibierung geeignet. Die Kombination von Salz und Glycerin inhibiert sehr effektiv. Allerdings könnten kinetische Inhibitoren in der Bohrspülung eine schlechtere Wirkung zeigen, als in wässrigen Lösungen, weil sie oberflächenaktive Substanzen sind, die an anderen Feststoffen in der Suspension adsorbieren können und nicht ausschließlich auf der Kristalloberfläche der Hydrate. Bei Wassertiefen ab ca. 2300 m sollten der Bohrspülung deshalb thermodynamische und kinetische Inhibitoren zugesetzt werden. Auch in ölbasischen und synthetischen Spülungen ist die Bildung von Gashydraten in der Wasserphase leicht möglich, da ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis in der Emulsion vorliegt und zudem das Methan leicht in der Ölphase löslich ist. EBELTOFT untersuchte die Gleichgewichtslinie für zahlreiche Modellspülungen zwischen 103 bis 380 bar (10,3 bis 38 MPa) mit Additiven wie Bentonit, NaOH, Verflüssigern, Baryt, Salzen, Xanthan, PHPA, Öl, Bohrklein und Methanol. Als Gas diente die Green-Canyon-Gasmischung. EBELTOFT wies darauf hin, dass Bentonit und Lignosulfat als Promotoren wirken könnten, da sie an ihrer Oberfläche Gas und Wasser adsorbieren und somit eine Vorordnung der Wassermoleküle schaffen.

NING [41] untersuchte 2009 Natriumformiat enthaltende Spülungen. Diese hatten eine Dichte von 1,08 bis 1,15 g/cm³, zeigten eine gute Toninhibierung, eine geringe Viskosität und waren umweltverträglich und wenig korrosiv. Für seine Untersuchungen nutzte NING eine Basisspülung mit 3 % Natriumformiat, die er dann mit 6 bis 12 % NaCl, 3 bis 5 % KCl bzw. PVP versetzte. Die Versuche wurden mit Methan durchgeführt. Die Gashydratwachstumszeit betrug 20 h bei 4 °C (277 K) und ca. 130 bar (13 MPa). Dabei wirkte 1 % PVP weniger inhibierend als 0,5 %, gleichzeitig erhöhte es die Viskosität und den YP und senkte das Filtrat. Polyethylenglycol sorgte für eine bessere Inhibierung und weniger Agglomeration.

JIANG et al. [42] entwickelte 2011 eine Polyethylenglycol-Spülung mit Meerwasser (10 % PEG), 1 m% PVP K-90 als kinetischen Inhibitor und 20 m% NaCl als thermodynamischen Inhibitor. Sie wurde bei 180 bar (18 MPa) und 4 °C (277 K) getestet. Als Prüfgas wurde Methan verwendet. Die Spülung war toninhibierend und stabil gegen Ca²⁺- und Mg²⁺-Ionen. Auch nach 20 h Inkubationszeit bildeten sich bei den genannten Bedingungen keine Gashydrate.

Die Angaben in der Literatur zeigen, dass Feststoffe einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Gashydratbildung haben als lösliche Substanzen. Aus der Literatur geht hervor, dass sich in einer synthetischen wasserhaltigen Bohrspülung Gashydrate bilden können, obwohl die kontinuierliche Phase nicht Wasser ist. Bohrspülungen werden sowohl mit kinetischen als auch thermodynamischen Inhibitoren versetzt, um die Gashydratbildung zu unterbinden.

3.7.7 Verwendete Bohrspülungen für Gashydratbohrungen

SCHOFIELD [43] beschrieb 1997 Probleme durch Gashydratdissoziation in der Lagerstätte des Cascadefeldes in der Arktis Alaskas. Immer wieder auftretende Gaskicks sollten durch Erhöhung der Spüldichte unterbunden werden, was allerdings zu erheblichen Spülvolumenverlusten aufgrund des geringen Fracdruckes führte. Nach daraufhin angestellten Forschungen wurden die Gashydrate durch Lecithin chemisch stabilisiert. Dieses wirkte als Promotor und wurde der später erfolgreich eingesetzten Spülung in einer Konzentration von 2 lb/bbl ($5,71 \text{ kg/m}^3$) zugesetzt.

TAKAHASHI [44] berichtete 2001 über die Exploration von Gashydrat in den Nankai-Trough-Bohrungen von offshore Japan. Vom Jahr 1999 bis 2000 wurden sechs Bohrungen im Abstand von 100 m bei 945 m Wassertiefe bis unter den Gashydrat führenden Horizont (in 1135 bis 1213 m unter dem Meeresgrund) abgeteuft. Zunächst war geplant, die Bohrspülung mit Salz und/oder Glycol zu versetzen, um sekundäre Gashydratbildung zu unterbinden, wobei jedoch die Bohrlochstabilität und die Unversehrtheit zu gewinnender Kerne nicht beeinträchtigt werden sollte. Deshalb wurden Untersuchungen zur kinetischen Stabilität von Gashydraten durchgeführt, wobei Lecithin, PVP und PVCap als mögliche Stabilisatoren dienen sollten. Für die zu bohrende Gashydrat führende Schicht wurde eine NaCl/KCl/Polymerspülung mit 0,6 m% PVCap vorgeschlagen. Schließlich wurde jedoch die Verwendung dieser Bohrspülung verworfen und mit einem offenen Spülungskreislauf mit Meerwasser gebohrt. Die Bohrlochreinigung wurde mit regelmäßig gepumpten höherviskosen Pillen³ erreicht. Nachdem die Gashydrat führende Zone durchteuft, verrohrt und ein Riser installiert war, wurde mit einer meerwasserbasischen NaCl-haltigen Polymerspülung weiter gebohrt.

TAKAHASHI [45] berichtete 2003 über die Erschließung der Gashydratvorkommen in Mallik im Mackenzie Delta der Kanadischen Arktis. Zwei Beobachtungs- und eine Förderbohrung wurden zwischen 1998 und 2001 in 900 bis 1100 m Teufe gebohrt, wobei die Permafrostzone 640 m dick war. Bei allen drei Bohrungen wurde eine KCl-Polymerspülung mit möglichst geringer Dichte und einer Temperatur von $< 15^\circ\text{C}$ (288 K), meistens jedoch $< 5^\circ\text{C}$ (278 K) eingesetzt. Der Gefrierpunkt der Bohrspülung lag bei -8°C (265 K) oder tiefer, wobei der Spülung 189,3 g/l KCl zugesetzt wurden. Als besonders störend erwies sich bei den Bohrarbeiten die bis zu 70 % erreichende Gasmenge in der Spülung, die zum Aufschäumen führte. Die Reduzierung der Bohrgeschwindigkeit konnte Abhilfe schaffen. Um die Gashydrate in gewonnenen Bohrkernen vor Dissoziation zu schützen, wurde der Bohrspülung Lecithin zugesetzt.

³kleines Spülvolumen mit besonderen Eigenschaften, welches nur bei Bedarf gepumpt wird

TAN [46] nennt 2005 einige Aspekte, die unternommen wurden, um die zahlreichen Gashydratbohrungen im Golf von Mexiko sowie der kanadischen Arktis und der Arktis Alaskas zu bohren. Dazu zählen die Kühlung der Bohrspülung auf -2°C (271 K) in der Kanadischen Arktis sowie eine geringe Zirkulationsrate und kleine Bohrmotoren bei den Bohrungen in der Arktis Alaskas, um die Erwärmung der Bohrspülung so gering wie möglich zu halten. Hohe Spüldichten sollen für einen hohen hydrostatischen Druck sorgen, welcher der Gashydratdissoziation vorbeugt, jedoch muss besonders in unkonsolidierten marinen Sedimenten darauf geachtet werden, die Formation dabei nicht zu fracen. Eine chemische Stabilisierung wurde mit einem oberflächenaktiven Protein sowie Lecithin in Kombination von PVP in der Arktis Alaskas erzielt. Die kinetischen Inhibitoren sollen durch Adsorption an der Oberfläche sowohl die Gashydratbildung als auch Dissoziation hemmen. TAN nennt neben diesen Maßnahmen eine Strategie, Probleme beim Durchteufen von Gashydrat zu umgehen. Demnach ist eine möglichst hohe Bohrgeschwindigkeit mit einem offenen Spülungskreislauf vorteilhaft, wenn offshore gebohrt wird. Danach soll der Bohrlochabschnitt verrohrt und mit einem speziellen, schnell abbindenden Zement zementiert werden, der zudem eine geringe Reaktionswärme abgibt, eine hohe Festigkeit hat und eine gute Verbindung zwischen Rohr und Formation schafft.

TODD et al. [47] gaben 2006 einen Gesamtüberblick über die zu berücksichtigenden technischen Aspekte bei Offshore-Gashydratbohrungen, wobei sie das Managed Pressure Drilling⁴ als besonders wichtig erachteten und darauf hinwiesen, dass die Gashydrate keinesfalls im Ringraum und in der Lagerstätte dissoziieren dürfen. Um das zu erreichen, schlugen sie unter anderem vor, Stickstoff in die Spülung einzubringen, welcher dann beim Aufstieg im Ringraum durch den abnehmenden Druck expandiert und durch den JOULE-THOMSON-Effekt die Spülung kühlt. Diese Methode wird jedoch von TODD als nicht praktikabel eingeschätzt.

MCLEAN [48] berichtet im Jahr 2010 über zu häufig angetroffene und durch die Bohrspülung bedingte Probleme in der Bohrtechnik, dass synthetische Bohrspülungen vor wasserbasischen Bohrspülungen (auch wenn letztere Inhibitoren enthalten) bevorzugt genutzt werden, wenn Gashydrat führende Schichten durchteuft werden. Aufgrund des geringen Wasseranteils von synthetischen Spülungen, der oft 20 bis 25 m% (30 m% [49]) CaCl_2 enthält, ist die Spülung immer noch pumpbar, auch wenn sich in der Wasserphase Gashydrate bilden. Dennoch werden in etwa einem Fünftel der Bohrprozesse im Tiefwasser wasserbasierte NaCl/Polymerspülungssysteme eingesetzt [49].

⁴Das gezielte Einstellen des Ringraumdruckes durch Aufgabe eines Bohrlochkopfdruckes wird als Managed Pressure Drilling bezeichnet.

COLLETT [50] berichtet in seinem Bericht von 2010 über den Ablauf von Erkundungsbohrungen in Gashydrat führendem Sediment im Golf von Mexiko in Wassertiefen von 1490 bis 2060 m und Bohrungstiefen von 340 bis 1093 m unter dem Meeresgrund. Dabei wurde zum Bohren Meerwasser im Wechsel mit wasserbasierter Bohrspülung mit einer Dichte von $1,26 \text{ kg/m}^3$ eingesetzt. Das Antreffen von Gashydrat im Sediment verursachte keine bohrtechnischen Probleme. Schwierigkeiten gab es hingegen beim Bohrkleinaustrag sowie eindringendem Wasser und Gas in die Bohrung. Die Temperatur der Bohrspülung, die im Bohrloch gemessen wurde, betrug bei allen sieben Bohrungen zwischen $4,4$ und $15,5^\circ\text{C}$ ($277,6$ und $288,7 \text{ K}$), was innerhalb der Stabilitätszone des dort angetroffenen Gashydrates war. Deshalb war die Bohrlochintegrität nicht gefährdet.

Aus dem Expeditionsbericht der zweiten Ulleung-Basin-Gashydratexpedition Koreas [51], der zur internen Verwendung auf englisch zur Verfügung steht, geht nicht hervor, welche Bohrspülung für das Abteufen der Bohrungen verwendet wurde. Dem Bericht ist lediglich zu entnehmen, dass mit Baryt beschwerte Bohrspülung für die Ausführung der Loggingarbeiten in die Bohrungen gepumpt wurde.

Aus der Literatur geht hervor, dass häufig Meerwasser bei Offshore-Projekten als Bohrspülung eingesetzt wurde. Wurden Bohrspülungen verwendet, enthielten sie Salze und Polymere. Für die Kerngewinnung aus Permafrostzonen konnte Lecithin die Gashydrate stabilisieren. Eine gekühlte Bohrspülung hemmt die Gashydratauflösung. Freies Gas in der Spülung führte ebenfalls zu Problemen. Eine Stabilisierung des Gashydratbohrkleins hingegen wurde in der Literatur nicht erwähnt.

3.7.8 Stabilisierung der Gashydrate in Bohrspülungen in Laboratorien

Über die Stabilisierung der Gashydrate in der E&P-Industrie ist kaum Literatur publiziert. CHA et al. [12] untersuchten 1988 die Gleichgewichtskurven von fünf verschiedenen Fluiden, welche Bentonit (aus Wyoming), Chrom-Lignosulfat, NaOH und/oder PHPA enthielten. Dabei wurden Drücke von 25 bis 90 bar ($2,5$ bis 9 MPa) aufgegeben. Für drei der Fluide konnte eine Stabilisierung der Gashydrate gegenüber reinem Gashydrat beobachtet werden. Dies waren die Bohrspülungen aus Bentonit und Wasser, PHPA und Wasser sowie eine dritte Bohrspülung, die sowohl Bentonit als auch PHPA enthielt. Die Gleichgewichtskurven unterschieden sich in Steigung und Lage voneinander. Ist die Gleichgewichtskurve dabei einfach zu höheren Temperaturen verschoben, ohne dass sich dabei die Steigung verändert, weist dies auf einen Entropieeffekt hin, ohne dass die Bildungsenthalpie beeinflusst ist. Verändert sich auch die Steigung der Kurve, so wird zusätzlich die Enthalpie der Reaktion beeinflusst. Dies kann der Fall sein, wenn sich der Hydratstrukturtyp (z. B. sI zu sII) ändert (was hier

aufgrund immer gleicher Gasmischung ausgeschlossen wurde), oder andere Stoffe der kondensierten Phase in das Gleichgewicht eingreifen. Die Schlussfolgerung war, dass zwischen thermodynamischer und kinetischer Wirkungsweise zur Begünstigung der Gashydratbildung unterschieden werden kann: kinetische Förderung benötigt eine Oberfläche an die Wasser ungeordnet adsorbieren kann, was allein die Keimbildung begünstigt. Thermodynamische Begünstigung kann erfolgen, wenn die Wassermoleküle so geordnet adsorbiert werden, dass sie der Käfigstruktur der Hydrate ähnlich sind. CHAs Ergebnisse zufolge müsste Bentonit somit ein thermodynamischer Promotor sein.

3.8 Selbststabilisierung (Self Preservation)

Gashydrate (nachweislich Typ sI und sII [52]) können in einem bestimmten Temperaturbereich zwischen -33 und 0°C (240 und 273 K) einen besonderen Effekt der Selbststabilisierung zeigen (Abb. 7). Bei dieser kinetischen Anomalie kann der Druck auf Normaldruck

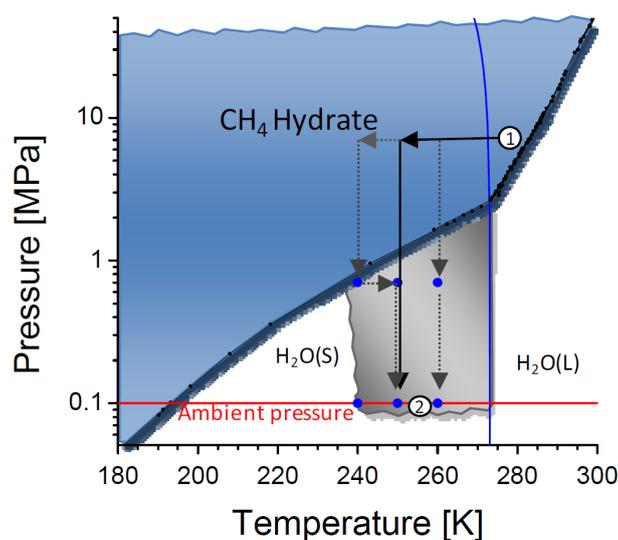


Abb. 7: Selbststabilisierungszone im p-T-Diagramm; grauer Bereich: Anomaliebereich. Schwarze Pfeile: 1-Stufen-Druckabsenkung von den (geplanten) Produktionsbedingungen (1) zum Zieldruck (2) in der Selbststabilisierungszone für den Gashydratpellettransport; REHDER 2012 [53]

abgesenkt werden, was zu einem starken Rückgang der Zerfallsrate führt. Dieser Effekt soll für die Gashydratspeicherung genutzt werden. Nach einer anfänglich heftigen Dissoziationsreaktion bildet sich eine dünne Eiskruste ($15\ \mu\text{m}$) um das Gashydratpartikel und mindert somit den Gasaustritt (Abb. 8) [53, 54]. Dabei sollen nur 0,5 % des Gasgehaltes des Partikels verloren gehen. Allerdings ist dieser Effekt ein komplexes Oberflächenphänomen, was noch nicht vollständig verstanden ist. Weitere Untersuchungen zeigten, dass jedoch die reine Präsenz eines Eisfilms nicht ausreichend dafür ist, diese Anomalie auszulösen. Vielmehr

spielen die Struktur und die Defekte der Eiskristalle sowie der Temperaturverlauf und die Bildungsbedingungen eine Rolle [52]. Die Kristallstruktur des Gashydrates, die Gasart sowie das Oberflächen/Volumen-Verhältnis haben ebenfalls Auswirkungen [53]. Dieser Effekt kann bei der Stabilisierung der Gashydratpartikel in der Bohrspülung nicht genutzt werden, da die Temperatur nicht unter 0°C (273 K) sinkt und sich keine Eisschicht gegenüber einer Gasphase ausbilden kann.

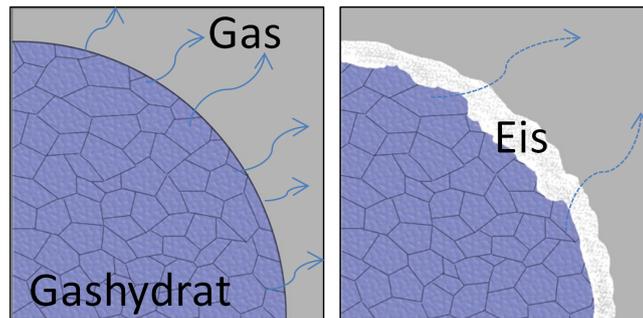


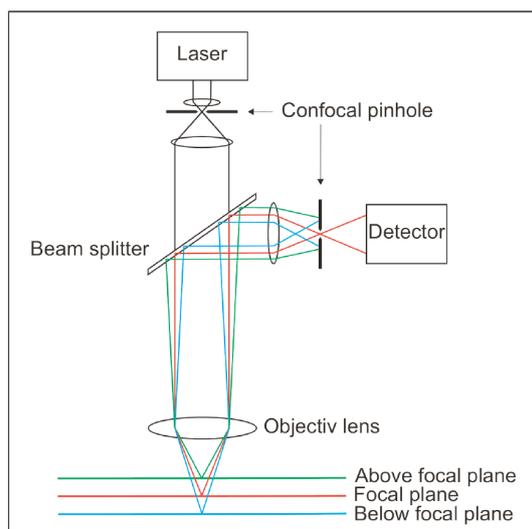
Abb. 8: Schematische Darstellung eines Gashydratpartikels ohne und mit Eisfilm auf der Oberfläche; FALENTY 2011 [54]

3.9 Charakterisierung der Gashydrate mit Raman-Spektroskopie

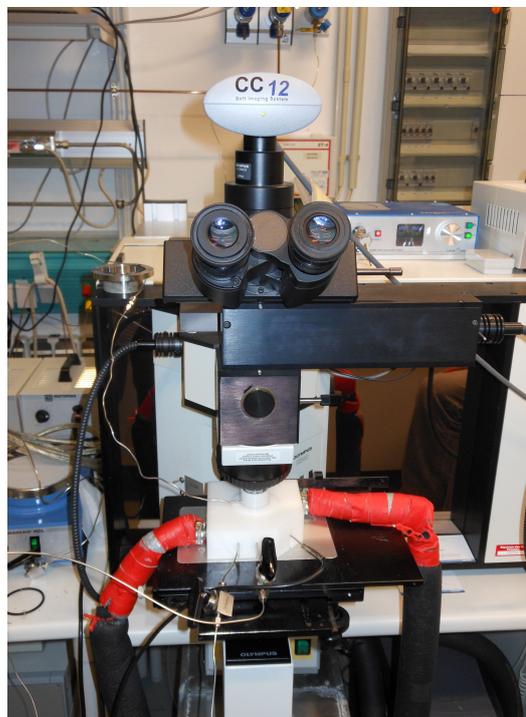
Kinetische Inhibitoren wirken auf der Oberfläche von Gashydratkristallen. Über ihre Wirkungsweise ist jedoch noch wenig bekannt, auch wenn CARVER et al. [23] und DAVENPORT [24] schon Untersuchungen dazu angestellt haben. Die Ramanspektroskopie kann Hinweise dazu liefern, wie die Stabilisierung der Gashydratstruktur durch oberflächenaktive Substanzen erreicht wird. Sind beispielsweise die Inhibitormoleküle ramanaktiv und adsorbieren auf der Gashydratkristalloberfläche, so könnte dies durch spezifische Banden im Ramanspektrum nachgewiesen werden. Andererseits ist es denkbar, dass Inhibitormoleküle in die Kristallstruktur entweder als Gastmolekül oder als Teil der Käfigstruktur eingebaut werden und dadurch eine stabilere Struktur erzeugen. Deshalb wurden Methanhydrate mit ausgewählten Inhibitoren am GFZ Potsdam hergestellt und vermessen. Die Arbeitsgruppe SCHICKS besitzt langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der Charakterisierung von Gashydraten mit Ramanspektroskopie.

Ramanspektroskopie ist ein nicht-invasives, qualitatives, analytisches Messverfahren mit dem Gashydrate hinsichtlich ihrer qualitativen Zusammensetzung analysiert werden können. Der Raman-Effekt wurde 1923 von SMEKAL vorhergesagt und 1930 erhielt RAMAN für den Nachweis den Nobelpreis für Physik. Als Anregungsstrahlung wird monochromatisches UV/VIS-Licht hoher Energie genutzt [55]. Der Laserstrahl trifft auf die Probenoberfläche, wechselwirkt mit der Probe und wird zurück zum Detektor geleitet. Abbildung 9a

zeigt schematisch den Aufbau und Abb. 9b das genutzte Ramanspektrometer mit aufgesetzter optischer Kamera. Der Raman-Effekt ist ein unelastischer Streuprozess von Photonen an



(a) Schematische Darstellung des konfokalen Mikroskops am Ramanspektrometer; LUZI 2012 [56]



(b) Ramanspektrometer mit aufgesetzter Kamera

Abb. 9: Das Ramanspektrometer am GFZ Potsdam

Molekülen. Trifft ein Photon mit der Energie $h\nu_0$ auf ein Molekül, kann es elastisch gestreut werden, wobei seine Energie konstant bleibt. Dieser Prozess tritt mit 99,9 %iger Wahrscheinlichkeit auf und heißt Rayleigh-Streuung. Ein kleiner Teil der Photonen wechselwirkt jedoch mit dem Molekül und verändert seine Energie $h\nu_0 \pm h\nu_s$. Die Energiedifferenz zwischen initialer und resultierender Photonenenergie muss Energieniveaus des Moleküls entsprechen. Diese diskrete Energiedifferenz entspricht der Rotations- oder Vibrationsenergie des Moleküls und wird als Ramanverschiebung in Wellenzahlen angegeben. Befindet sich das Molekül im Grundzustand, so kann das Photon einen diskreten Teil seiner Energie an selbiges abgeben. Das Molekül wird angeregt und das Photon mit niedriger Energie $h\nu_R^- = h\nu_0 - h\nu_s$ kann detektiert werden. Diese Linien im Spektrum werden als STOKESSche Linien bezeichnet. Trifft ein Photon auf ein Molekül im angeregten Zustand, geht dieses wieder in den Grundzustand über und das Photon erhält Energie $h\nu_R^+ = h\nu_0 + h\nu_s$. Die daraus resultierende Linie wird Antistokessche Linie genannt und ist wesentlich intensitätsschwächer. Abbildung 10 verdeutlicht die Streuprozesse schematisch. Für weiterführende Informationen zu Ramanspektroskopie sei auf Literatur verwiesen [55, 57]. Methan und Wasser sind ramanaktive Moleküle, da sich ihre Polarisierbarkeit ändern kann. Je nach chemischer Um-

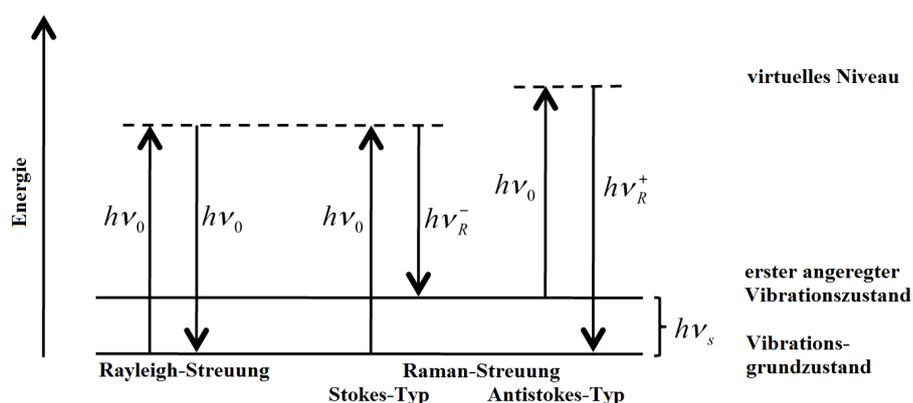


Abb. 10: Energieniveaudiagramm zur Beschreibung von elastischer und unelastischer Streuung; LUZI 2012 [56]

gebung verschiebt sich die STOKESSche Linie des Methanmoleküls im Spektrum. Methan in der Gasphase liefert eine Linie bei 2917 cm^{-1} , gebunden in den kleinen 5^{12} -Käfigen des sI-Gashydrates bei 2915 cm^{-1} und in den großen $5^{12}6^2$ -Käfigen bei 2905 cm^{-1} [58]. Bei vollständig gesättigtem sI-Methanhydrat gibt es dreimal so viele große wie kleine Käfige, womit sich die Intensitäten der Peaks genauso darstellen sollten [59]. Bei der Bildung des Gashydrates wird jedoch Methan bevorzugt zuerst in die kleinen Käfige der Struktur eingebaut, was anfangs zu einem höheren Peak bei 2915 cm^{-1} führt. Im weiteren Wachstum werden dann auch die großen Käfige zunehmend besetzt [58]. Im Ramanspektrum wird die Peakintensität über die reziproke Wellenzahl der STOKESSchen Linien aufgetragen, wie dies in Abb. 11 zu sehen ist.

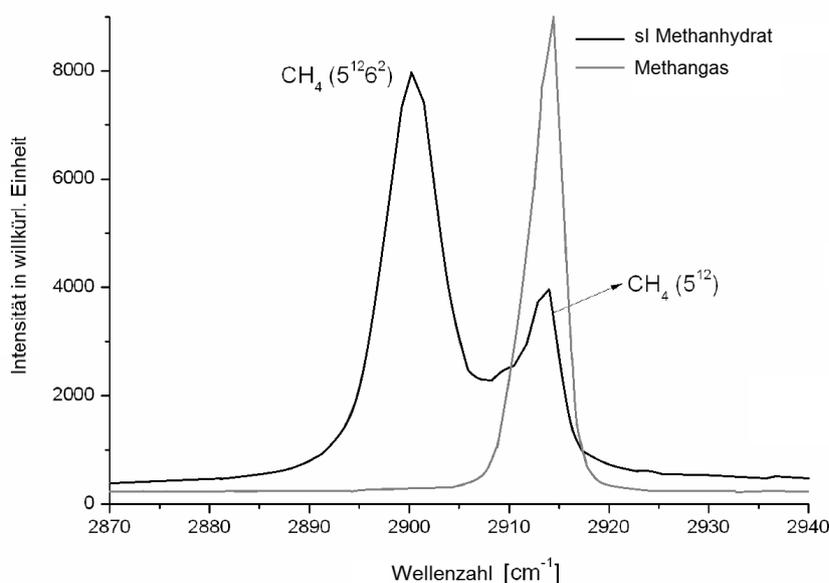


Abb. 11: Ramanspektren von Methan in der Gasphase und in den Käfigen der Struktur I; modifiziert nach LUZI 2012 [56]

4 Grundlagen zur Rheologie

4.1 Allgemeine Grundlagen

„Rheologie ist die Lehre von der Deformation und vom Fließen der Substanzen. [...] Der Begriff ist vom Griechischen abgeleitet: ‚rhein‘ bedeutet fließen, strömen. Dem Wortsinne nach bedeutet Rheologie also ‚Fließkunde‘“ (MEZGER 2010 [60, S. 19]).

„Da die Rheologie immer die Reaktion auf eine vorgegebene Belastung darstellt [,] gibt es keine ‚universelle‘ Meßmethode, aus der sich das Verhalten des Baustoffs unter unterschiedlichen Bedingungen herleiten lässt“ (BLASK 2002, [61, S. 72]).

Zur Erklärung der Begriffe in der Rheologie wird üblicherweise das Zwei-Platten-Modell herangezogen (Abb. 12). Dabei befindet sich die Probe in einem Spalt der Höhe h zwischen zwei Platten der Fläche A , von denen die obere mit einer Kraft \vec{F} gegen die untere bewegt werden kann. Es resultiert eine Verschiebung Δx , wobei zwingend notwendig ist, dass die Probe laminar geschert wird.

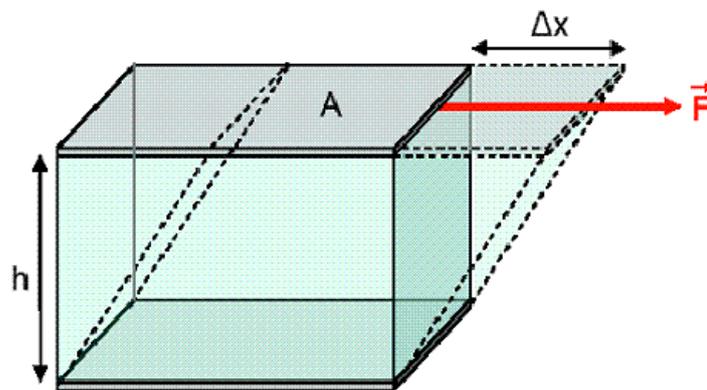


Abb. 12: Zwei-Platten-Modell zur Beschreibung von Scherversuchen; [62]

Aus diesem Modell lassen sich die Schubspannung τ und die Scherrate $\dot{\gamma}$ (auch als Schergeschwindigkeit oder Geschwindigkeitsgefälle bezeichnet), die Deformation γ (einheitenlos oder in %) sowie die dynamische Viskosität η (nachfolgend nur noch Viskosität genannt) ableiten. Die Relativgeschwindigkeit zwischen den beiden Platte ist \vec{u} . Der Zusammenhang zwischen den Größen ist mit Gl. 2 - 5 dargestellt.

$$\tau = \frac{\vec{F}}{A} \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h} \quad (3)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dx}{dt} = \frac{\vec{u}}{h} = \frac{\gamma}{dt} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5)$$

Bei der Ermittlung der Viskosität wird der Probe üblicherweise eine Scherrate aufgezwungen, wobei eine entsprechende Schubspannung benötigt wird. Diese berechnet sich aus dem Drehmoment und der Messgeometrie. Die Schubspannung kann als der Widerstand angesehen werden, den die Probe einer Scherung entgegensetzt. Je höher die Scherrate ist, desto höher ist die Beanspruchung der Probe.

4.1.1 Modellkörper in der Rheologie

HOOKEscher Körper Ideale Festkörper, auch HOOKEsche Körper (H-Element) genannt, verhalten sich elastisch, das heißt, die Deformationsenergie wird bei Entlastung des Körpers vollständig zurück gewonnen. Das anschauliche Modell ist eine Feder. Wird auf sie eine konstante Zug- oder Druckbelastung ausgeübt, verformt sie sich sofort bis zu einer konstant bleibenden Auslenkung. Bei Entlastung federt sie augenblicklich in ihre Ausgangslage zurück [60]. Bei geringer Deformation sind z. B. Stein und Stahl solche Materialien. Für die Beschreibung ideal elastischen Deformationsverhaltens von Festkörpern wird das Federmodell, aus dem sich das HOOKEsche Gesetz ableitet, genutzt.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (6)$$

Dabei ist τ die Schubspannung, welcher der Körper unterworfen wird, γ die Deformation und G der Schubmodul oder die Steifigkeit des Festkörpers.

NEWTONsche Flüssigkeit Der zweite Grenzfall sind ideal viskose Stoffe, sogenannte NEWTONsche Flüssigkeiten (N-Element). Werden sie einer Belastung unterworfen, verformen sie sich so lange, wie die Belastung anhält. Bei Entlastung behalten sie ihre Endlage. Dieses Verhalten wird durch einen Dämpfer modelliert. Wird er belastet, geht die Verformung langsam vorstatten. Die Flüssigkeit, mit welcher der Dämpfer gefüllt ist, setzt der Belastung einen Widerstand entgegen, welcher zur Viskosität proportional ist.

SAINT VENANTSches Element Allein mit Federn und Dämpfern lässt sich das Auftreten einer Fließgrenze nicht simulieren. Dazu dient ein sogenannter SAINT VENANTScher Reibklotzkörper (SV-Element). Dies ist ein ideal plastischer Stoff, der sich beim Anlegen einer

Spannung wie ein starrer Körper verhält, solange die Spannung unterhalb eines kritischen Wertes bleibt. Wird die als Fließgrenze bezeichnete Grenzspannung erreicht, tritt viskoses Fließen mit nicht definierter Deformationsgeschwindigkeit auf. Ein Reibklotzkörper, der parallel zu seiner Unterlage gezogen wird und unter dem Einfluss von Reibungskräften steht, verhält sich ähnlich [63]. Für den SAINT VENANTSchen Reibklotzkörper gilt [64]:

$$\tau < \tau_0 \implies \gamma = 0, \quad \tau = \tau_0 \implies \gamma \longrightarrow \infty \quad (7)$$

Durch Kombination dieser Modellkörper, in Reihe und/oder parallel geschaltet, können verschieden komplizierte Fließverhalten abgebildet werden. Dabei können mehrere Federn und Dämpfer mit jeweils unterschiedlichen Federkonstanten und Viskositäten eingesetzt werden. Diese sind nach ALTENBACH [64] „z. B. Maxwell-Körper (Reihenschaltung eines H- und eines N-Elementes), Kelvin-Körper (Parallelschaltung eines H- und eines N-Elementes), Burgers-Körper (Reihenschaltung eines Maxwell- und eines Kelvin-Körpers [auch Kelvin-Voigt-Modell genannt]), Prandtl-Körper (Reihenschaltung eines N- und eines SV-Elements), Bingham-Körper (Reihenschaltung eines H-Elementes mit einer Parallelschaltung eines N- und eines SV-Elementes) usw. [...] Kombinationsmodelle mit einem N-Element in Reihenschaltung geben primär ein Fluidverhalten wieder.“ Abbildung 13 zeigt die Modellkörper und die einfachsten Kombinationen.

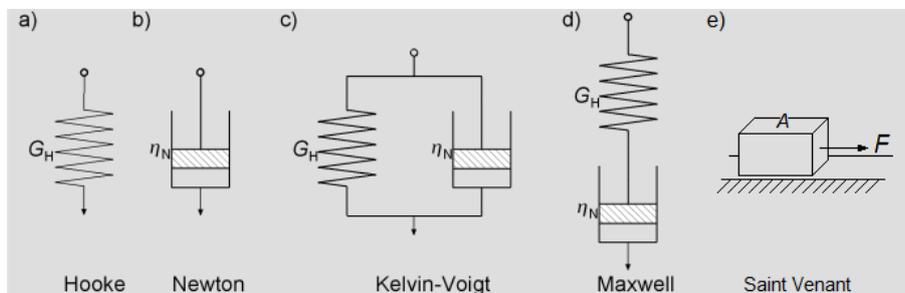


Abb. 13: Modellkörper zur Abbildung von elastischem und viskosem Verhalten sowie einer Fließgrenze; modifiziert nach ALTENBACH 1994 [64] und [65]

4.1.2 Oszillationsmessung

Die meisten Substanzen verhalten sich viskoelastisch, das heißt ihr Fließverhalten zeigt viskose und elastische Anteile. Allein mit Rotationsmessungen lassen sich lediglich die viskosen Anteile erfassen. Oszillationsmessungen ermöglichen darüber hinaus auch die Bestimmung des elastischen Anteils und die voneinander getrennte Aufzeichnung beider Anteile. Das Zwei-Platten-Modell dient auch hier der Verdeutlichung des Messprinzips. Die obere Platte wird mit einer Kreisfrequenz ω hin und her bewegt, wobei sie die Amplitude γ_A erreicht. Es wird somit eine Anregungsschwingung (Gl. 8) vorgegeben. Die Messantwort

(Gl. 9) ist je nach viskoelastischem Verhalten phasenverschoben. Auch bei dieser Messmethode ist, wie bei Rotationsmessungen prinzipiell die Schubspannungs- oder Auslenkungsvorgabe möglich. In der Praxis hat sich die Vorgabe der Auslenkung für den Amplitudensweep durchgesetzt.

$$\gamma(t) = \gamma_A \sin(\omega t) \quad (8)$$

$$\tau(t) = \tau_A \sin(\omega t + \delta) \quad (9)$$

Dabei ist τ_A die maximale Schubspannung und δ die Phasenverschiebung, wobei $0 \leq \delta \leq 90^\circ$ ist. Ist $\delta = 0$, handelt es sich um einen ideal elastischen Körper. Beträgt $\delta = 90^\circ$, ist die Probe ein NEWTONsches Fluid. Mit der Mathematik der komplexen Zahlen kann der viskose vom elastischen Anteil aus dem Messsignal G^* , dem komplexen Schubmodul ($G^* = f(G', G'')$; Gl. 10) unterschieden werden, wie Abb. 14 graphisch zeigt.

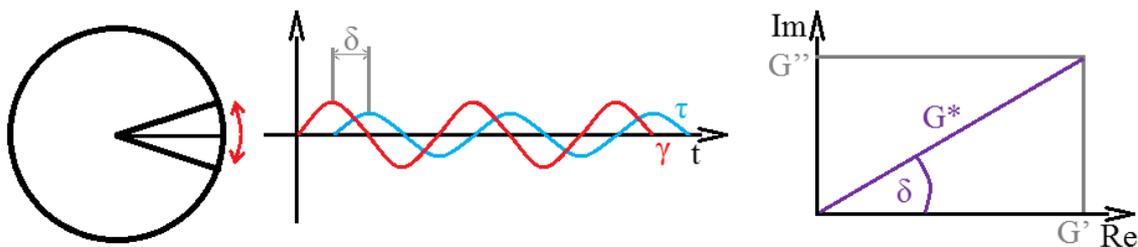


Abb. 14: Prinzipskizze einer Oszillationsmessung mit Anregungsschwingung $\gamma(t)$ und Messantwort $\tau(t)$; [eigene Abbildung]

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = G' + i G'' \quad (10)$$

Dabei wird G' Speichermodul genannt, der ein Maß für den elastischen Anteil in der Probe darstellt. G'' ist entsprechend der Verlustmodul, der den viskosen Anteil der Probe darstellt. Der Quotient aus beiden wird Verlust- oder Dämpfungsfaktor $\tan \delta$ genannt.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (11)$$

Oszillationsmessungen werden immer dann durchgeführt, wenn einer dieser beiden Anteile oder der LVE-Bereich (linearviskoelastischer Bereich) von Interesse ist oder die Struktur der Probe im quasi Ruhezustand untersucht werden soll. Der LVE-Bereich kennzeichnet den Bereich der Deformation, bei dem die Struktur der Probe nicht irreversibel geschädigt wird.

4.1.3 Messgeometrien zur Messung der Fließeigenschaften

Genormte koaxiale Messsysteme erlauben aufgrund ihrer Bauform die Ermittlung von Absolutwerten. So sind auch Messungen mit verschiedenen Geometrien der Messkörper vergleichbar, da Scherrate und Schubspannung exakt berechnet werden können. Grundsätzlich werden bei Absolutmesssystemen drei Messsysteme unterschieden:

Konzentrische Zylinder Konzentrische Zylinder (CC) eignen sich besonders für Flüssigkeiten. Die Geometrien sind in den Normen ISO 3219:1993(E) und DIN 53019-1:2008-09 beschrieben. Ist der Spalt eng genug, kann die Rundung vernachlässigt werden und das Zwei-Platten-Modell ist anwendbar. Auch das FANN-Viskosimeter hat diese Geometrie (Kap. 4.1.4).

Der Vorteil von Zylindermesssystemen ist, dass auch niedrig-viskose Flüssigkeiten und solche mit geringer Oberflächenspannung bei hohen Scherraten nicht aus dem Messspalt ausfließen können. Die Probe ist gut temperierbar und die Austrocknung ist relativ gering. Beim Auftreten von Normalspannungseffekten, wie dem WEISSENBERG-Effekt⁵, bleibt der Messspalt vollständig mit Probe gefüllt. Nachteilig sind das vergleichsweise große Probenvolumen und der Reinigungsaufwand. Bei pastösen Proben können sich Lufteinschlüsse bilden und bei niedrigviskosen Flüssigkeiten können bei hohen Drehzahlen Fließinstabilitäten auftreten [60]. Bei Zylindermesssystemen gibt es zwei Typen. Beim Searle-Typ wird der Innenzylinder angetrieben, an welchem gleichzeitig die Messwerterfassung erfolgt. Der Couette-Typ hat hingegen einen angetriebenen Außenzylinder. Die Messwerterfassung erfolgt am Innenzylinder.

Kegel-Platte-Messsysteme Kegel-Platte-Messsysteme haben den Vorteil, dass an jeder Stelle im Spalt der Schergradient gleich groß ist. Der Spalt ist nicht variabel einstellbar, da der Abstand zwischen Platte und Kegel durch die virtuelle Kegelspitze vorgegeben ist (Abb. 15). Dieses Messsystem kann Scherraten $\dot{\gamma} > 10^4 \text{ s}^{-1}$ realisieren [66], hat eine schnelle Temperaturanpassung aufgrund der kleinen Probenmenge und ist einfach zu reinigen. Proben mit Partikeln, deren Durchmesser größer als ein Zehntel des Spaltabstandes in der Messkörpermitte sind, sollten mit diesem Messsystem nicht gemessen werden, da sich die Partikel verklemmen können, was zu unpräzisen und gestörten Messkurven führt. Eintrocknungserscheinungen am Rand der Probe haben ebenfalls einen hohen Einfluss auf das Messergebnis.

⁵Normalspannungseffekt in Fluiden, der diese an einem rotierenden Stab empor steigen lässt

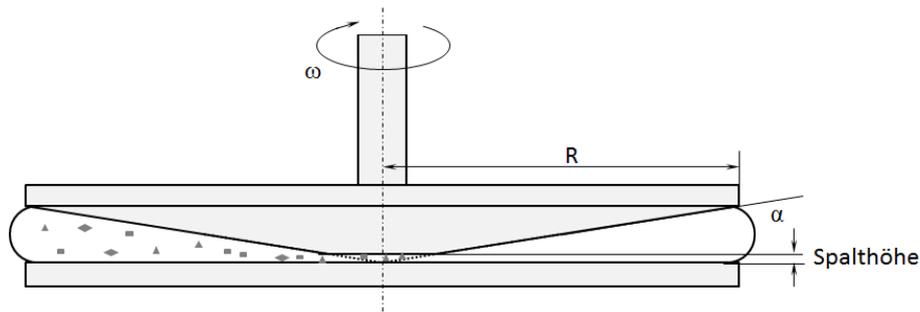


Abb. 15: Kegel-Platte-Messsystem mit Partikeln in der Probe; [eigene Abbildung]

Platte-Platte-Messsysteme Bei Platte-Platte-Messsystemen ist der Spalt variabel einstellbar. Aufgrund dessen sind auch hoch-viskose Proben oder solche mit sichtbaren Partikeln in einem großen Scherratenbereich messbar. Ein großer Nachteil besteht in der Abhängigkeit des Schergradienten vom Radius. Es wird wie beim Kegel-Platte-Messsystem nur wenig Probe benötigt, was die Temperierung begünstigt. Der Einfluss durch Trocknung besteht weiterhin. Zur besseren Haftung der Probe am Messsystem können geriffelte Platten eingesetzt werden.

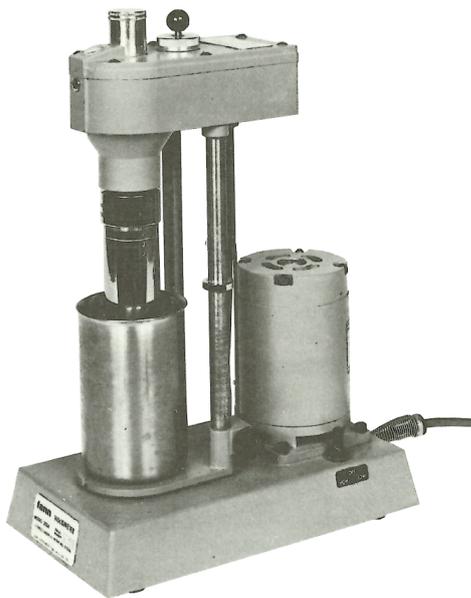
4.1.4 Das FANN-Viskosimeter

Das FANN-Viskosimeter nach API besteht aus einem Motor, einer Getriebeeinheit und einer Skalenscheibe, die mit einer Torsionsfeder verbunden ist. Die Messgeometrie besteht aus einem angetriebenen Außenzylinder und einem durch die Torsionsfeder beweglichen Innenzylinder (Bob). Die Bauweise ist somit ein Couette-Typ mit einer Spaltbreite von 2,34 mm [67]. Die Probe wird bis zur Füllmarke (ca. 360 ml) in einen Becher eingefüllt in den die konzentrischen Zylinder bei der Messung eintauchen. In Abb. 16 ist das FANN-Rotationsviskosimeter und sein Aufbau zu sehen.

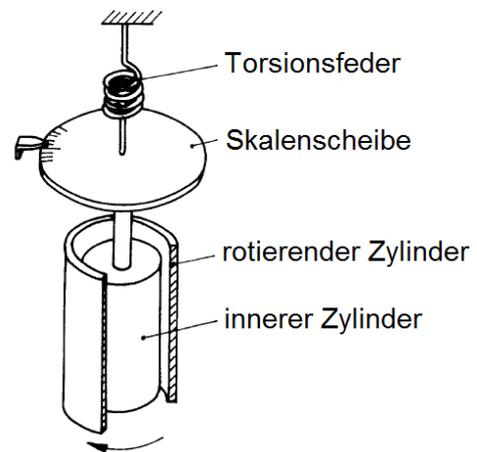
Bei der Messung rotiert der äußere Zylinder und gibt eine Scherbeanspruchung auf die Spülung im Ringspalt, dem Bereich zwischen innerem und äußerem Zylinder. Es können sechs verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten (600, 300, 200, 100, 6, 3 U/min) über das Getriebe eingestellt werden. Durch die Viskosität der Spülung wird der innere Zylinder gegen die Feder ausgelenkt, was dann an der Skalenscheibe in sog. Skalenteilen Skt. abzulesen ist. Die Umrechnung von Skalenteilen in die Schubspannung τ in Pascal erfolgt mit dem Faktor 0,48 gemäß Gl. 12.

$$\tau \hat{=} 0,48 \cdot \text{Skt.} \quad (12)$$

Die Rotationsgeschwindigkeiten in U/min entsprechen den in Tab. 1 gezeigten Scherraten in 1/s, was sich aus der Geometrie ergibt [33].



(a) FANN-Viskosimeter; [68]



(b) Funktionsskizze; [69]

Abb. 16: FANN-Viskosimeter nach API**Tab. 1:** Umrechnung der Rotationsgeschwindigkeiten in Scherraten beim FANN-Viskosimeter [33]

Rotationsgeschwindigkeit in U/min	600	300	200	100	6	3
Scherrate in 1/s	1022	511	341	170	10	5

4.2 Typische Messgrößen und -methoden in der Rheologie

4.2.1 Fließkurve

Die Fließkurve ist eine Art Fingerabdruck bezüglich der Fließfähigkeit einer Substanz. In Abb. 17 sind exemplarisch typische Fließkurven- und Viskositätskurvenverläufe abgebildet. Dabei wird prinzipiell zwischen NEWTONschem (ideal viskosem), scherverdünnendem (strukturviskosem, pseudoplastischem) und scherverdickendem (dilatantem) Fließverhalten unterschieden. Darüber hinaus gibt es Substanzen mit Fließgrenzen. Ihre Fließkurven beginnen nicht im Ursprung, zeigen dann aber eines der eben genannten Fließverhalten. In Tab. 2 sind typische Fließverhalten mit Beispielen zusammengefasst.

Fließkurvenbestimmung nach API An dieser Stelle soll erklärt werden, wie die Aufnahme der Fließkurve nach API [67] erfolgt, da in den folgenden Kapiteln auf diese Messprozedur Bezug genommen wird.

Die Probe wird nach dem Einfüllen in den Probenbecher mindestens eine Minute lang bei

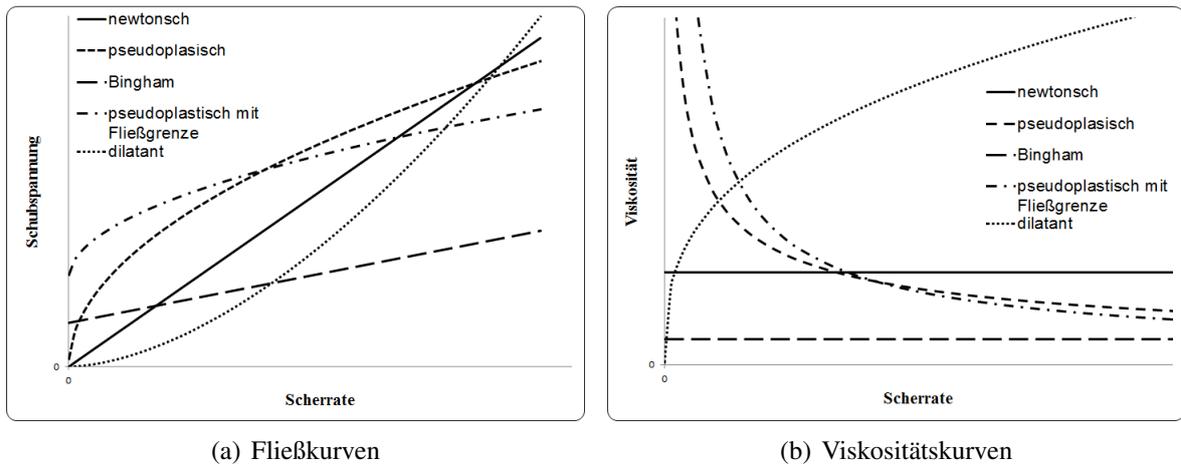


Abb. 17: Übersicht über die typischen Fließ- und Viskositätskurven bei unterschiedlichem Fließverhalten; [eigene Abbildungen]

Tab. 2: Typisches Fließverhalten von Substanzen

Fließverhalten	Viskosität	Modellfunktion [60]	Beispiel
NEWTONsch	konstant	NEWTON $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$	Wasser, reine Öle
pseudoplastisch scherverdünnend	sinkt mit steigender Scherrate	z. B. HERSCHEL-BULKLEY $\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^q \dagger$ oder das Potenz-Gesetz $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^q$ mit $q < 1$ oder CASSON $\tau^{1/a} = \tau_0^{1/a} + (b \cdot \dot{\gamma})^{1/a} \ddagger$	Bohrspülung, Ketchup, Farben, Lacke, Polymer- schmelzen
dilatant scherverdickend	steigt mit steigender Scherrate	z. B. HERSCHEL-BULKLEY mit $q > 1$	Stärkesuspensionen, hochkonzentrierte Suspensionen
mit Fließgrenze		z. B. BINGHAM $\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$	Bohrspülung, Zahnpasta

[†]wobei k ... Konsistenzindex; q ... Fließindex

[‡]wobei a ... CASSON-Viskosität (Parameter zur Fließkurvenanpassung); b > 1 (Parameter)

600 U/min geschert, um alle in der Bohrspülung vorhandenen Gelstrukturen zu brechen. Anschließend werden zügig hintereinander, beginnend bei der höchsten Drehzahl, die Schubspannungen in Skalenteilen an der Skalenscheibe für jede Drehzahl abgelesen. Zur Erstellung der Fließkurve werden die abgelesenen Skalenteilewerte in Pa umgerechnet und über die Scherrate in 1/s in einem Diagramm aufgetragen. Die Fließgrenze wird durch Extrapo-

lation der Fließkurve nach Augenmaß auf die Ordinatenachse ermittelt. Der PV-Wert (plastische Viskosität) errechnet sich aus der Differenz der abgelesenen Werte bei 300 bzw. 600 U/min. Da ein Skalenteil am FANN-Viskosimeter einer Millipascalsekunde entspricht, ist keine weitere Umrechnung nötig. Der PV-Wert ist ein grobes Maß für den Feststoffgehalt in der Bohrspülung, steigt mit der Aufnahme von Feststoffen und Filtratsenkern an und fällt unter Umständen bei Salzschädigung der Spülung.

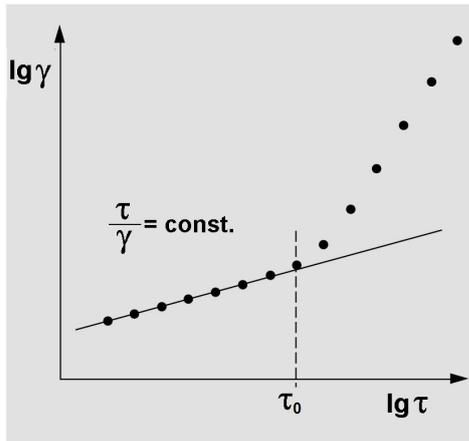
4.2.2 Die scheinbare Fließgrenze

Wie MEZGER [60] anschaulich darstellt, ist die Fließgrenze keine Materialkonstante. Ihre Bestimmung ist nicht trivial. Als Fließgrenze τ_0 wird nach dem DIN-Fachbericht 143 [70] die „kleinste Schubspannung bezeichnet, oberhalb derer ein plastischer Stoff sich rheologisch wie eine Flüssigkeit verhält.“ Somit kann sie als Grenzschubspannung zwischen elastischer Deformation und dem Fließen verstanden werden. Nach MØLLER [71] sollte die Fließgrenze als die Schubspannung definiert werden, unterhalb derer kein permanentes Fließen auftritt. BARNES und WALTERS [72] behaupteten 1985 sogar, dass es sie überhaupt nicht gibt und alle Messungen einer solchen nur auf die Grenzen der Messgeräte zurückzuführen seien. Tatsächlich ist ihr Wert vom Messgerät sowie Probenvorbereitungs-, Mess- und Auswertemethode und der Zeit abhängig. So werden unterschiedliche Werte erhalten, wenn die Fließgrenze mit steigender oder abnehmender Scherbelastung gemessen wird [73].

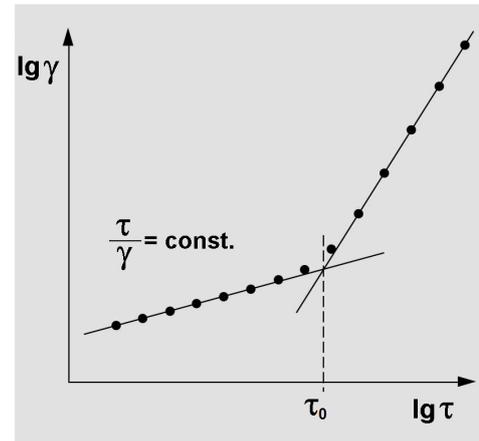
Die Fließgrenze kann mittels Schubspannungsrampe ermittelt werden [60, 66]. Der Schubspannungswert, bei dem das Messgerät gerade noch keine Bewegung erfasst, wird dann als Fließgrenze bezeichnet. Wann das Gerät eine Bewegung erfasst, hängt jedoch von dessen Messauflösung ab. Wird die Steigung der Rampe variiert, so variiert auch die ermittelte Fließgrenze. Werden Anpassungsmodelle nach beispielsweise BINGHAM, HERSCHEL-BULKLEY oder CASSON verwendet und damit die Fließgrenze berechnet, kann diese je nach Modell erheblich schwanken. Vergleichbar sind solche Fließgrenzen nur, wenn sie unter exakt denselben Bedingungen aufgenommen wurden. Deshalb sollte die Methode nur zu Qualitätssicherungszwecken eingesetzt werden. THERANI und POPPELSTONE [74] haben die Fließgrenze von Bohrspülungen auf diese Weise bestimmt.

Eine andere Möglichkeit stellt die Ermittlung mit Hilfe von Anpassungsgeraden im doppelt-logarithmischen τ - $\dot{\gamma}$ -Diagramm dar [60]. Dabei verhält sich die Probe bei kleinen Schubspannungen wie ein Festkörper. Der Anstieg der Deformationskurve ist durch den Elastizitätsmodul des festkörperartigen Gels geprägt. Beginnt die Probe zu fließen, ändert sich der Anstieg der Kurve. Dieser ist nun durch die Viskosität, also den Fließwiderstand der Flüssigkeit geprägt. Der erste Schubspannungswert, der signifikant (die Toleranz ist vom Anwender

festzulegen) von der Ausgleichsgeraden des unteren Kurvenabschnitts abweicht, wird als Fließgrenze bezeichnet (Abb. 18a). Es kann auch der Schnittpunkt zweier Ausgleichsgeraden (die zweite Kurve kann auch eine andere Funktion sein) als Fließgrenze ausgewertet werden, die jedoch von der eben genannten Methode abweicht, wie Abb. 18b zeigt.



(a) Bestimmung der Fließgrenze τ_0 mit Hilfe der Tangente im linear-elastischen Deformationsbereich



(b) Bestimmung der Fließgrenze mit der Tangentenschnittpunkt-Methode

Abb. 18: Tangentenmethoden zur Fließgrenzenbestimmung; modifiziert nach BAUER [70]

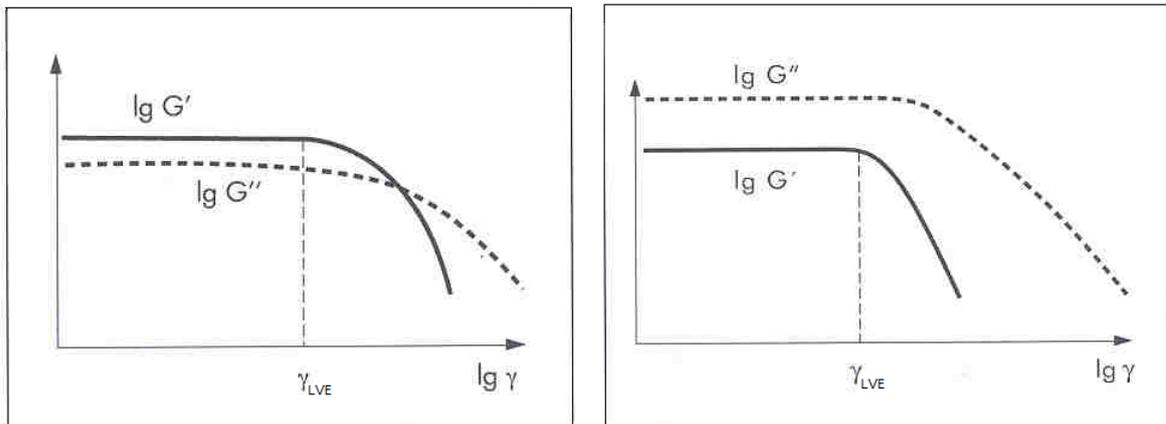
Gibt es keine plötzliche Anstiegsänderung in der Messkurve im $\lg \tau$ - $\lg \gamma$ -Diagramm, sondern einen gleichmäßigen Anstieg, sollte von Nachgiebigkeitsbereich gesprochen werden [60]. Somit existiert eine „scharfe“ Fließgrenze mit dieser Methode tatsächlich nicht. Auch diese Methode ist von vielen Einflussfaktoren abhängig und wird somit nicht für die Fließgrenzenbestimmung in dieser Arbeit genutzt.

Eine weitere Methode zur Fließgrenzenbestimmung, ist der Amplituden-Sweep (Messprinzip siehe Kap. 4.2.3) [60]. Weitere Fließgrenzenbestimmungen sind im DIN-Fachbericht 143 [70] beschrieben.

4.2.3 Amplituden-Sweep

Der Amplituden-Sweep (auch Amplituden-Test genannt) ist eine Oszillationsmessung, bei der die Amplitude der Schwingung bei konstanter Frequenz schrittweise erhöht wird. Mit diesem Test lassen sich Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften im LVE-Bereich (linear-viskoelastischer Bereich) der Probe (Probe befindet sich im Gelzustand) gewinnen. Die Messwertaufzeichnung erfolgt üblicherweise im doppelt-logarithmischen Maßstab, wobei die G-Moduln über der Deformation γ aufgetragen werden (Abb. 19). Im Bereich kleiner Deformationen sind die G-Moduln konstant. Dieser Bereich heißt LVE-Bereich. Der

Speichermodul G' liegt über dem Verlustmodul G'' , wenn die Probe einen gelartigen Charakter hat. Mit zunehmender Amplitude erleidet die Struktur Mikrorisse, wobei ihre Steifigkeit und damit der G' -Modul abnimmt. Am Crossover, dem Schnittpunkt des G' -Moduls mit dem G'' -Modul ($G' = G''$), sind viskoser und elastischer Anteil in der Probe gleich groß. Wird die Deformation noch größer, erfolgt ein weiterer Strukturabbau und die Probe wird flüssiger.



(a) Amplituden-Sweep als Deformationsfunktion einer Messprobe mit Gel-Charakter, d. h. mit $G' > G''$ im LVE-Bereich mit dem Grenzwert γ_{LVE}

(b) Amplituden-Sweep als Deformationsfunktion einer Messprobe mit dem Charakter einer viskoelastischen Flüssigkeit, d. h. mit $G' < G''$ im LVE-Bereich

Abb. 19: Schematische Darstellungen von Messkurven eines Amplituden-Sweeps; modifiziert nach MEZGER 2010 [60]

Die Schubspannung am Crossover kann als Fließgrenze angesehen werden, da hier der elastische Charakter der Substanz in den viskosen Charakter übergeht. Solange $G' > G''$ ist, überwiegt der elastische Anteil. Ist $G'' > G'$, ist die Substanz weitestgehend flüssig. Hierbei gibt es lediglich einen Parameter, von dem die Fließgrenze abhängig ist, die Frequenz (Zeit). Ein Schnittpunkt von zwei Kurven ist eindeutig bestimmbar. Aus diesem Grund werden die Fließgrenzen der Bohrspülungen mit diesem Verfahren bestimmt.

4.2.4 Thixotropie

Thixotropie ist ein rheologisches Phänomen, welches in vielen viskoelastischen Flüssigkeiten auftritt und eine notwendige Eigenschaft für Bohrspülungen ist. Thixotropie bezeichnet die Eigenschaft der Scherverdünnung mit nachfolgendem Relaxieren der Struktur bei Stillstand nach der Scherung. Dabei soll diese Strukturерholung reversibel sein [60, 75].

Hysteresefläche Um ein Maß für die Thixotropie zu finden, kann eine Aufwärts- und eine Abwärtsrampe einer Fließkurve mit kontrollierter Scherrate genutzt werden. Die von den ent-

stehenden Fließkurven eingeschlossene Fläche mit der Einheit Pa/s [60] ist ein Maß für die benötigte Energie pro Volumen Probe und ist mit der Rheometer-Software leicht auswertbar. Miteinander vergleichbar sind nur Flächen, die unter absolut gleichen Bedingungen aufgenommen wurden [75]. Bei dieser Untersuchung wird die Probe ständig geschert, womit nur der Strukturabbau, jedoch nicht der -aufbau im Ruhezustand erfasst wird. Die Vorbehandlung der Probe vor einer Messung ist ebenfalls entscheidend für die Güte des Messergebnisses. Die Hystereseffläche ist dennoch eine viel genutzte Untersuchungsmethode thixotroper Substanzen und soll auch Teil des gewählten Untersuchungsprogrammes sein.

THERANI und POPPELSTONE [74] haben im Zuge der Untersuchung von Geleigenschaften mehrere Hystereseschleifen aufgenommen, um die Gleichgewichtsfließkurve zu erhalten, welche mit dem HERSCHEL-BULKLEY-Modell angepasst wurde. Mit Hilfe eines Modells und der Einführung eines Strukturparameters λ wurde dann berechnet, zu welchem Prozentsatz sich die Struktur nach 10 s, 10 min und 30 min wieder aufgebaut hatte. Es wurde ermittelt, dass für die dort untersuchten Proben der vollständige Strukturaufbau über 4 h dauerte.

Sprungtest Mit dem Sprungtest oder auch 3-Intervall-Thixotropie-Test (3ITT) genannt, wird die Strukturholung im Ruhezustand beobachtet. Als Ausgangswert dient die vollständig erholte Gelstruktur. Es wird im Oszillationsmodus innerhalb des LVE-Bereichs gemessen. Die G-Moduln sind konstant. Anschließend wird die Struktur durch eine hohe Scherrate oder eine große Amplitude zerstört. Diese Strukturzerstörung kann sich an der Anwendung der Probe und der dort auftretenden Scherbelastung orientieren, sollte aber für eine Vergleichbarkeit unter den Messreihen stets gleich sein. Danach bekommt die Struktur Zeit, sich im Quasi-Ruhezustand (Oszillation im LVE-Bereich) wieder zu regenerieren. Bei diesem Versuch interessiert, wie schnell der Wert des Speichermoduls G' wieder über dem des Verlustmodul G'' liegt, oder wie lange es dauert, bis sich die Struktur zu beispielsweise 90 % (bezogen auf den Wert des Referenz- G' -Moduls) erholt hat.

THERANI und POPPELSTONE [74] haben einen ähnlichen Versuch im Rotationsmodus durchgeführt, wobei die Scherrate einige Male zwischen hoch (461 1/s) und niedrig (91,9 1/s) wechselte. Dabei wurde der Gleichgewichtszustand bezüglich der Schubspannung jeweils abgewartet. Die Ergebnisse wurden benutzt, um eine Abhängigkeit der Schubspannung von der Scherrate zu entwickeln.

4.2.5 Gelstärken und Thixotropie nach API

Die Gelstärkewerte zur Beurteilung der Festigkeit der Gelstruktur werden nach der Ermittlung der Fließkurve durchgeführt. Dazu wird bei 600 U/min geschert bis sich ein konstanter

Wert einstellt. Danach wird das Gerät bei gleichzeitigem Umschalten auf 3 U/min ausgeschaltet und dabei die Stoppuhr gestartet. Nach 10 Sekunden bzw. 10 Minuten wird das Gerät auf der niedrigsten Drehzahl wieder eingeschaltet und der maximale Zeigerausschlag notiert. Die Messwerte in Skt. werden nach Gl. 12 in Pa umgerechnet. Es ergeben sich die 10-s-Gelstärke (τ'') und die 10-min-Gelstärke (τ').

Die Thixotropie (Th) der Bohrspülung nach API ergibt sich durch Abzug des 10-s-Gelstärkewertes vom 10-min-Gelstärkewert nach Gl. 13 [33, S. 338].

$$\text{Th} = \tau' - \tau'' \quad (13)$$

4.2.6 Rheologische Untersuchungen von Bohrspülungen

Schon 1995 wies CLARK [76] auf die zunehmende Komplexibilität der Bohrspülungen und deren unzureichende rheologische Beschreibung durch das BINGHAM-Modell hin. Es wurden Beispiele zur Notwendigkeit der Überarbeitung der API-Norm [67] aufgezeigt. BERN [77] nahm 2006 mit einer Arbeitsgruppe eine grundlegenden Überarbeitung der API-Norm für die Rheologie vor. Dabei wurde jedoch immer noch das FANN-Viskosimeter als Messgerät herangezogen. In der Norm [78] ist beschrieben, wie aus den FANN-Werten Parameter für die hydraulischen Berechnungen erhalten werden können.

HERZHAFT [79] untersuchte 2001 den Einfluss von Temperatur- und Druckvariation auf die Rheologie von Ölspülungen. Besonders die Tieftemperaturrheologie ist in der Bohrtechnik nicht gut bekannt. Die Steiggeschwindigkeit im Riser und damit auch die wirkenden Scherraten sind sehr klein, was die API-Untersuchung aber nicht quantifizieren kann. Für die Druckmessungen bis 600 bar wurde ein FANN-Rheometer mit Druckzelle benutzt. Die ECD⁶ (equivalent circulation density) konnte aufgrund von Temperatur- und Druckvariation mit einer internen Software sehr gut in Übereinstimmung mit den im Feld gemessenen Daten berechnet werden.

HERZHAFT führte ebenfalls Oszillationsmessungen durch, wobei festgestellt wurde, dass besonders der G' -Wert von der Ruhezeit, der Temperatur und von Heiz- und Abkühlraten abhängt. Je höher die Raten sind, desto weicher ist die Struktur. Deshalb sollte der Temperaturzyklus der Bohrspülung genau bekannt sein. Mit Hilfe der reduzierten Viskosität $\eta_{\text{red}} = AV/\eta_{\text{Base oil}}$ konnte gezeigt werden, dass sich die Ölspülung genauso wie das Basisöl mit der Temperatur verhält.

POWER [80] hatte sich mit der Messung der Fließgrenze befasst. Da die Messung in Spaltsystemen bei ungleichmäßiger Scherung der Probe zu falschen Messergebnissen führen könnte,

⁶Scheinbare Dichte der Bohrspülung bei Zirkulation

nutzte er eine Flügelsonde, welche diesen Materialparameter direkt messen kann. Die Methode sei die am einfachsten und die meist genutzte für die Fließgrenzenbestimmung, wird aber in der Bohrindustrie nicht eingesetzt. Die Messkurven zeigten auch ein Überschwingen des Schubspannungswertes (stress overshoot), der mit der Fließgrenze korreliert. Als übliche Methoden der Fließgrenzenbestimmung nannte er die Berechnung nach BINGHAM, HERSCHEL-BULKLEY oder das Potenz-Gesetz. Er bildete darüber hinaus u. a. das Verhältnis von Fließgrenze zu YP und definiert dieses als geeignete Größe zur Spülungscharakterisierung oder als Vergleichsgröße. Der Anspruch an die Genauigkeit der Werte war aus heutiger Sicht nicht besonders hoch.

HERZHAFT [81] zeigte 2006, dass die angewandte API-Norm und das oft verwendete Potenz-Gesetz zur Beschreibung nicht-NEWTONischer Fluide für komplexe Probleme wie Baryt-Sedimentation und Spitzendruck durch Gelstrukturzerstörung beim Anpumpen nicht geeignet sind. Es war mit einem pragmatischen Modell gelungen, den Spitzendruck und Druckabfall beim Anpumpen vorherzusagen, wenn der Rohrdurchmesser, der Volumenstrom und vier Fluidparameter bekannt waren. Dabei wurden nur Parameter genutzt, die eine physikalische Bedeutung haben. Dazu zählen die Fließgrenze μ_0 , ein intrinsischer Materialparameter für den Strukturaufbau Θ und materialabhängige Parameter α und n . Die maximale Schubspannung (Peak-stress), die mit dem verwendeten HAAKE RS150 gemessen wurde, stimmte sehr gut mit den Maximalausschlägen des FANN-Viskosimeters überein.

BLANCO et al. [82] führten Oszillationsmessungen durch, wobei sie den Frequenz-Sweep nutzten, um den Gelcharakter der Spülung zu beschreiben. Dabei beschrieben sie die Relaxationszeit des Gels. Der Crossover wurde jedoch nicht mit der Fließgrenze in Verbindung gebracht. Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit des Konsistenzindex' und des Verhaltens-Index' beschrieben, wobei das Potenz-Gesetz die Grundlage bildete.

OZBAYOGLU [83] setzte sich ebenfalls mit der Messung der Fließgrenze, der Gelstärke und der Thixotropie auseinander. Er nutzte einen Strukturparameter λ , der von der Auf- und Abbaurrate abhängig ist. Es wurde ein mathematisches Modell auf der Basis der Strukturkinetik und des zeitabhängigen Potenz-Gesetzes mit Fließgrenze genutzt, um das zeitabhängige rheologische Verhalten des Fluides zu beschreiben. Er verwendete das Messgerät Anton Paar Physika MCR 301. Im sog. Over-shoot-Test wurde der maximale Wert der Schubspannung beim Andrehen des Messsystems in Anlehnung der Gelstärkebestimmung mit dem FANN-Viskosimeter untersucht. Dieser war wenig abhängig von der eingestellten Scherrate, zeigt aber eine große Abhängigkeit von der Alterungszeit des Gels. Die Messwertaufzeichnung erfolgte allerdings nur wenige Sekunden und mit der Annahme, dass dann schon die Gleichgewichtsbedingungen der Scherung erreicht seien. Weiterhin wurde der Einfluss von Scherrate und Schubspannung auf den Peak-stress bei konstanter Wartezeit untersucht. Es

wurde gefunden, dass mit steigender Scherrate auch die Schubspannung bei einer bestimmten Zeit stieg, jedoch der Peak-stress immer gleich blieb. Nur wenn sehr kleine Scherraten eingestellt wurden, nahm der Peak-stress ab, da dann der Strukturabbau langsamer von staten ging. Auch hier konnte beobachtet werden, dass sich wie beim 3ITT, mit zunehmender Gelalterungszeit ein konstanter Peak-stress einstellte. Das Intervall zwischen maximaler Schubspannung (Peak-stress) und der Gleichgewichtsbedingung war nach OZBAYOGLU der wichtigste Belang aus Sicht des Bohrprozesses.

5 Experimentelle Untersuchungen mit Gashydraten

5.1 Vorüberlegungen, Randbedingungen und Vorgehensweise

Für die Planung der Experimente mit Gashydraten liefert die Lagerstätte des Ulleung Basins Anhaltspunkte für die herrschenden Bedingungen in einer Gashydratlagerstätte. Die Oberflächentemperatur beträgt ca. 20°C, jedoch fällt die Temperatur dann sehr schnell mit zunehmender Tiefe auf Temperaturen von knapp über 0°C am 2150 m tiefen Meeresboden ab [84]. Abbildung 20 zeigt das sich daraus ergebende Temperaturprofil. Die GHSZ erstreckt sich dann ab einer Tiefe von ca. 250 (300 m) bis 2320 m unter dem Meeresspiegel, also bis 170 m unter dem Meeresgrund. Die durchgezogene Hydratdissoziationskurve von Abb. 20 gilt für Gashydrate aus reinem Wasser und Methan. Die gestrichelte Linie gilt für Gashydrate aus 3,5 %iger NaCl-Lösung (bzw. Meerwasser mit der Salinität 35 g/kg).

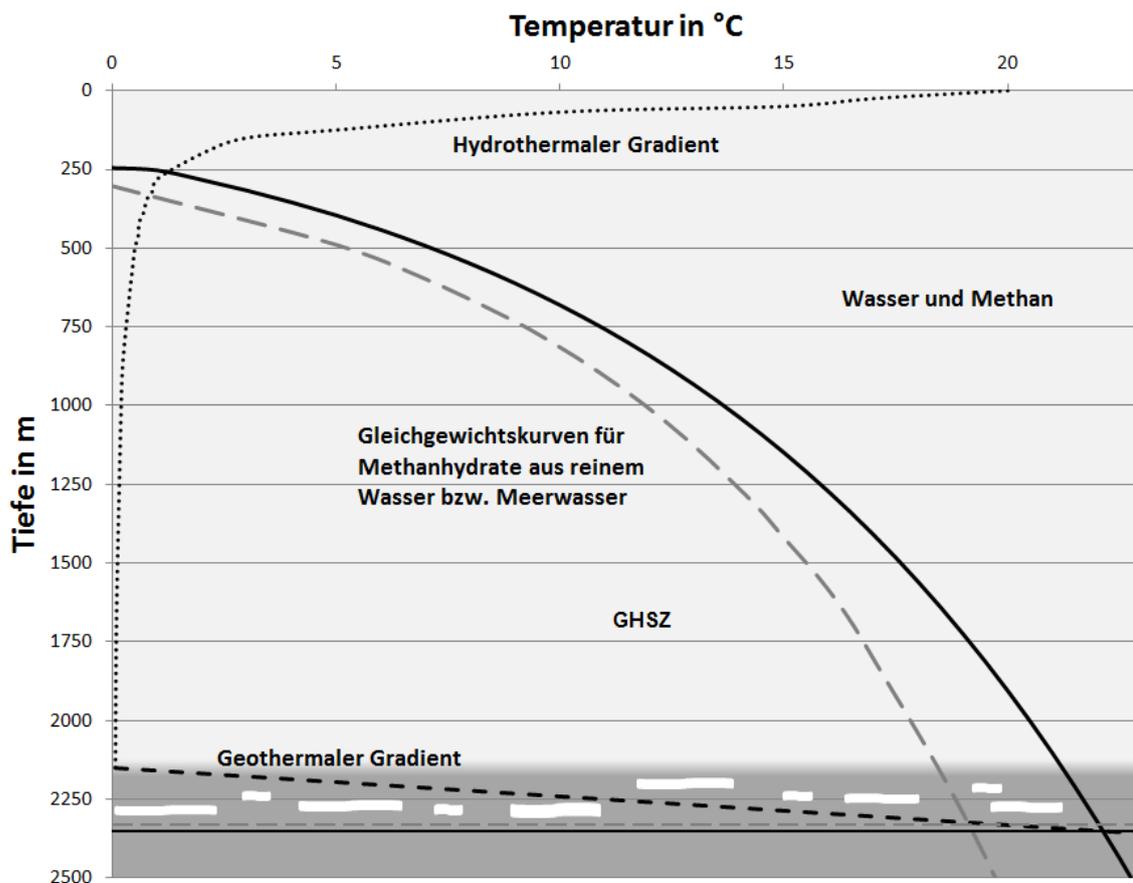


Abb. 20: Schematische Darstellung der GHSZ für Methan im Ulleung Basin. Die Hydratstabilitätszone reicht bis ca. 250 m unter den Meeresspiegel; eigene Abbildung nach KIM 2004 und HOLDER 1988 [84, 85]

Es wird davon ausgegangen, dass für den kommerziellen Abbau von marinen Gashydraten eine konventionelle Bohranlage mit Riser genutzt wird. Zum Abteufen einer gerichteten

Bohrung ist eine Bohrspülung erforderlich, die tragfähig ist sowie inhibierende und stabilisierende Eigenschaften besitzt. Mit Hilfe einer überschlägigen Rechnung soll an dieser Stelle die benötigte Stabilisationszeit t für das Gashydratbohrklein abgeschätzt werden. Dazu wird ein Riserinnendurchmesser ID_R von 18" (45,72 cm), ein Bohrstangenaußendurchmesser OD_B von 5 1/2" (13,97 cm) und einem Volumenstrom der Spülung \dot{V} von 1140 l/min angenommen [86]. Aus der Aufstiegs geschwindigkeit der Bohrspülung c wird die Verweilzeit eines Gashydratpartikels außerhalb der GHSZ berechnet, unter der Annahme, dass die Austragsgeschwindigkeit der Gashydratpartikel der Aufstiegs geschwindigkeit der Bohrspülung entspricht. L ist dabei die Strecke vom Verlassen der GHSZ für reines Methanhydrat bzw. Methanhydrat bei der Anwesenheit von Meerwasser bis zur Meeresoberfläche. Die Gleichungen (14) bis (16) zeigen die Berechnung.

$$c = \frac{\dot{V}}{\frac{\pi}{4} \cdot (ID_R^2 - OD_B^2)} = \frac{1,140 \frac{m^3}{min}}{\frac{\pi}{4} \cdot ((0,4572 m)^2 - (0,1397 m)^2)} \approx 7,7 \frac{m}{min} \quad (14)$$

$$t_{\text{reines Wasser}} = \frac{L}{c} = \frac{250 m}{7,7 \frac{m}{min}} \approx 32,5 min \quad (15)$$

$$t_{\text{Meerwasser}} = \frac{L}{c} = \frac{300 m}{7,7 \frac{m}{min}} \approx 39,0 min \quad (16)$$

Die Additive in der Bohrspülung müssten somit das Gashydratbohrklein mehr als rund 40 Minuten stabil halten können, um die erbohrten Gashydratpartikel bis nach übertage zu transportieren. Durch einen größeren Außendurchmesser des Bohrstranges und sog. Boosten⁷ des Risers kann die benötigte Stabilisationszeit weiter abgesenkt werden.

Aufgabe der Bohrspülung ist es, die Neubildung von Gashydraten in der Spülung zu verhindern bzw. zu verlangsamen und gleichzeitig den Zerfall des Gashydratbohrkleins zu verzögern. Sie soll also gleichzeitig inhibierende und stabilisierende Eigenschaften haben. Dafür kommen nur kinetische Inhibitoren in Frage, da thermodynamische Inhibitoren die Gleichgewichtskurve verschieben und somit destabilisierend wirken. Oberflächenaktive Substanzen, welche Diffusionsprozesse auf der Kristalloberfläche hemmen, sollten dies sowohl beim Gaseinbau in die Gashydratkäfige und Anlagerung weiterer Wassermoleküle an die Käfige als auch bei Desorption tun. Nach Aussagen von Dr. Carsten Freese [88] wurde zudem bei früher durchgeführten Versuchen am Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau der TU Bergakademie Freiberg im Jahr 2007 von Prof. KÖCKRITZ [89] festgestellt, dass die getesteten kinetischen Inhibitoren die Auflösung der Gashydrate verlangsamen. In den damaligen Versuchen wurde die inhibierende Wirkung von kommerziellen Gashydratinhibitoren für die E&P-Industrie auf ihre Wirksamkeit hin untersucht.

⁷Zusätzliches Einpumpen von Bohrspülung in den Steigraum zwischen Bohrlochkopf und Bohranlage zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit im Ringraum, ohne dabei mehr Bohrspülung durch den Bohrstrang zu pumpen [87]

Die Überlegung, dass ausgewählte Inhibitoren Methanhydrat stabilisieren könnten, soll im Laborprogramm verifiziert werden. Da gleichzeitig die Inhibitorwirkung gewünscht ist, werden dazu unter anderem die zwei kinetischen Inhibitoren der damaligen Versuchsreihe für die Tests ausgewählt, die am wirksamsten die Gashydratbildung verzögerten. Die Versuche werden als Einzelversuche geplant, sofern innerhalb einer Versuchsreihe konsistente Ergebnisse erhalten werden.

Als Referenzversuche dienen Versuche mit Methangas und deionisiertem Wasser bzw. künstlichem Meerwasser nach KESTER [90]. Des Weiteren soll der Einfluss kinetischer Inhibitoren als Stabilisatoren auf die Gashydrate untersucht werden. Hierzu wurden wässrige Lösungen aus deion. Wasser genutzt, um Effekte durch Salze auszuschließen. Es werden jeweils drei Konzentrationen der ausgewählten Inhibitoren (bis auf eine Ausnahme bei SDS) untersucht. Inhibitoren, welche eine gute stabilisierende Wirkung zeigen, sollen ebenfalls in Meerwasser getestet werden. Sollte keine Stabilisierung der Gashydrate erreicht werden, soll zunächst die Konzentration der Inhibitoren erhöht werden. Führt dies nicht zum Erfolg, sollen weitere kinetische Inhibitoren getestet werden.

Eine weitere Versuchsreihe stellt die Ermittlung der Gleichgewichtspunkte für ausgewählten Bohrspülungen dar. Es wird statt des deionisierten Wassers Spülung als flüssige Phase für die Gashydratbildung genutzt. Wird festgestellt, dass die Gashydrate in der Lagerstätte aufgrund des ermittelten Gleichgewichtspunktes in der Spülung zersetzungsgefährdet wären, ist diese Spülung nicht geeignet oder es müssen ihr zwingend Stabilisatoren zugesetzt werden. Bilden sich hingegen Gashydrate in der Bohrspülung, muss ein Inhibitor zugesetzt werden.

Bei den Versuchen mit der Gashydratzelle (Kap. 5.2) wird eine p-T-Schleife abgefahren, die im metastabilen Bereich der Gashydrate liegt, wie in Abb. 21 dargestellt ist. Dabei stehen anfangs Wasser und Gas als 2-Phasen-System in der Gashydratzelle unter Druck (Abb. 21 Punkt A). Anschließend wird das Gas-Wasser-Gemisch abgekühlt, wodurch der Druck abnimmt. Bei Punkt C beginnen sich Gashydratkeime zu bilden, die rasch wachsen, was zu einer starken Druckabnahme durch Gasmoleküleinbau in die Käfigstruktur führt. Da die genaue Lage von Punkt C für jedes System spezifisch ist und bei den Experimenten im Rahmen der Arbeit nicht genau bekannt ist, wird weiter über Punkt C hinaus abgekühlt. Der Gefrierpunkt von Wasser soll jedoch nicht erreicht werden. Diese Temperatur wird eine Zeit lang gehalten, um dem Gashydrat Zeit zu geben, Gas in die Wasserkäfige einzulagern. Der Gleichgewichtszustand aller drei Phasen wird jedoch nicht abgewartet, da dies viele Stunden dauern würde. Bei der anschließenden langsamen Erwärmung wird ein Druckminimum (Punkt D) beobachtet, was darauf schließen lässt, dass es in der Aufheizperiode noch einmal verstärkt zu Gasmoleküleinlagerung in die Käfigstruktur kommt. Danach erfolgt die allmähliche Zersetzung der Gashydratkristalle und der Druck steigt wieder an. Ist der letzte Kristall zersetzt (Abb. 21 Punkt B), trifft die Aufheizkurve wieder auf die Abkühlkurve. Punkt B wird als

Gleichgewichtspunkt bezeichnet. Tritt eine Stabilisierung durch zugesetzte kinetische Inhibitoren auf, wird B zu höheren Temperaturen verschoben. Wird der Gleichgewichtspunkt zu niedrigeren Temperaturen verschoben, ist dies eine thermodynamische Inhibierung.

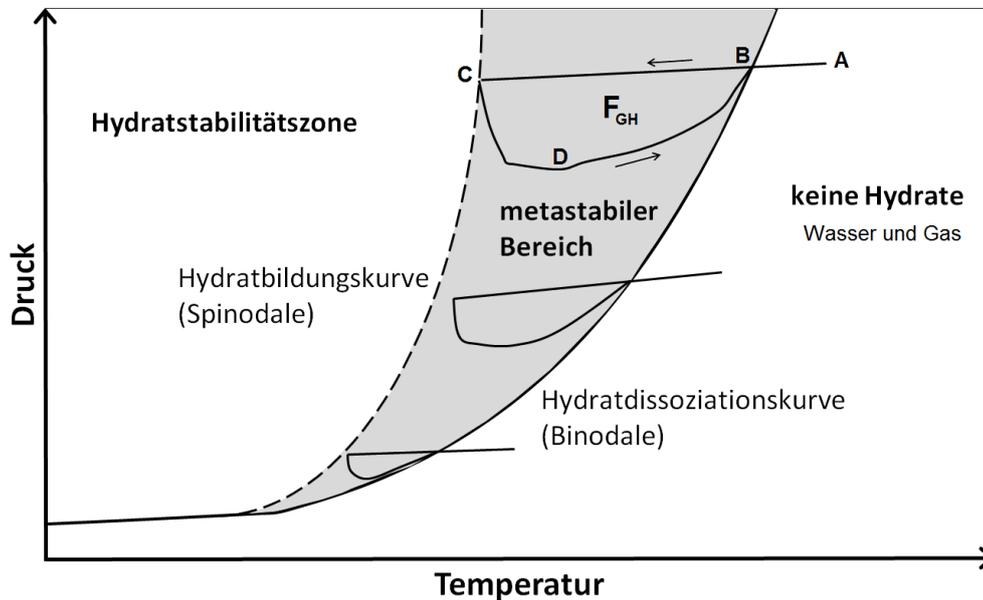


Abb. 21: Metastabiler p-T-Bereich für Gashydratexistenz zwischen Hydratbildungs- und -dissoziationskurve (Spinodale und Binodale); [eigene Abbildung]

Aus den p-T-Paaren der Gleichgewichte einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Anfangsbedingungen außerhalb des Stabilitätsbereiches (Abb. 21 Punkt A) ließe sich die Gashydratstabilitätskurve (Hydratdissoziationskurve) ermitteln. Die Hydratbildungskurve lässt sich mit Hilfe des Punktes C nur abschätzen, da die mögliche Unterkühlung der Lösung von Abkühlrate und der Vorordnung der Wassermoleküle abhängig ist, was aber nicht genauer betrachtet werden soll. Die umfahrene Fläche F_{GH} bei diesen Versuchen gibt Auskunft über die Menge eingebauten Gases, wenn angenommen wird, dass sich die Löslichkeit des Gases in der flüssigen Phase während des Versuches nicht ändert, was für Methan und Wasser als erfüllt betrachtet werden kann.

5.2 Versuchsaufbau der Gashydratzelle

Die Abb. 22 zeigt den Versuchsstand mit der Gashydratzelle. Abbildung 23 zeigt den Versuchsstand in seiner für die Druckabsenkungsversuche erweiterten Form schematisch. Die Bauteile sind in beiden Abbildungen mit Nummern identisch gekennzeichnet. Die Gashydrate werden in einer Hochdruckmesszelle aus Titan (1) mit einem Volumen von ca. 208 ml hergestellt. Die Doppelmantelausführung erlaubt die Temperierung (2) durch einen programmierbaren Umwälzthermostaten (Huber Unistat CC) (3). Zusätzlich ist die Zelle mit Neopren isoliert.

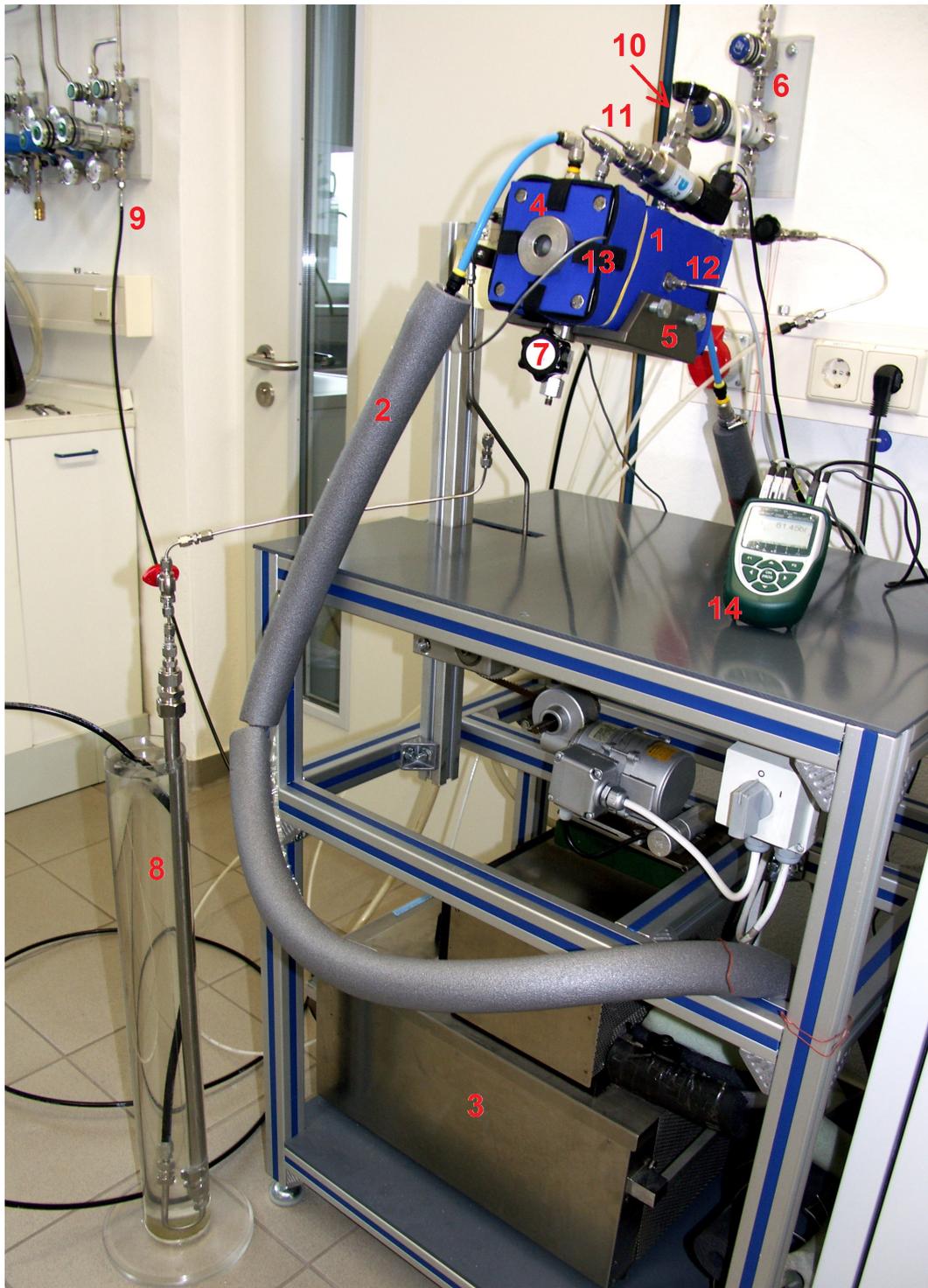


Abb. 22: Versuchsstand der Gashydratzelle; 1 Druckzelle mit Neoprenmantel; 2 Thermostatenschlauch; 3 Umwälzthermostat; 4 Gewindestopfen mit Sichtfenster; 5 Kippvorrichtung; 6 Methanleitung mit Manometer; 7 Hahn für Methanzufuhr bzw. Kolbenspeicher; 8 Kolbenspeicher in Eiswasser; 9 Stickstoffleitung; 10 Hahn für Gasauslass; 11 Überdruckventil mit Drucksensor; 12 Temperaturfühler; 13 Hallsensor (Kabel); 14 ALMEMO zur Datenregistrierung

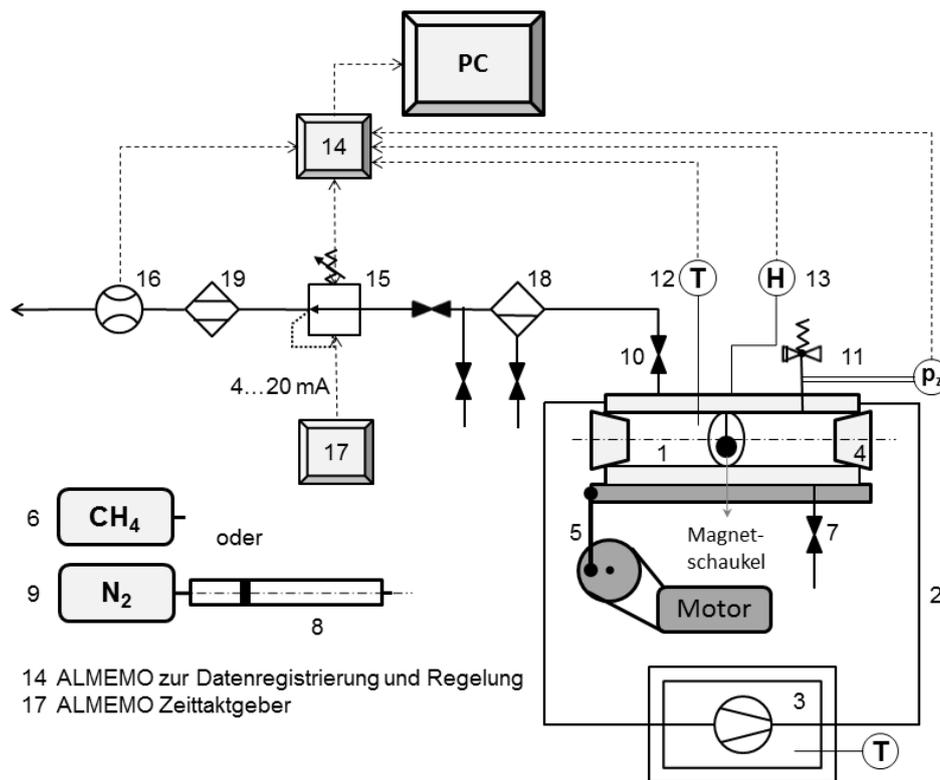


Abb. 23: Schematische Darstellung des erweiterten Versuchsstandes für die Versuche mit Druckabsenkung; hier nicht beschriftete Nummern siehe Abb. 22; 15 Druckminderer; 16 Volumenstrommesser; 17 Zeittaktgeber; 18 Grobwasserabscheider; 19 Gastrockner mit Aktivkohlegranulat

An den Stirnseiten befinden sich Gewindestopfen aus Edelstahl mit Sichtfenstern ($d = 40 \text{ mm}$) (4), die für Drücke bis 100 bar zugelassen sind. Wahlweise können auch Stopfen aus Titan ohne Fenster verwendet werden, womit die Gashydratzelle bis 250 bar zugelassen ist. Als Schmierung wird PTFE-Gewindfett verwendet. Die Gashydratzelle ist auf einer Kippvorrichtung (5) befestigt, welche die Zelle während der Versuche 22x pro Minute bewegt. Die Methanzufuhr (6) erfolgt über den Hahn (7) auf der Unterseite der Zelle.

An diesem kann auch ein Kolbenspeicher (8) mit max. 50 ml Inhalt angeschlossen werden, der die Zudosierung von Flüssigkeit unter Druck ermöglicht und mit Stickstoff (9) betätigt wird. Der Gasauslass erfolgt über den Hahn (10) an der Oberseite der Gashydratzelle. Des Weiteren ist ein Überdruckventil mit Drucksensor (11) und ein Temperaturfühler (12), der 5 mm in den Innenraum der Gashydratzelle ragt, installiert. An der Außenwand befindet sich ein Hall-Sensor (Magnetwiderstandssensor) (13), der das Schaukeln eines Magneten in der Gashydratzelle während des Schüttelns erfasst. Dies dient zur Bestimmung des Verfestigungszeitpunktes der Gashydrate. Die Messwerterfassung erfolgt über ein ALMEMO (14), das die analog erfassten Messwerte an einen PC weiterleitet. Die Messwertaufzeichnung erfolgt mit dem Programm AMR WinControl. Für eine weitere Versuchsreihe (Versuche mit

Druckabsenkung) wurde der Versuchsstand erweitert. Es wurde ein Druckminderer (15) und ein Volumenstrommesser (16) der Firma BROOKS Instruments, wie in der schematischen Darstellung Abb. 23 zu sehen, angebaut. Der Druckminderer ist eine Sonderanfertigung, der in einem Druckbereich von 76 bis 6 bar den Druckabfall linear regeln kann. Er wird über einen Zeittaktgeber (17) angesteuert. Ein Grobwasserabscheider mit 75 ml Volumen (18) vor dem Druckminderer und ein mit Aktivkohlegranulat gefüllter Gastrockner (ca. 30 ml) (19) vor dem Volumenstrommesser verhindern, dass Flüssigkeit bzw. Feuchtigkeit in die Geräte eindringen. Der Volumenstrommesser liefert nur bei trockenem Gas verlässliche Messwerte. Volumenstrommesser und Druckminderer sind elektronisch miteinander verbunden (14), was eine Rückkopplung und damit eine Regelung ermöglicht. Das Hallsensorsignal wird bei den Versuchen mit Druckabsenkung nicht mehr benötigt, wenngleich die Magnetschaukel immer noch in der Gashydratzelle installiert ist.

5.3 Verwendete Chemikalien und Bohrspülungen

Die Referenzversuche werden mit deionisiertem Wasser sowie künstlichem Meerwasser nach KESTER [90] (Tab. A.1 im Anhang A) und NaCl-Lösung durchgeführt. Die Salzlösungen haben eine Salinität von jeweils 35 g/kg. Es wurden drei Bohrspülungen für diese Versuche ausgewählt. Die erste ist ein Drill-in-Fluid (DIF) auf Wasserbasis, welche von M-I SWACO angeboten wird und seit Jahren zu den bewährten Spülungssystemen für verschiedene Anwendungen zählt. Sie wurde für die Versuche ohne Feststoffe, aber mit MgO angemischt (Angaben zu den Inhaltsstoffen befinden sich in Tab. A.2). Die zweite Bohrspülung ist eine wasserbasierte Glycolspülung (GLY), die keine Feststoffe enthält und sehr gute Schmierungseigenschaften besitzt. Als Vertreter der synthetischen Bohrspülungen kommt das Rheliant-Spülungssystem (RHL) (ebenfalls von M-I SWACO) zum Einsatz. Diese Spülung wird aufgrund der flachen Rheologie⁸ bei Offshore-Bohrungen angewendet. Über ihre Zusammensetzung ist lediglich bekannt, dass sie einen Emulgator, organophilen Ton und ein weiteres Additiv zu Einstellung der Viskosität enthält. Über das hydrophobe Basisfluid ist nichts bekannt. Als zu testende kinetische Inhibitoren wurden die in Tab. 3 aufgeführten Substanzen mit den gezeigten Konzentrationen ausgewählt. PEG (20000 zur Synthese), PVP (Polyvidon 25 Ph Eur, BP) und SDS (zur Synthese) wurden von Merck, die HEC von M-I SWACO bezogen. Um eine Vergleichbarkeit der Versuche zu erreichen, wurden die getesteten Konzentrationen vereinheitlicht, auch wenn dadurch der in der Literatur beschriebene Konzentrationsbereich verlassen wurde. SDS wurde nur in einer Konzentration getestet, da diese Substanz sehr schäumt, gesundheitsschädlich, Gewässer gefährdend und damit in der Praxis vermutlich nicht einsatzfähig ist. Da jedoch in der Literatur eine Wirkung auf Gashy-

⁸nur geringe Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur

drate zu finden ist, soll sie dennoch auf ihre stabilisierende Wirkung hin untersucht werden. Des Weiteren wurden die vormals erwähnten zwei kinetischen Inhibitoren der Versuchsreihe von 2007 untersucht. Diese heißen Clariant 9826 (CLA) und Baker Petrolite 85597 (BPL). Weitere Angaben zu diesen beiden Produkten befinden sich im Anhang A. Als Prüfgas wird Methan mit $> 99,5\%$ Reinheit verwendet.

Tab. 3: Im ersten Versuchsblock getestete kinetische Inhibitoren

Substanz	Menge in g/kg Lös.	angegebene Konzentration in Lit. bezog. auf wässr. Phase	Umrechnung in g/kg
Clariant 9826 (CLA)	1; 5; 10	0,8 - 1 % [89, S. 4]	8 - 10
Baker Petrolite 85597 (BPL)	1; 5; 10	$> 1\%$ [89, S. 4]	> 10
HEC	1; 2,5; 5	0,5 m% [19, S. 49]	5
PEG	1; 2,5; 5	0,1 - 0,4 %; (0,3 - 1,2 m%) [25, S. 7]	1 - 4; (3 - 12)
PVP	1; 2,5; 5	0,1 - 0,5 m% [19, S. 45]	1 - 5
SDS	2,5	0,1 - 0,5 m% [19, S. 49]	1 - 5

Die hier eingeführten Abkürzungen für die Inhibitoren und Bohrspülungen gelten für alle weiteren Abschnitte und Beschriftungen in den Graphiken und Tabellen. Die nachfolgende Zahl hinter Inhibitorabkürzungen kennzeichnet die verwendete Konzentration. Die Referenzversuche erhalten ebenfalls Kurzbezeichnungen. Versuche mit reinem Methanhydrat aus deion. Wasser werden mit DWA bezeichnet. Da insgesamt drei dieser Referenzversuche in Versuchsblock (VB) 1 durchgeführt wurden, erhalten sie die Nummern 1 bis 3 (also DWA1, DWA1 und DWA3). Versuche mit künstlichem Meerwasser erhalten die Abkürzung SWA (für Salzwasser) und die Versuche mit einer 3,5 %igen NaCl-Lösung werden mit NaCl gekennzeichnet.

5.4 Versuchsablauf

Es werden vier Versuchsblöcke durchgeführt, wie Abb. 24 zeigt.

Im ersten Versuchsblock wird der Gleichgewichtspunkt B (vgl. Abb. 21) der Lösungen ermittelt, aber auch der Bildungsbeginn C, die Fläche der p-T-Schleife (F_{GH}) und das erreichte Druckminimum D ausgewertet. Als Referenz dienen drei Versuche mit deion. Wasser sowie je ein Versuch mit künstlichem Meerwasser und NaCl-Lösung.

Im zweiten Versuchsblock wird getestet, ob eine Stabilisierungswirkung noch und in welchem Maße vorhanden ist, wenn die Gashydrate aus deionisiertem Wasser gebildet werden und anschließend die Inhibitorlösung bzw. die Bohrspülung zu bereits gebildetem Gashydrat

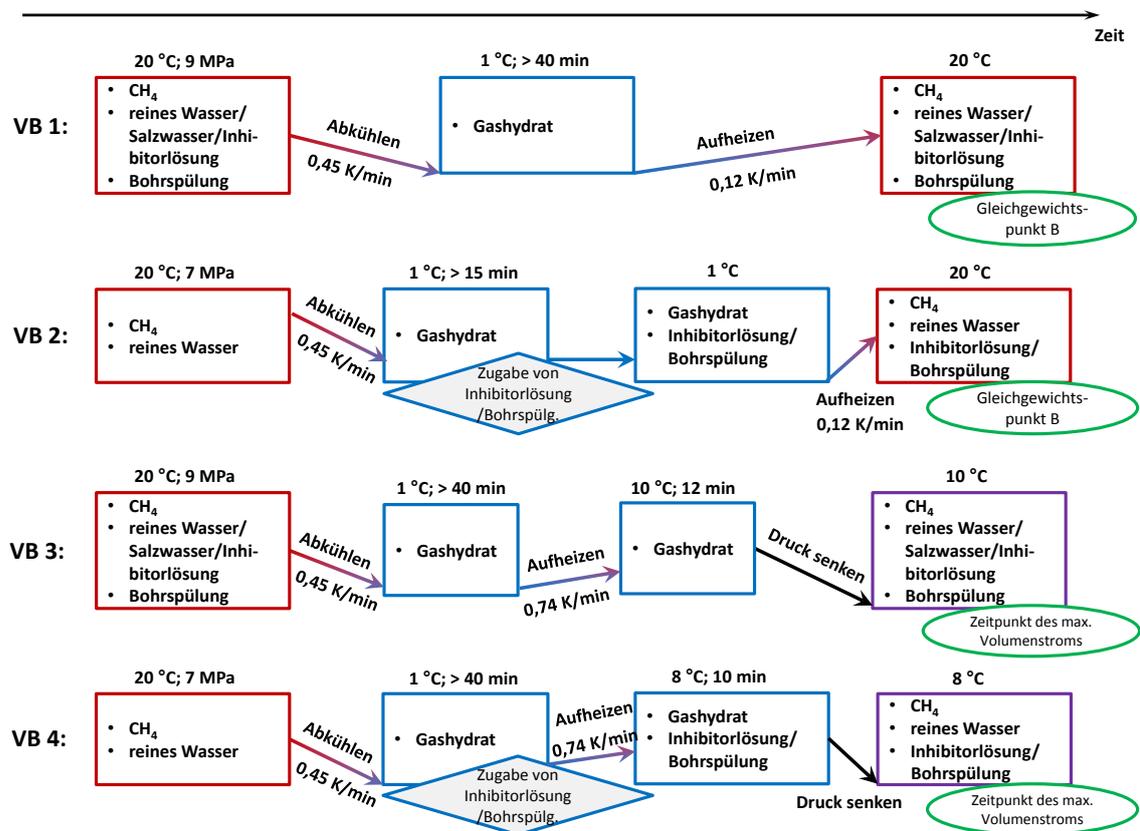


Abb. 24: Versuchsmatrix der Gashydratversuche; Versuchsblock (VB) 1 bis 4

zudosiert wird. Dies entspricht dem späteren Anwendungsfall. Sollten die Inhibitoren bei der Gashydratbildung in VB 1 in die Struktur als Bestandteil der Wasserkäfige oder als Gastmoleküle eingebaut werden, ist anzunehmen, dass sie die Gashydratstruktur beeinflussen. Bei der Auflösung könnte sich somit ein anderer Gleichgewichtspunkt einstellen, als bei der Auflösung von reinem Methanhydrat in VB 2 mit die Gashydratoberfläche beeinflussenden Molekülen. Aus der Literatur geht nicht hervor, ob ein an die Gashydratkristalloberfläche adsorbiertes (Inhibitor-) Molekül den Gleichgewichtspunkt verschieben kann. In dieser Arbeit wird jedoch angenommen, dass die Beeinflussung des Gleichgewichtspunktes durch adsorbierte Moleküle in VB 1 und VB 2 ähnlich hoch ist. Somit sind die Gleichgewichtswerte von Versuchsblock 1 und 2 gleich, wenn kein Inhibitor in die Kristallstruktur eingebaut wird. Aus den Gleichgewichtswerten des ersten Versuchsblocks werden die Inhibitorlösungen und -konzentrationen für die Untersuchung im zweiten Versuchsblock ausgewählt, welche die höchsten Gleichgewichtswerte aufwiesen, um die Anzahl der Versuche einzugrenzen. Im dritten Versuchsblock wird die Gashydratzerersetzung bei Druckabsenkung bei konstanter Temperatur für ausgewählte Inhibitoren untersucht. Dies entspricht im Anwendungsfall der Situation, dass das Gashydratbohrklein beim Aufstieg im Riser die Temperatur der Bohrspülung hat, jedoch eine Druckabsenkung erfährt. Im vierten Versuchsblock erfolgt wieder eine Inhibitorzugabe von außen. Das stellt den re-

ellen Fall dar, wenn zu Gashydraten in der Lagerstätte Inhibitor enthaltende Lösung (Bohrspülung) mit den Gashydraten in Kontakt tritt.

5.4.1 Durchführung von Versuchsblock 1: Gleichgewichtspunkte

Vor Versuchsbeginn wird die Inhibitorlösung aus deionisiertem Wasser und Inhibitor frisch hergestellt. Zur Ermittlung der Gleichgewichtswerte der Methanhydratzersetzung werden 70 g Flüssigkeit (Wasser, Salzwasser, Bohrspülung oder Inhibitorlösung) in die Gashydratzelle eingefüllt. Damit steht genug Wasser zur Verfügung, um so viel Gashydrat zu bilden, dass die Magnetschaukel durch die entstehende Menge Gashydrat festgehalten werden kann. Diese Flüssigkeitsmenge hatte sich schon in den Versuchen von Prof. KÖCKRITZ 2007 als günstig erwiesen. Anschließend wird das Druckgefäß verschlossen und auf 20°C (293 K) temperiert, da diese Temperatur als Oberflächenwassertemperatur im Ulleung Basin angenommen wird. Das Hallsensorkabel wird so justiert, dass möglichst ein Signal von mindestens 9 V erreicht wird. Dann wird eine Minute lang mit Methan gespült. Dabei wird darauf geachtet, dass möglichst keine Flüssigkeit durch den Gasstrom ausgetragen wird. Anschließend wird der Druck auf 90 bar (9 MPa) durch Zugabe von Methan erhöht. Für die Versuche soll der Druck möglichst hoch gewählt werden, aber auch nicht den zulässigen Druck von 100 bar (10 MPa) überschreiten. Die Messwertaufzeichnung erfolgt alle 2 s. Die Abkühlung von 20°C auf 1°C (274 K) erfolgt mit einer mittleren Abkühlrate von 0,45 K/min. Eine höhere Abkühlrate kann mit dem Thermostaten nicht erreicht werden. Niedrigere Abkühlraten wurden nicht eingestellt, da der Bildungsprozess der Gashydratkristalle für diese Untersuchungen nicht interessant ist, sondern lediglich erreicht werden soll, dass sie sich bilden. Dann wird der Thermostat manuell umgestellt, so dass die Temperatur ca. 40 min bei 1°C gehalten wird. Damit wird verhindert, dass sich Eis bildet. Danach wird die Zelle nach erneutem manuellen Umschalten des Thermostaten mit einer Heizrate von 0,12 K/min (7,2 K/h) auf 20°C erwärmt, wie dies auch in den Versuchen von KÖCKRITZ [89] erfolgte. Die Heizrate zur Ermittlung des Gleichgewichtspunktes liegt in dem von anderen Arbeitsgruppen angegebenen Bereich. So verwendete CHA [12] 1 - 2,5 K/h, ZURKO [91] weniger als 10 K/h und SCHICKS [92] 30 bis 120 K/h. Ist diese Temperatur erreicht, wird die Messwertaufzeichnung beendet, der Thermostat und die Bewegung der Kippeinrichtung ausgeschaltet sowie der Druck auf Atmosphärendruck abgesenkt. Die Gashydratzelle wird entleert und mit warmem spülmittelhaltigem Wasser gereinigt, wobei auch die Schläuche und Hähne mit Druckluft ausgeblasen werden. Anschließend wird mit deionisiertem Wasser gespült und die Apparatur getrocknet.

Zur Abschätzung, ob die Gas- oder die Flüssigphase im Überschuss vorliegt und wie viel

Wasser maximal in (gesättigtes) Gashydrat umgesetzt werden kann, wird im Anhang A eine Rechnung gezeigt.

5.4.2 Durchführung von Versuchsblock 2: Gleichgewichtspunkte bei Injektion

Im zweiten Versuchsblock wird Inhibitorlösung (CLA, PVP; DIF, GLY) zu den in der Zelle gebildeten Gashydraten zudosiert. Es werden 50 g deionisiertes Wasser in die Zelle eingefüllt und 1 min mit Methan gespült. Dann wird ein Druck von ca. 70 bar (7 MPa) aufgegeben. Dies ist nötig, damit nach der Flüssigkeitszugabe der Druck nach Erwärmung nicht auf über 100 bar (10 MPa) steigt. Die Berechnung dazu befindet sich in Anhang A. Die Abkühlrate beträgt wieder 0,45 K/min. Die Temperatur von 1 °C (274 K) wird anschließend ca. 15 min gehalten. Der Kolbenspeicher wird während der Abkühlperiode mit ca. 50 g Inhibitorflüssigkeit gefüllt und zugeschaut. Die Luft wird durch die Anschlussleitung ausgedrückt. Anschließend wird der Kolbenspeicher gewogen und in einem Standzylinder mit Eiswasser gekühlt, um die Temperatur bei der Injektion nicht zu stark zu erhöhen. Nun erfolgt die Zudosierung von ca. 42 g Inhibitorlösung aus dem Kolbenspeicher über den unteren Hahn (7) in die Gashydratzelle. Danach wird mit einer Heizrate von 0,12 K/min auf 20 °C (293 K) erwärmt. Die Beendigung des Versuches erfolgt wie oben beschrieben.

Für die Ermittlung der Dissoziationsenthalpie des Methanhydrates in flüssiges Wasser und Gas bei Anwesenheit eines ausgewählten kinetischen Inhibitors wurde noch je ein Versuch mit einem Anfangsdruck von 63 und 80 bar (6,3 und 8,0 MPa) mit einer 10 g/l Clariantlösung durchgeführt.

5.4.3 Durchführung von Versuchsblock 3: Methanhydratzersetzung bei Druckabsenkung

In diesem Versuchsblock soll die Gashydratzersetzung bei Druckabsenkung und konstanter Temperatur untersucht werden. Dazu wird anfangs wie in Versuchsblock 1 verfahren. Nach der Halteperiode von 40 min wird mit einer Heizrate von 0,74 K/min auf eine Temperatur von 10 °C (283 K) aufgeheizt. Die Heizrate ergibt sich aus der mit diesem Thermostaten maximal möglichen Heizrate und aus der Überlegung, dass die Gashydratpartikel, sobald sie in die Bohrspülung gelangen, deren Temperatur annehmen. Die Temperatur von 10 °C könnte als mittlere Spülungstemperatur angesehen werden. Vermutlich läge sie noch tiefer, da das Meerwasser schon in geringen Wassertiefen sehr kalt ist. Somit wird hier eine Art „worst-case-Szenario“ angenommen. Die Temperatur wird 12 min lang gehalten, damit sich in der

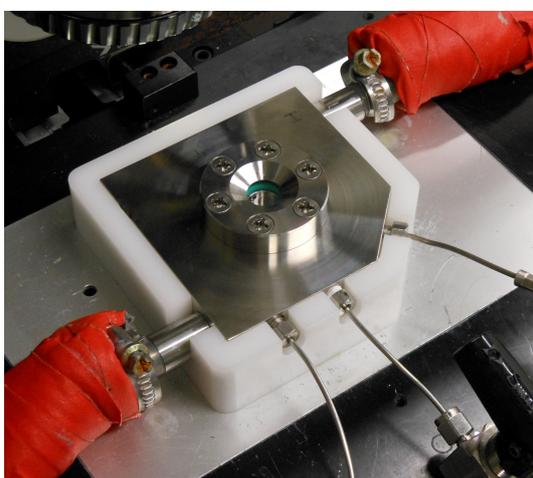
Zelle eine konstante Temperatur einstellt. Anschließend wird der Druck auf Atmosphärendruck abgesenkt, wobei die Messwerterfassung im Sekundentakt erfolgt. Dem Druckminderer wird dabei ein Strom von 20 - 0 mA in 20 min vom Zeittaktgeber vorgegeben. Die Zeitvorgabe ist willkürlich gewählt, jedoch in der Größenordnung der Zeitdauer, welche die Bohrspülung in etwa benötigt, um vom Verlassen der GHSZ bis an die Meeresoberfläche zu gelangen (vgl. Gl. 15 und 16). Der Druck fällt dabei von ca. 76 auf 6 bar (7,6 auf 0,6 MPa) linear ab. Dabei ist der ausströmende Volumenstrom (bei idealem Gasverhalten) konstant. Außerhalb dieses Bereiches kann der Druckminderer nicht kontrolliert arbeiten. Bei diesem Versuch wird der Volumenstrom des ausströmenden Methans in ml/min vom Volumenstrommesser aufgezeichnet. Nach Druckausgleich wird der Versuch beendet und die Apparatur gereinigt. Dieser Versuch wird mit drei ausgewählten kinetischen Inhibitoren (CLA p, BPL p, PVP p) sowie für zwei Bohrspülungen (DIF p, GLY p) und mit deion. Wasser (DWA p) und künstlichem Meerwasser (SWA p) als Referenz durchgeführt. Das p hinter den Versuchsabkürzungen kennzeichnet die Druckabsenkung bei der späteren Ergebnisdarstellung.

5.4.4 Durchführung von Versuchsblock 4: Methanhydratzersetzung bei Druckabsenkung mit Injektion

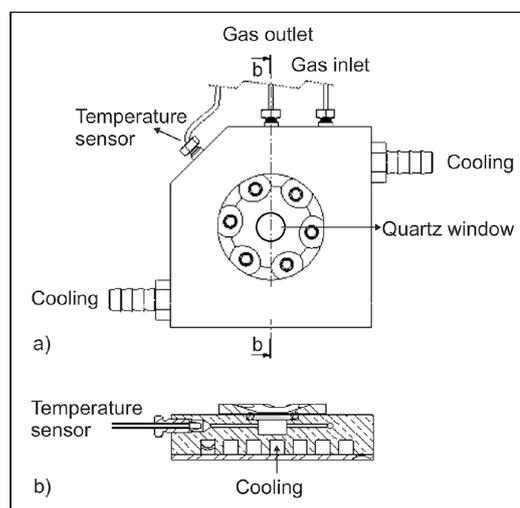
Im diesem Versuchsblock soll die Gashydratzersetzung ebenfalls bei Druckabsenkung und konstanter Temperatur untersucht werden. Dazu wird anfangs wie in Versuchsblock 2 verfahren, nur dass lediglich 40 g deionisiertes Wasser zur Gashydratbildung verwendet wurden. Dies war nötig, da Flüssigkeit während der Druckabsenkung durch das ausströmende Methan in den Druckminderer gelangt war, was die Steuerung verhinderte. Nach der Halteperiode von 60 min wurde aus dem Kolbenspeicher ca. 30 g Inhibitorlösung oder Bohrspülung zudosiert. Auch hier wurde die Flüssigkeitsmenge reduziert, um den Austrag von Flüssigkeit bei Druckentlastung zu verhindern. Mit einer Heizrate von 0,74 K/min wird auf 8 °C aufgeheizt und diese dann 10 min gehalten, damit sich in der Zelle eine konstante Temperatur einstellt. Die Anpassung der Temperatur auf 8 °C (281 K) war erforderlich, da sonst die Versuche mit Bohrspülung nicht möglich gewesen wären. Es wurde in einem vorangegangenen Versuch mit 10 °C beobachtet, dass die Gleichgewichtstemperatur des DIF bei dem verwendeten Druck unter 10 °C (283 K) liegt, was zu einer Auflösung der Gashydrate führte, bevor mit der Druckabsenkung begonnen werden konnte. Somit wurde die Temperatur auf 8 °C herabgesetzt. Anschließend wird der Druck auf Atmosphärendruck, wie in Versuchsblock 3, abgesenkt. Nach Druckausgleich wird der Versuch beendet und die Apparatur gereinigt. Dieser Versuch wird mit drei kinetischen Inhibitoren (CLA inj, BPL inj, PVP inj) sowie für zwei Bohrspülungen (DIF inj, GLY inj) durchgeführt. Das Kürzel „inj.“ hinter den Versuchsabkürzungen kennzeichnet die Injektion der Lösungen zu den Gashydraten.

5.5 Ramanmessungen

Die Ramanmessungen wurden am GFZ Potsdam mit ausgewählten Inhibitoren durchgeführt. Dazu wurde ein konfokales Raman-Spektrometer (LABRAM, HORIBA JOBIN YVON) genutzt. Die Wellenlänge der genutzten Anregungsquelle (diodengepumpter Festkörperlaser) beträgt 532 nm und die Kalibrierung erfolgte mit Silizium bei (521 cm^{-1}), wobei $521,6\text{ cm}^{-1}$ gemessen wurden. Die Messunsicherheit für das Ramanspektrometer beträgt etwa 3 cm^{-1} . Weitere Angaben zum Gerät befinden sich in der Publikation von SCHICKS [58]. Die verwendete Probenkammer aus Hastelloy hat ein Volumen von $400\text{ }\mu\text{l}$ und ist in Abb. 25 gezeigt.



(a) Probenkammer ohne Haube



(b) Schematischer Aufbau der Probenkammer; LUZI 2012 [56]

Abb. 25: Druckzelle des Ramanspektrometers am GFZ

Die Probenkammer wurde mit $150\text{ }\mu\text{l}$ Lösung gefüllt und mit einem Quarzglasfenster verschlossen. Anschließend wurde je 2 min mit 0 - 10 bar (0 - 1 MPa) in 8 Zyklen mit einem Durchfluss von 1 ml/min mit Methan gespült. Danach wurde ein Druck von 70 bar (7 MPa) aufgegeben, wobei jedoch der Durchfluss konstant gehalten wurde. So war gewährleistet, dass stets genug Gas zum Hydratwachstum zur Verfügung stand. Es wurden eine 5 g/l Clariant- und 5 g/l Baker Petrolite-Lösung für die Untersuchung verwendet. Die Lösungen wurden mit Reinstwasser vor Ort hergestellt. Nach dem Probeneinbau, Spülen und der Druckaufgabe wurde die Lösung auf -16°C (257 K) abgekühlt, wobei sich vorwiegend Eis-, aber auch Gashydratkristalle bildeten. Anschließend wurde wieder auf ca. 7°C (280 K) aufgeheizt, wobei das Eis schmolz, jedoch die Gashydrate erhalten blieben. Diese dienten bei erneutem Abkühlen (über 0°C (273 K) bleibend) als Kristallisationskeime für Gashydratwachstum. Das Wachstum erfolgte über Nacht bei ca. 5°C (278 K) und 71 bar (7,1 MPa). Nach 17 Stunden wurden die entstandenen Kristalle durch Aufheizung wie-

der aufgelöst. Während der Versuchsdurchführung wurden Fotos und Ramanspektren von Strukturen, Kristallen, Gasphase und Flüssigkeit aufgenommen, um den Wachstumsverlauf zu dokumentieren.

6 Durchführung der rheologischen Messungen

6.1 Vorüberlegungen und Vorgehensweise

Seit 1950 in der API-Norm 13B [67] festgelegt wurde, wie eine Bohrspülung rheologisch zu charakterisieren ist, wurde keine nennenswerte Aktualisierung der in dieser Norm beschriebenen Methoden vorgenommen. Während in anderen Industriebereichen, in denen die Rheologie eine große Rolle spielt, eine rasante Entwicklung der Untersuchungsverfahren und Messgeräte stattgefunden hat, war dies in der Petroleumindustrie nicht der Fall. Zahlreiche Probleme, die im Zusammenhang mit den rheologischen Eigenschaften der Bohrspülung stehen und häufig auf Bohrungen auftreten, sind beispielsweise Barytsedimentation, Spülungsverlust, Differential Sticking, mangelhafter Bohrkleintransport oder zu schnelle/langsame Vergelung bei hoher/niedrigerer Temperatur [49]. Zudem ist die Zusammensetzung und damit das rheologische Verhalten der Bohrspülungen in den letzten Jahren immer komplexer geworden, weshalb die Messmethoden nach API keine vollständige Charakterisierung der Bohrspülung erlauben. All diese Probleme rechtfertigen eine tiefgründige Auseinandersetzung mit der rheologischen Charakterisierung von Bohrspülungen sowie eine Überarbeitung der rheologischen Messmethoden und Kennwerte. Tabelle B.1 in Anhang B zeigt eine Übersicht einiger in der Bohrtechnik relevanter Scherraten, denen die Bohrspülung ausgesetzt ist.

Das FANN-Viskosimeter ist nicht in der Lage Scherraten unter 5 1/s zu realisieren, wie in Kap. 4.1.4 erläutert wurde. Dieser Bereich der kleinen Scherraten (der sogenannte Low-shear-rate-viscosity-Bereich) wird jedoch als maßgeblich für die Verursachung von Barytsedimentation angesehen. Des Weiteren wird die Fließgrenze der Bohrspülung nur zeichnerisch bestimmt, indem die Fließkurve auf die Schubspannungsachse verlängert wird. Dabei ist jedoch der Maßstab der Achsen nicht vorgegeben, wodurch keine genaue Bestimmung möglich ist [48]. Die Gelstärkewerte werden subjektiv erfasst und sind dadurch nicht immer reproduzierbar, da der Moment des maximalen Zeigerausschlags nur sehr kurz ist (vgl. Kap. 4.2.5). Der Thixotropiewert kann negativ werden, wofür die API-Norm keine Erklärung hat. Dies kann geschehen, wenn der 10-Minuten-Wert der Gelstärkemessung kleiner ist als der 10-Sekunden-Wert, was z. B. geschieht, wenn die Struktur altert oder sedimentiert. Nicht zuletzt birgt die ungenaue oder nicht mögliche Temperierung am FANN-Viskosimeter eine Fehlerquelle, da die Viskosität stark von der Temperatur abhängig ist. Besonders bei der Erbohrung von Gashydratlagerstätten, die sich in wenig druckfesten Horizonten erstrecken, ist es wichtig, das Fließverhalten der Bohrspülung und die Geleigenschaften genau zu kennen, um Auswaschungen und Druckstöße zu vermeiden.

Im Rahmen der Arbeit soll eine moderne rheologische Charakterisierung von Bohrspülungen entwickelt werden, die einen Beitrag zu einer neuen Generation von Normen in der Petroleumindustrie leisten kann. Die Messprogramme haben zum Ziel, alle wichtigen aus der API-Norm bekannten Werte zu ermitteln und zusätzliche Informationen über das System Spülung im zerstörungsfreien Bereich zu erhalten, die mit Rotationsmessungen nicht zugänglich sind. Dabei sollten sie pragmatisch sein, sich an der allgemeinen Messpraxis anderer Industriezweige orientieren und die Anforderungen einer Qualitätskontrolle erfüllen. Es wurde angestrebt, dass die Messprogramme jeweils nicht länger als eine halbe Stunde dauern sollen. Die Messprogramme wurden so entwickelt, dass sie flexibel auf die Probe abstimmbare sind, ohne dass die Vergleichbarkeit verloren geht. Die vorgestellten Messprogramme wurden an wasser- und ölbasischen Spülungen getestet.

6.2 Verwendete Geräte und Bohrspülungen

Für die Messungen wurden neben den Bohrspülungen, die für die Untersuchung der Gas hydrate verwendet wurden (Drill-in Fluid (mit Feststoffen), Glycolspülung und Rheliant) zusätzlich eine 60 g/l Bentonitspülung und eine Ölspülung verwendet. Die Bentonitspülung repräsentiert ein sehr einfaches Spülungssystem, dessen rheologische Eigenschaften nur vom Bentonit herrühren und nicht mit Polymeren aufgewertet werden. Die Ölspülung ist ein Dreiphasensystem, das aus Öl, Wasser und Feststoff besteht und sich deutlich anders verhält als eine reine wasserbasierte Spülung (weitere Angaben dazu in Tab. B.2). Es wird davon ausgegangen, dass mit der getroffenen Auswahl an Bohrspülungen ein großer Bereich der in der Praxis eingesetzten Spülungssysteme repräsentiert wird. In den Tabellen im Anhang B ist das Alter der Proben, falls bekannt, bei der Messung mit angegeben. Es wurde mit dem Modular Compact Rheometer MCR 302 (Abb. 26 a) und dem Rotationsviskosimeter RheolabQC (Abb. 26 b) der Fa. Anton Paar Germany GmbH gearbeitet und das DIN-Messsystem CC27 (Zylindergeometrie) verwendet. Die Wahl fiel auf diese Geometrie, weil bei hohen Scherraten dünnflüssige Bohrspülungen, wie die Rheliant-Spülung, aus dem Messspalt von Plattensystemen ausgetrieben werden würden. Außerdem ist bei Plattenmesssystemen ein Trimmen⁹ erforderlich. Zylindermesssysteme haben nur eine Füllmarke.

6.3 Rotationsmessungen

Mit Rotationsmessungen soll die Fließkurve, ein äquivalenter Wert zum PV-Wert für die Charakterisierung des Solzustandes sowie die Charakterisierung des Strukturabbauverhalten

⁹Abstreifen überschüssigen Probenmaterials mit einem Spatel



(a) MCR 302



(b) RheolabQC

Abb. 26: Rheometer der Fa. Anton Paar Germany GmbH

durchgeführt werden. Allen Messprozeduren geht jeweils ein Abschnitt für Temperierung und Ruhephase voraus, um eine vergleichbare Vorbelastung der Probe zu garantieren. Die Aufnahme der Fließkurve sollte ähnlich der Durchführung am FANN-Viskosimeter wie in Kap. 4.2.1 beschrieben, erfolgen. Deshalb wurde ein Scherratenbereich von 0 bis 1022 1/s gewählt. Die Aufnahme der Fließkurve soll in etwa so lange dauern, wie die Aufnahme am FANN-Viskosimeter. Allerdings wird die Fließkurve nun von niedrigen zu hohen Scherraten gemessen werden, da dies prinzipiell einem Anpumpvorgang entspricht. An die Fließkurve schließt sich nach einer erneuten definierten Ruhezeit (Abschnitt 4 in Tab. 4) die Messung der konstanten Viskosität bei einer definiert hohen Scherrate von 1022 1/s an. Daraus wird die Viskosität des Solzustandes erhalten. Tabelle 4 zeigt die eingestellten Parameter für die Messung der Fließkurve und der konstanten Viskosität bei hoher Scherrate.

Um das Strukturabbauverhalten der Probe bei Scherung zu beurteilen, wurde eine Aufwärts- und eine Abwärtsfließkurve (Hysterese) gemessen, deren Messprogramm in Tab. B.3 gezeigt ist. Die Scherrate wurde erst erhöht, dann auf einem Niveau gehalten und wieder abgesenkt. Die Aufwärtskurve liegt bei scherverdünnenden Substanzen über der Abwärtskurve. Prinzipiell ist es denkbar, dass die Aufwärtskurve gleichzeitig als Fließkurve interpretiert wird. Der Messabschnitt für die konstante Viskosität könnte sich prinzipiell unmittelbar an die Aufwärtskurve anschließen.

Tab. 4: Messprogramm für Fließkurve und konstante Viskosität mit dem RheolabQC

Abschnitt	1	2	3	4	5
Bemerkung Größe	Temperierung	Ruhezeit	Fließkurve	Ruhezeit	Konst. Visk.
$\dot{\gamma}$ in 1/s	100	0	0...1022	0	1022
Messpunktdauer in s	5	5	1,2	5	6
Messpunktanzahl	60	24	100	24	600
Abschnittszeit in s	300	120	120	120	3600
Temperatur in °C	20 oder 5 (293 oder 278 K)				

Für die Ölspülung ist $\dot{\gamma} = 0$ 1/s im ersten Abschnitt.

6.4 Oszillationsmessungen

Um die Struktur (Gelcharakter) der Bohrspülung in Ruhe zu untersuchen, wurde ein Amplituden-Sweep durchgeführt, dessen Messprogramm Tab. 5 zeigt. Dabei sollte die Struktur vollständig aufgebaut sein. Um dies zu gewährleisten, wurde nach der Temperierung eine Ruhezeit von 30 min eingehalten (ermittelt in Vorversuchen, Trocknung der Probe muss vermieden werden), bevor die Messung durchgeführt wurde. Es wurde eine Messfrequenz von 10 rad/s (1,59 Hz) und eine Messwertaufnahme von 9 Punkten pro Deformationsdekade gewählt. Die gewählte Messfrequenz erlaubt Messzeiten im Minutenbereich und wird oft in Leitfäden für rheologische Messungen empfohlen. Da die G-Moduln frequenzabhängig sind, wurde eine moderate Frequenz gewählt.

Tab. 5: Messprogramm für Amplituden-Test mit MCR 302

Abschnitt	1	2	3
Bemerkung Größe	Temperierung	Ruhezeit	Amplituden-Test
$\dot{\gamma}$ in 1/s	100	0	
γ in %			0,01...1000
Messpunktdauer in s	5	10	ohne Zeitvorgabe
Frequenz in rad/s			10
Messpunktanzahl	24	180	9 Pkt./dec
Abschnittszeit in s	120	1800	
Temperatur in °C	20 oder 5 (293 oder 278 K)		

Für die Ölspülung ist $\dot{\gamma} = 0$ 1/s im ersten Abschnitt.

Um das Strukturaufbauverhalten der Probe in Ruhe zu beurteilen, wurde ein 3-Intervall-Thixotropie-Test (3ITT, auch Sprungtest genannt) durchgeführt. Das dafür entworfene Messprogramm zeigt Tab. B.4. Nach der Temperierung und anschließender Ruhezeit, wurde der Referenzwert für die G-Moduln bei vollständig aufgebauter Struktur ermittelt (γ ist im LVE-

Bereich). Anschließend erfolgt eine kurze heftige Zerstörung der Struktur durch eine hohe Scherrate. Im letzten Abschnitt erfolgte mit einer Oszillation die Beobachtung des Strukturwiederaufbaus (γ ist im LVE-Bereich), wobei sich die G-Moduln langsam auf ihren ursprünglichen Wert erhöhen.

7 Auswertung der Gashydrat-Versuche

7.1 Versuchsblock 1: Gleichgewichtspunkte

Im Folgenden werden an den Messkurven ausgewertet (vgl. Abb. 21):

- der Gleichgewichtspunkt B
- der Bildungsbeginn der Gashydrate C
- die Fläche der Hysterese (F_{GH}), welche ein Maß für die Menge eingebauten Gases ist [89]
- die Verfestigungs- und Auflösungszeitpunkte aus den Signalen des Hallsensors, sofern diese nicht mit den p-T- Messwerten korrelieren oder es Auffälligkeiten gibt.

Für die Auftragung der Messergebnisse in ein Diagramm wird der Faktor $p/(T \cdot z)$ für jedes Wertepaar des Versuches ermittelt und über der Temperatur aufgetragen. Die Berücksichtigung des z-Faktors ($z = f(T,p)$) nach SOAVE-REDLICH-KWONG [93, S. 1098f] (weitere Informationen siehe Anhang A) ermöglicht die Elimination der Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur. Alle Abweichungen der Messkurve von der Horizontalen zeigen somit stattfindende chemische oder physikalische Prozesse an. Diese Auftragung erleichtert die Auswertung gegenüber einer Messwertdarstellung in einem p-T-Diagramm und wird in den nachfolgenden Abbildungen genutzt. Die Gestalt der aufgetragenen Kurven ist dabei denen von Abb. 21 sehr ähnlich. Die Punkte B und C werden aus dem $p/(T \cdot z)$ -T-Diagramm abgelesen (vgl. dazu Kap. 7.7). Dabei wird als Gleichgewichtspunkt B der Punkt angesehen, an dem sich der letzte Gashydratkristall aufgelöst hat. Das Druckminimum D wurde durch ein Programm erkannt und ausgegeben. Die Fläche der Hysterese wurde zwischen den Grenzen der ermittelten Gleichgewichtstemperatur T_B und der kleinsten gemessenen Temperatur T_{min} des jeweiligen Versuches bestimmt. Dazu wird jeder Temperaturschritt mit dem jeweiligen $p/(T \cdot z)$ -Wert multipliziert. Diese Faktoren werden jeweils für die Abkühlkurve und Aufheizkurve aufsummiert. Durch Subtraktion der Summe(Aufheizkurve) (Aufheiz) von der Summe(Abkühlkurve) (Abkühl) wird der Wert für die Fläche F_{GH} erhalten. Gleichung 17 verdeutlicht diese Rechenschritte, die in Excel erfolgten.

$$F_{GH} = \sum_{T_B}^{T_{min}} \Delta T_{Abkühl} \cdot p/(T \cdot z)_{Abkühl} - \sum_{T_{min}}^{T_B} \Delta T_{Aufheiz} \cdot p/(T \cdot z)_{Aufheiz} \quad (17)$$

Punkt A wird nicht ausgewertet. Die jeweiligen Versuche erhalten die in Kap. 5.3 eingeführten Kurzbezeichnungen in Diagrammen und Tabellen. Zu allen ausgewerteten Temperatur- und Druckwerten befinden sich in Tab. A.3 und A.4 die zugehörigen SI-Einheiten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden diese hier im Text nicht notiert.

Reines Wasser und Salzlösung In Abb. 27 sind die Versuche mit deion. Wasser (DWA1, DWA2, DWA3), künstlichem Meerwasser (SWA) und NaCl-Lösung (NaCl) dargestellt sowie die Gleichgewichtskurven (Binodalen) von SLOAN [13, Programm CSMHYD] in dem hier betrachteten Temperaturbereich für Methanhydrat aus reinem Wasser und Methanhydrat aus 3,5 %iger NaCl-Lösung. Die gemessenen Gleichgewichtswerte B für reines Wasser und die Salzlösungen liegen 1,1 bzw. 1,6 K über den berechneten Werten nach SLOAN und zeigen somit eine gute Übereinstimmung mit der Literatur. Die Abweichung ist darauf zurück zu führen, dass keine unendlich kleine Aufheizrate realisiert werden kann, womit der thermodynamische Gleichgewichtspunkt „überfahren“ wird. Weiter mögliche Gründe finden sich in der Fehlerbetrachtung.

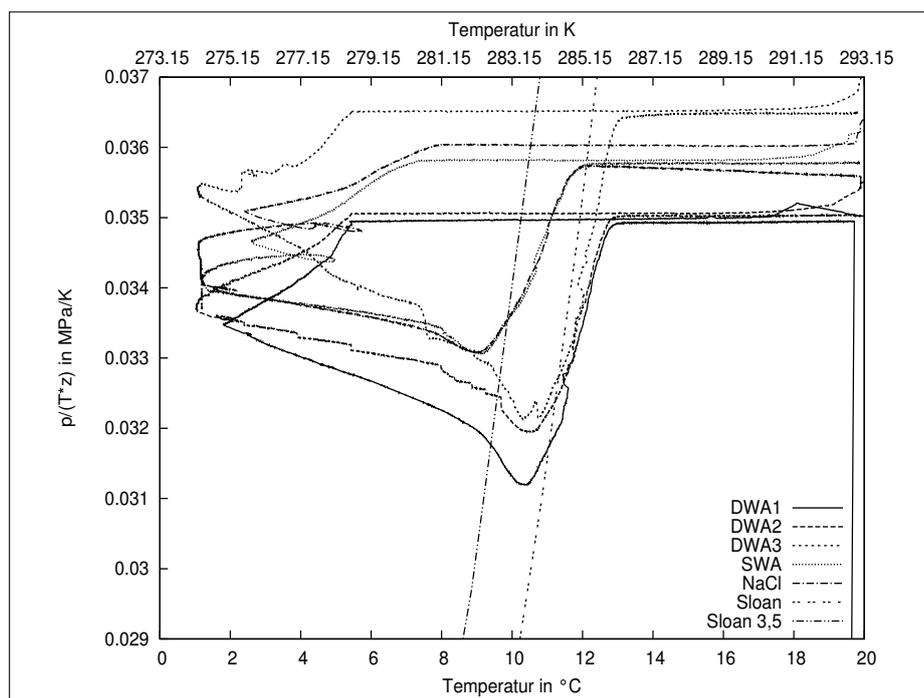


Abb. 27: Referenzversuche aus Versuchsblock 1 mit reinem Wasser, Salzwasser und 3,5 %iger NaCl-Lösung

Bei Betrachtung der Gashydratbildung bei Abkühlung (Punkt C) wird der Gleichgewichtspunkt unterschritten. Die drei durchgeführten Versuche mit reinem Wasser (DWA1, DWA2 und DWA3) bilden Methanhydrate bei 5,5 °C und 81,1 bar, bei 5,5 °C und 81,3 bar bzw. bei 5,4 °C und 84,3 bar. Im Salzwasser geschieht das schon bei 7,4 °C (83,8 bar) für SWA und

bei 7,9 °C (84,5 bar) für die NaCl-Lösung, was darauf schließen lässt, dass der metastabile Bereich der Gashydrate in salzhaltigem Wasser kleiner ist. Die Versuche mit Meerwasser und NaCl-Lösung, welche dieselbe Salzmasse beinhalten, weichen in ihren Gleichgewichtswerten nur 0,1 K (und 0,1 bar) voneinander ab. Die etwas höhere Gleichgewichtstemperatur für den Versuch mit Meerwasser rührt daher, dass dieses neben NaCl noch Salze mit höheren Molmassen enthält und somit die Gesamtteilchenzahl geringer ist als die der reinen NaCl-Lösung. Die Fläche der p-T-Schleifen von reinem Wasser ($F_{GH}^{DWA} = 0,23$ bar (gemittelt)) und den Salzlösungen ($F_{GH}^{SWA, NaCl} = 0,18$ bar (gemittelt)) sind ähnlich groß, d. h. die eingebaute Gasmenge im gebildeten Hydrat unterscheidet sich kaum.

Bohrspülungen Abbildung 28 zeigt die Versuchsergebnisse der Versuche mit Bohrspülung. Der Gleichgewichtspunkt B der Glycolspülung (GLY) liegt etwa 2 K unter dem von reinem Wasser und etwa 1 K unter dem von 3,5 %iger NaCl-Lösung, womit sie kaum eine thermodynamische inhibierende Wirkung hat.

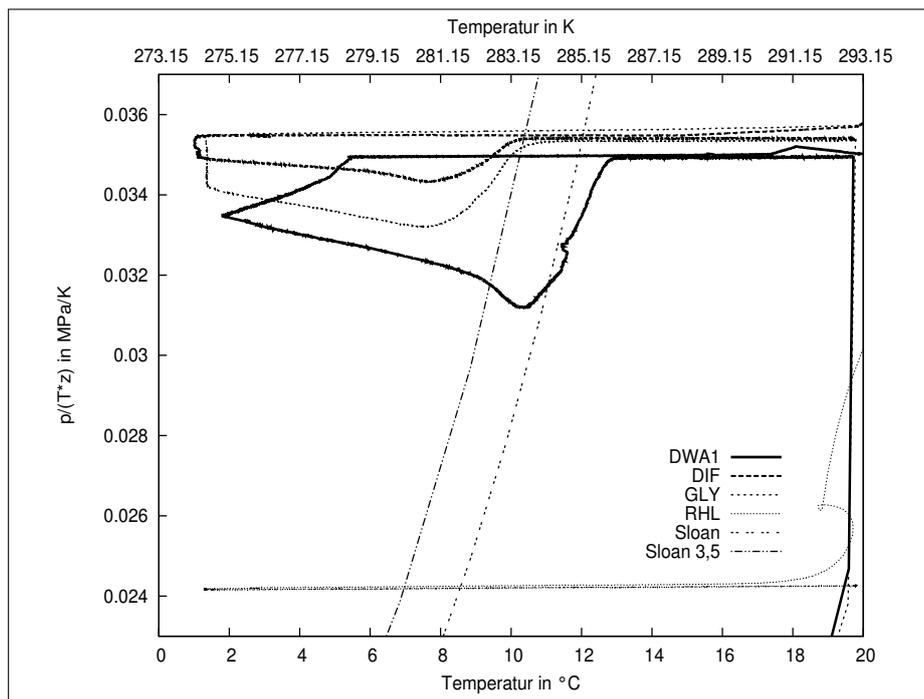


Abb. 28: Versuche mit Bohrspülungen

Der Gleichgewichtspunkt des Drill-in Fluides (DIF) liegt noch ein halbes Grad tiefer, womit eine geringe inhibierende Wirkung vorliegt. In der synthetischen Bohrspülung Rheliant (RHL) bildeten sich keine Gashydrate, obwohl sie 23 % Wasser enthielt. Somit ist zu vermuten, dass sich erst die lipophile Phase mit Methan sättigen musste, bevor sich aufgrund des Verteilungsgleichgewichts die von der Gasphase isolierten Wassertröpfchen soweit mit

Methan anreichern, dass dort eine Bildung von Gashydraten möglich wird. Die Versuchszeit reichte demnach hier nicht aus, um diesen Zustand zu erreichen. Der Druckabfall durch physikalische Lösung des Methans ist signifikant höher als bei den wässrigen Systemen, wie auch deutlich an der Lage der Messkurve zu sehen ist.

Die Bildung der Gashydrate (entspricht Punkt C) im Drill-in Fluid und in der Glycolspülung setzt jeweils erst in der Halteperiode bei ca. 1,2 bzw. 1,3 °C (81,1 bar bzw. 81,2 bar) ein, sobald diese Temperatur erreicht wird (auch durch das Hallsensorsignal bestätigt). Daraus lässt sich schließen, dass bei beiden Spülungen die Gashydratbildung erst bei tieferen Temperaturen einsetzt als bei reinem Wasser und Salzwasser (thermodynamischer Effekt).

Die Fläche der p-T-Schleife der Glycolspülung ($F_{GH}^{GLY} = 0,17$ bar) ist etwas kleiner als die der Salzlösungen. Die des Drill-in Fluides ($F_{GH}^{DIF} = 0,07$ bar) ist wesentlich kleiner als die der Glycolspülung, woraus geschlossen werden kann, dass hier weniger Gashydrat gebildet wurde. Die Ursache dafür könnte sein, dass die in der Bohrspülung enthaltenen Polymere Wassermoleküle in ihren Hydrathüllen binden (vgl. LAI [38]).

Kinetische Inhibitoren Unter Zugabe von Clariant 9826 (CLA) im Konzentrationsbereich von 1 bis 10 g/l konnte eine Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur zu höheren Temperaturen von 3,1 °C (für CLA 1 bei 87,4 bar) bis 3,8 °C (für CLA 10 bei 82,8 bar) in Vergleich zu Methanhydraten aus reinem Wasser beobachtet werden. Der Versuch mit der höchsten getesteten Konzentration von 10 g/l Clariant zeigte einen Gleichgewichtspunkt von 16,6 °C; 82,8 bar. Da Clariant 9826 ein kinetischer Inhibitor ist, tritt der Gashydratbildungsbeginn etwas später als beim reinen Wasser ein. Die Magnetschaukel ist bei keinem Versuch vollständig festgefroren. Die Fläche der p-T-Schleife ist ähnlich groß, wie die für Methanhydrat aus reinem Wasser ($0,21 \text{ bar} < F_{GH}^{CLA} < 0,25$ bar), was bedeutet, dass nach Beginn der Gashydratbildung das Wachstum wie in reinem Wasser abläuft. Abbildung 29 zeigt die Messkurven der Versuche mit Zusatz von Clariant 9826 im Vergleich zu einem Versuch mit reinem Wasser (DWA1).

Das Produkt Baker Petrolite 85597 (BPL) (Abb. A.1) zeigt die zweithöchsten Gleichgewichtswerte im Vergleich zu den anderen fünf getesteten Inhibitoren bei 5 und 10 g/l. Sie liegen bei 15,8 °C und 86,5 bar bzw. 15,5 °C und 83,9 bar. Die Gashydratbildung erfolgt später als bei reinem Wasser, aber eher als bei Clariant 9826. Die Magnetschaukel wird eingefroren. Somit inhibiert Baker Petrolite 85597 nicht so gut wie Clariant 9826. Die Flächen der p-T-Schleifen ($0,25 \text{ bar} < F_{GH}^{BPL} < 0,38$ bar) sind annähernd gleich, wie die mit reinem Wasser.

HEC und PEG (Abb. A.2 und A.3) zeigen keine signifikante Erhöhung des Gleichgewichtspunktes. Sie verzögern auch nicht die Bildung, sondern beschleunigen sie sogar. Die durch-

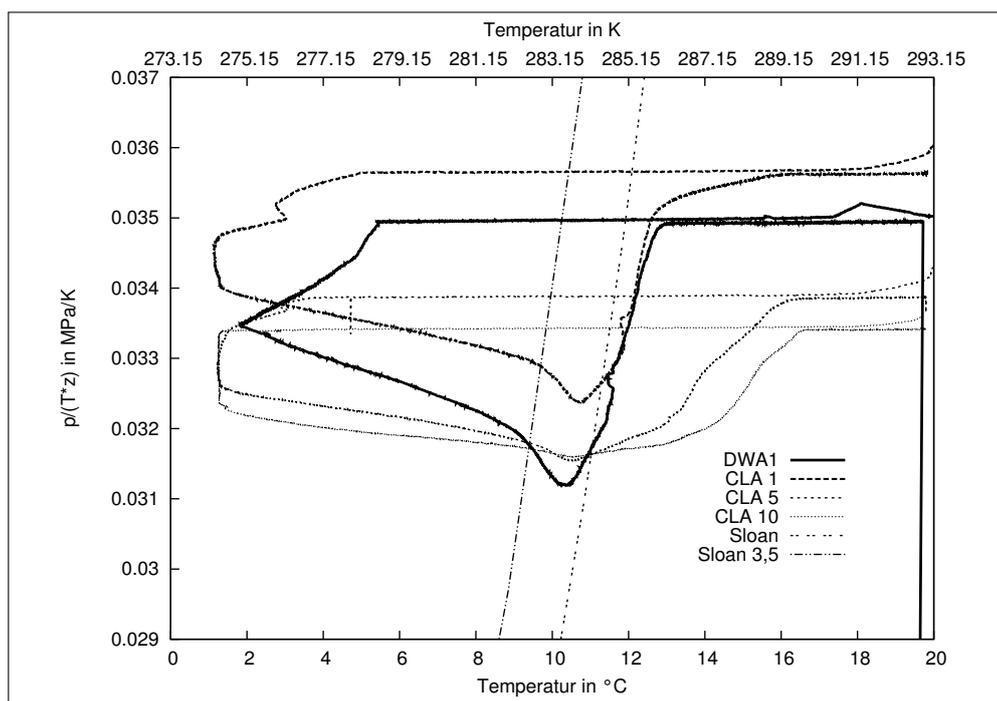


Abb. 29: Messkurven der Versuche mit dem kinetischen Inhibitor Clariant 9826 in deion. Wasser

schnittliche Fläche der p-T-Schleife für die Versuche mit HEC ist genauso groß wie die für reines Wasser. Die durchschnittliche Fläche der p-T-Schleife für die Versuche mit PEG sind um etwa 50 % größer als die mit reinem Wasser. Dies steht den Aussagen von Kap. 3.5 entgegen.

PVP zeigt zwar fast die gleichen Gleichgewichtspunkte wie Methanhydrat aus reinem Wasser und vergleichbar große Flächen der p-T-Schleife ($0,34 \text{ bar} < F_{\text{GH}}^{\text{PVP}} < 0,41 \text{ bar}$), kann aber am längsten die Bildung von Gashydraten verzögern (Abb. A.4). Außer bei dem Versuch mit einer Konzentration von 2,5 g/l PVP froh die Magnetschaukel nicht fest. Somit ist es der beste kinetische Inhibitor der hier getestet, wie auch die Ausführungen in Kap 3.5 erwarten ließen.

SDS wurde nur in einer Konzentration untersucht. Auffällig ist die große Fläche der p-T-Schleife ($F_{\text{GH}}^{\text{SDS}} = 1,14 \text{ bar}$) und der starke Druckabfall während der Gashydratbildung, wie in Abb. A.5 deutlich zu sehen ist. Zwar wird der Gleichgewichtspunkt deutlich zu höheren Temperaturen verschoben ($16,1^\circ\text{C}$, $84,8 \text{ bar}$), jedoch wird auch die Hydratbildung gefördert. Somit kann SDS eher den Promotoren zugeordnet werden. Es ist zu vermuten, dass der Wirkmechanismus anders funktioniert als bei Inhibitoren, was aber auf diesem Wege nicht aufgeklärt werden kann. Denkbar wäre hierbei die Adsorption von SDS an der Gashydratkristalloberfläche mit der hydrophilen Kopfgruppe durch Wasserstoffbrückenbindungen. Der hydrophobe aliphatische Rest ragt in die flüssige Wasserphase. Ebenfalls hydrophobe Methanmoleküle könnten so in Wechselwirkung mit der Alkankette treten und werden so in die räumliche Nähe der Gashydratkäfige gebracht und dort gehalten. Auf diese Weise könnte

der Einbau von Methanmolekülen kinetisch beschleunigt ablaufen, wobei SDS als Vermittler zwischen der flüssigen und der festen Phase dient. Auch eine signifikante Erhöhung der Gaslöslichkeit in Wasser ist denkbar. Aufgrund extremer Schaumbildung und seiner Gesundheitsschädlichkeit wird SDS nicht weiter untersucht.

Da Clariant 9826 und PVP hinsichtlich der Erhöhung des Gleichgewichtspunktes und Bildungsverzögerung die besten Ergebnisse lieferten, wurden zwei Mischungen mit 5 g/l Clariant 9826 und 2,5 g/l PVP sowie 10 g/l Clariant 9826 und 5 g/l PVP untersucht. Es zeigte sich, dass die inhibierende Wirkung von PVP und die stabilisierende von Clariant 9826 miteinander kombinierbar sind, wie Abb. A.6 zeigt. Die Gleichgewichtswerte liegen bei 17,3 °C und 79,1 bar sowie 16,3 °C und 85,5 bar. Bei beiden Lösungen friert die Magnetschaukel nicht fest und bei der hohen Konzentration beider Substanzen wird so wenig Gashydrat gebildet, dass die Lösung die ganze Versuchszeit über klar bleibt ($F_{GH}^{CLA 5 PVP 2,5} = 0,03 \text{ bar}$).

Alle Ergebnisse dieses Versuchsblocks sind in Tab. A.3 zusammengefasst. Abbildung A.7 zeigt die Werte des Bildungsbeginns C übersichtlich. Dabei sind alle Versuche, bei denen der Inhibitor PVP enthalten und soweit Punkt C aus den Messkurven ermittelbar war, unter „PVP“ in der Legende zusammengefasst sind.

Bei allen Versuchen, bei denen Gashydrat gebildet wurde, ist ein Druckminimum D während der Aufheizphase detektiert worden. Das bedeutet, dass eine zweite Hydratbildungsphase vorlag. Auch MAKOGON et al. [94] hatte bei seinen Versuchen eine sekundäre Hydratbildung, allerdings unter statischen Bedingungen, beobachtet. Unter dynamischen Bedingungen (also bei Rühren oder Schütteln der flüssigen Phase) trat dies bei Gashydraten aus nur einer Gasmolekülsorte nicht auf. Die bei MAKOGON gegebene Erklärung, dass es eine grundsätzlich unterschiedliche Kinetik zwischen statischen und dynamischen Hydratbildungsbedingungen gibt, kann nicht zutreffend sein, da sonst bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen kein Minimum hätte auftreten dürfen. Eine plausible Erklärung dafür kann jedoch nicht gegeben werden.

7.2 Versuchsblock 2: Gleichgewichtspunkte bei Injektion

Im Versuchsblock 2 sollte aufgeklärt werden, ob die Bohrspülungen (Drill-in Fluid, Glycolspülung) und der beste stabilisierende Inhibitor (Clariant 9826) sowie PVP auch stabilisierend auf die Gashydrate wirken, wenn diese nicht aus der Inhibitorlösung selbst hergestellt wurden. Das gewährleistet, dass der Inhibitor bzw. die Bohrspülung die Bildung der Gashydrate nicht beeinflusst. Die in diesem Versuchsblock ermittelten Gleichgewichtswerte der Methanhydrate sind in Tab. A.4 aufgelistet und zeigen keine signifikante Änderung gegenüber Versuchsblock 1. Somit verzögern die kinetischen Inhibitoren den Zerfall in glei-

chem Maße, wenn sie bereits bestehende Gashydrate benetzen ebenso, als wenn sie schon in der Bildungslösung vorhanden waren. Das weist darauf hin, dass diese Inhibitoren nicht in die Käfige der Gashydrate eingebaut werden, sondern vermutlich nur an der Oberfläche der Hydratkristalle wirksam sind. Überdies scheint die Verdünnung durch bereits frei gesetztes Wasser durch die einsetzende Dissoziation (auch kurz vor Erreichen des Gleichgewichtspunktes) kaum Einfluss auf den Gleichgewichtswert zu haben. Eine besonders gute stabilisierende Wirkung hatte eine Mischung aus Clariant (10 g/l) und PVP (5 g/l). Der Gleichgewichtspunkt lag hier bei 17,8°C und 88,7 bar. Der Gleichgewichtspunkt der Lösung aus dem vorangegangenen Versuchsblock lag bei 16,3°C und 85,5 bar. Die Abb. 30 sowie die Abb. A.8 und A.9 zeigen jeweils eine gemeinsame Darstellung der Versuche des ersten und zweiten Versuchsblocks für Clariant und PVP sowie des Gemisches. Dabei ist für Versuchsblock 2 nur der Kurvenbereich um den Gleichgewichtswert B dargestellt, da durch die Injektion ein Sprung in der Messkurve zu sehen wäre.

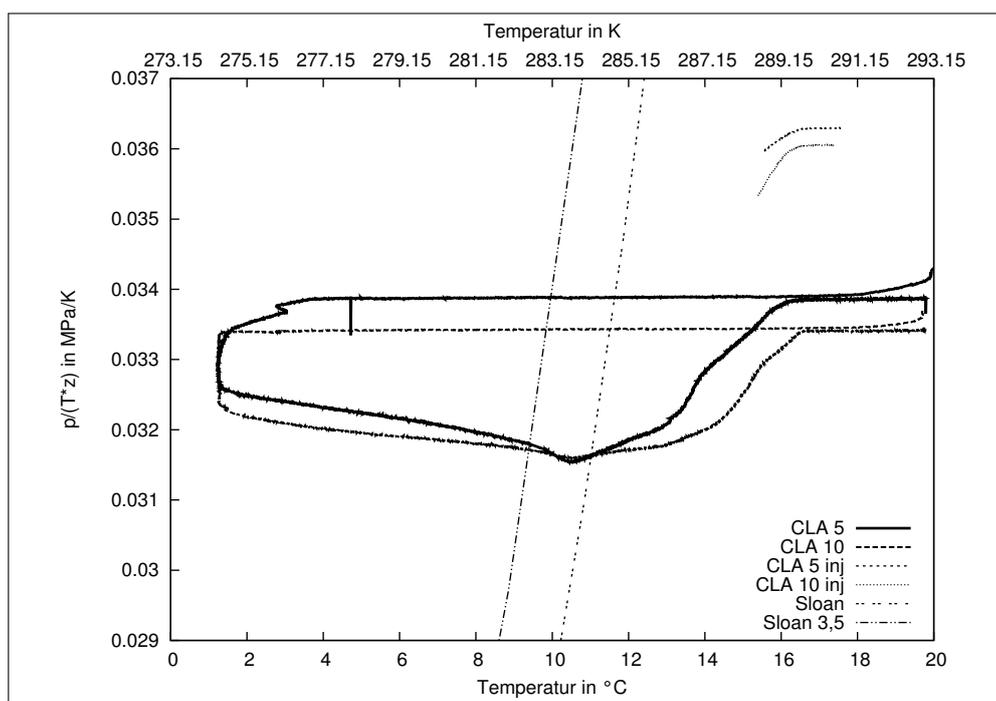


Abb. 30: Messkurven der Versuche mit dem kinetischen Inhibitor Clariant 9826 in deion. Wasser im Vergleich mit dem Kurvenbereich des Gleichgewichtspunktes bei Injektion der Inhibitorlösung zu bereits bestehenden Gashydraten

In Abb. 31 sind die ermittelten Gleichgewichtswerte B für die Versuchsblöcke 1 und 2 noch einmal zusammengefasst dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Versuche, bei denen der Inhibitor Clariant anwesend war (alle mit CLA in der Legende zusammengefasst, Plus-Symbol), Gleichgewichtspunkte haben, die deutlich zu höheren Temperaturen verschoben und damit länger stabil sind als die anderen Versuche. Auch die deutliche stabilisierende Wirkung von SDS ist zu erkennen.

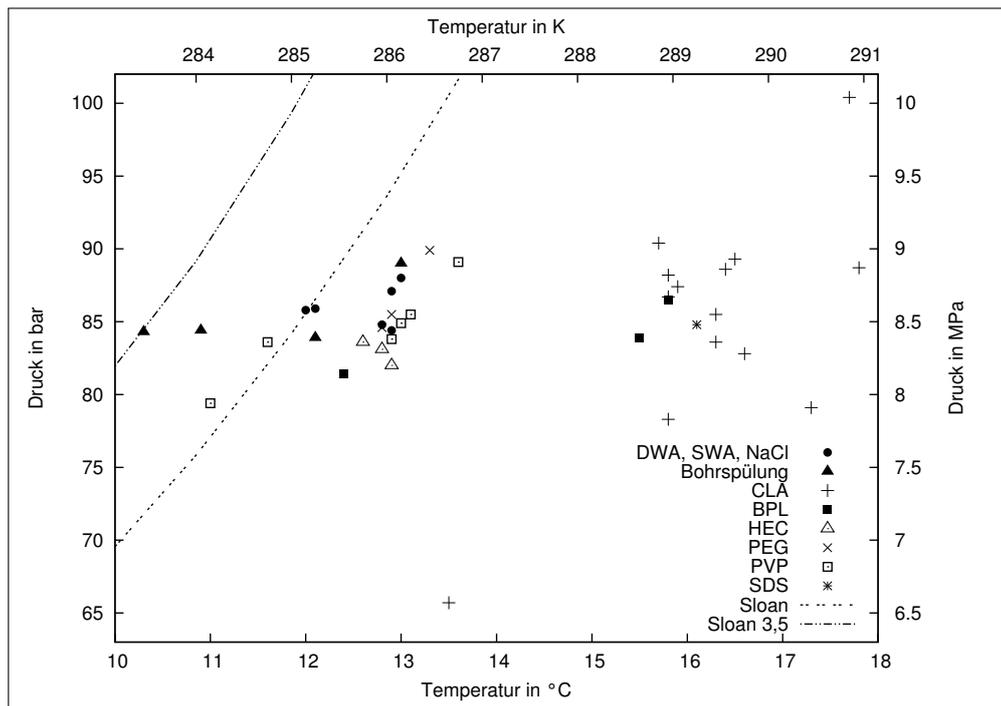


Abb. 31: Übersicht zum direkten Vergleich der Gleichgewichtspunkte der Versuchsblöcke 1 und 2. Alle Versuche, bei denen Clariant 9826 anwesend war, sind mit „CLA“ in der Legende zusammengefasst

7.3 Versuchsblock 3: Gleichgewichtspunkte bei Druckabsenkung

Im Versuchsblock 3 sollte untersucht werden, ob eine Stabilisierung durch Inhibitoren oder Promotoren auch bei Druckabsenkung möglich ist. Als Referenz wurde je ein Versuch mit Methanhydraten aus deionisiertem Wasser und 3,5 %iger NaCl-Lösung durchgeführt. Bei der Auswertung der Versuche wird der Volumenstrom über der Zeit aufgetragen wie in Abb. 32 zu sehen. Dabei wird als Startzeitpunkt $t = 0$ min der Zeitpunkt des maximalen Volumenstroms unmittelbar nach der Ventilöffnung des Druckminderers gesetzt. Sobald das Ventil öffnet, strömt zuerst freies Gas aus dem Volumen der Zelle und des Grobwasserabscheiders aus. Dabei detektiert der Volumenstrommesser eine hohe Durchflussrate und gibt eine Rückmeldung an den Druckminderer. Dieser lässt das Ventil daraufhin wieder etwas schließen, damit der Volumenstrom über die gesamte Zeitspanne der Druckabsenkung konstant gehalten wird. Da diese Rückkopplung und Steuerung jedoch eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt und die Aufzeichnung der Daten nur einmal pro Sekunde erfolgt, ist in den ersten Sekunden nach der Ventilöffnung ein relativ hoher Volumenstrom detektierbar. Obwohl durch die Regelung der Volumenstrom des ausströmenden Methans konstant gehalten werden sollte, nimmt dieser mit abnehmendem Druck in der Zelle ebenfalls ab, da Methan ein stark reales Gasverhalten zeigt. Dies ist an der Kurve eines Blindversuches ‚ohne GH mit CH₄‘ in Abb. 32 zu sehen. Stickstoff verhält sich unter den verwendeten Drücken (siehe

Kurve ‚ohne GH mit N₂‘) vergleichsweise ideal. Befinden sich Methanhydrate in der Zelle, so beginnen diese bei Unterschreitung des Gleichgewichtsdruckes in Methan und Wasser zu dissoziieren. Da dabei Gas freigesetzt wird, was eben noch in einer festen Phase gebunden war, erhöht sich der Druck in der Gashydratzelle. Um den Druckabfall in der Zelle jedoch konstant zu halten, öffnet der Druckminderer das Ventil weiter, damit das „überschüssige“ Gas ausströmen kann. Der erhöhte Gasvolumenstrom wird vom Volumenstrommesser als Messwert aufgezeichnet. Ist die Gashydratzerersatzungsrate am höchsten, wird somit auch der höchste Volumenstrom (außer der nach anfänglicher Ventilöffnung) gemessen. Ist das Gashydrat vollständig dissoziiert, fällt der Volumenstrom wieder auf den des freien Gases, wie im Versuch ‚ohne GH mit CH₄‘ ab. In den letzten Minuten der Druckabsenkung ist eine Steuerung des Volumenstroms nicht mehr möglich, da das Ventil schon vollständig geöffnet ist. Je länger ein zugesetzter Inhibitor die Gashydrate stabil halten kann, umso später ist das Volumenstrommaximum detektierbar.

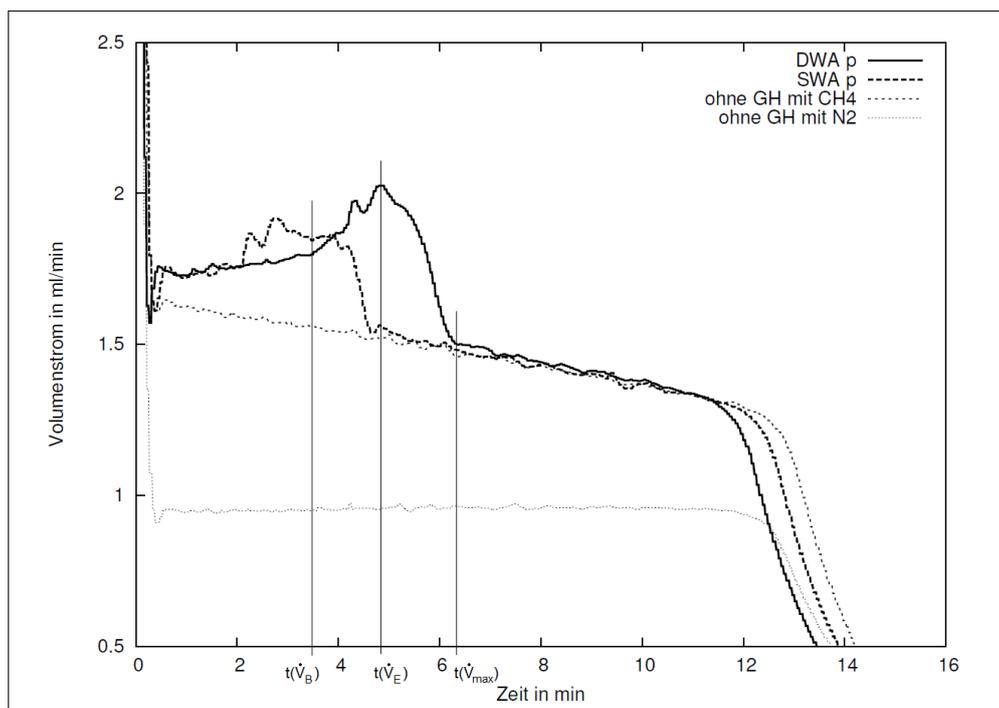


Abb. 32: Volumenstrom über die Zeit bei Dissoziation der Gashydrate durch sinkenden Druck. Die auszuwertenden Zeiten $t(\dot{V}_B)$, $t(\dot{V}_E)$ und $t(\dot{V}_{max})$ sind in das Diagramm zur Verdeutlichung eingetragen

Bei den Versuchen wird die Zeitspanne vom Öffnen des Ventils (bei $t = 0$ min) bis zum Erreichen des maximalen Volumenstroms (\dot{V}_{max}) durch Gashydratzerersatzung ausgewertet. Die Temperatur erreicht durch die endotherme Zerfallsreaktion und Expansion des Gases ein Minimum und kann ebenfalls als Indikator für die Zersetzung herangezogen werden, was jedoch nicht in Abb. 32 dargestellt ist. Da die Dissoziation nicht schlagartig stattfindet und sich kein Gleichgewicht bei dieser Druckabsenkungsrate einstellen kann, ist es nicht sinnvoll, einen Gleichgewichtswert für den jeweiligen Versuch anzugeben. Deshalb wird das

Zeitintervall betrachtet, in dem die Zersetzung stattfindet.

In Abb. 32 sind die Messkurven der Volumenströme über die Zeit nach dem Öffnen des Ventils für die beiden Referenzversuche mit reinem Wasser und künstlichem Meerwasser sowie jeweils einen Versuch ohne Gashydrat für Stickstoff und Methan dargestellt. Zur Verdeutlichung der Auswertung wurden für den Versuch mit reinem Wasser (DWA p) die ausgewerteten Zeiten, wie in Tab. A.5 notiert, in die Graphik eingezeichnet. Gashydrate aus reinem Wasser zerfielen 4,8 min und die aus künstlichem Meerwasser schon 2,7 min nach Ventilöffnung. Die Untersuchungen ergaben, dass der Inhibitor Clariant 9826 auch bei Druckabsenkung die Dissoziation der Gashydrate stark verzögert, da hierbei das Volumenstrommaximum deutlich später als bei den Referenzversuchen auftritt, wie in Abb. A.10 dargestellt ist. Mit einer Konzentration von 5 g/l und 10 g/l konnten Verzögerungen von 6,0 bzw. 7,5 min nach Ventilöffnung erreicht werden. Auch in Kombination mit PVP (CLA 10 PVP 5 p) wirkt Clariant deutlich stabilisierend auf Gashydrate (7,0 min), wie Abb. A.10 ebenfalls zeigt. Verglichen mit der Zerfallszeit der Gashydrate aus künstlichem Meerwasser war die Stabilisierungswirkung mit einer Konzentration von 10 g/l besonders deutlich (Abb. A.11). Hier erreichte der Volumenstrom erst nach 7,2 min sein Maximum. Die Inhibitoren Baker Petrolite und PVP konnten die Gashydrate nicht signifikant stabilisieren (Abb. A.12).

Die Versuche mit den Bohrspülungen waren nicht erfolgreich durchführbar. In Anwesenheit des Drill-in Fluides hatten sich die Gashydrate schon vor dem Erreichen der vorgesehenen Temperatur von 10°C (283 K) aufgelöst. Somit destabilisiert diese Bohrspülung die Gashydrate. Die Glycolspülung wurde beim Ausströmen des Gases bis in den Druckminderer mitgeschleppt, was diesen verstopfte und eine Regelung unmöglich machte. Da die Reinigung aller Teile und besonders die des Druckminderers sehr aufwendig ist und nicht garantiert werden kann, dass dieser dabei keinen Schaden nimmt, wurden die Versuche nicht wiederholt.

7.4 Versuchsblock 4: Gleichgewichtspunkt bei Druckabsenkung mit Injektion

Im Versuchsblock 4 erfolgte die Untersuchung des Dissoziationsverhaltens der Gashydrate durch Druckabsenkung nach Benetzung mit Inhibitoren. Die injizierten Lösungen werden bei Auflösung der Gashydrate durch das frei werdende Wasser verdünnt. Deshalb ist in Tab. A.6 die tatsächliche Konzentration des jeweiligen Inhibitors in der Zelle nach vollständiger Auflösung der Gashydrate angegeben. Dabei konnte der schon vormals erkannte Effekt beobachtet werden, wie Abb. 33 zeigt: Clariant 9826 wirkt verzögernd auf den Gashydraterfall. Der Versuch mit einer Konzentration von 23,4 g/l Clariant in der Ausgangs-

lösung (entspricht 10,4 g/l nach vollständiger Auflösung) und die daraufhin erreichte Zeit von 8,0 min bis zum Volumenstrommaximum deutet darauf hin, dass sich die stabilisierende Wirkung noch erhöhen lässt, wenn die Konzentration weiter gesteigert wird. Die Inhibitoren PVP und BPL zeigen keine Stabilisierungswirkung (Abb. A.13). Clariant wirkt auch im Drill-in Fluid deutlich stabilisierend, wie vormals in künstlichem Meerwasser (Abb. A.14). Dieser Aspekt wäre bei Einsatz in einer salzhaltigen Bohrspülung vorteilhaft, da der destabilisierenden Wirkung der Salze entgegen gewirkt werden kann.

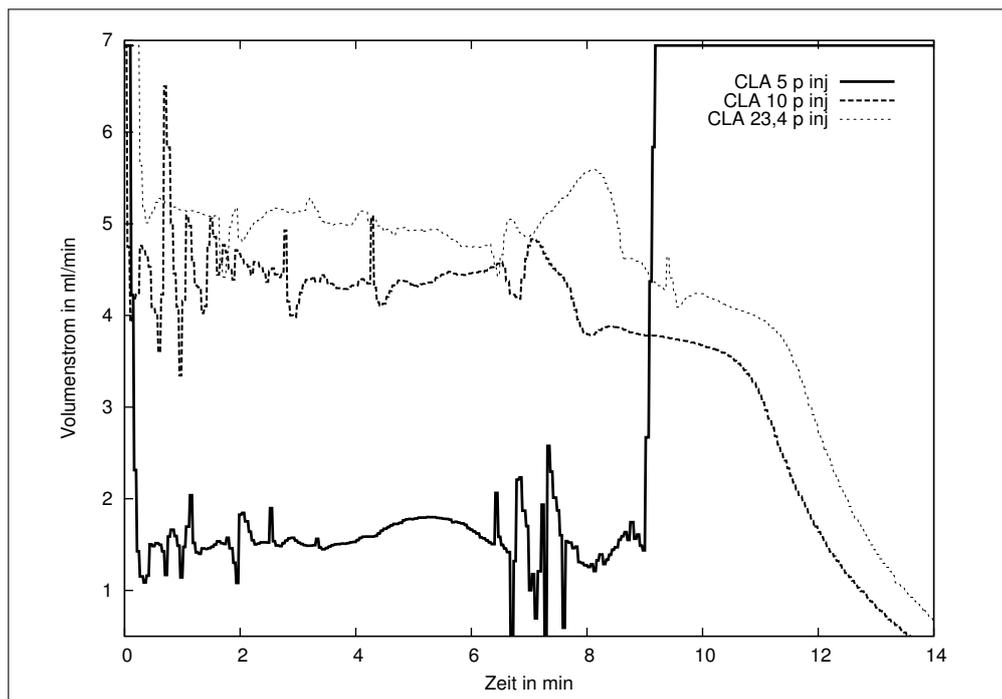


Abb. 33: Darstellung des Volumenstroms des ausströmenden Methans über die Zeit in VB 4. Stabilisierung der Gashydrate durch Clariant 9826 nach Injektion zu Gashydraten aus reinem Wasser; Bei dem Versuch mit 5 g/l gelangte Flüssigkeit bis in den Volumenstrommesser; bei den beiden anderen Versuchen wurde ein etwas erhöhter Anfangsdruck gewählt

Die Abb. 34 fasst die gemessenen Zeiten des Zersetzungsbeginns, -maximums und -endes der Versuche mit Druckabsenkung (VB 3 und 4) zusammen, wobei die Versuchsbezeichnung in der Legende mit der in Tab. A.5 und A.6 identisch ist. Deutlich zu sehen ist, dass der Inhibitor Clariant (Kreuzsymbole) Zerfallsbeginn und -ende verzögert. Die Gashydrate aus reinem Wasser, künstlichem Meerwasser und den Bohrspülungen zerfallen tendenziell vorher.

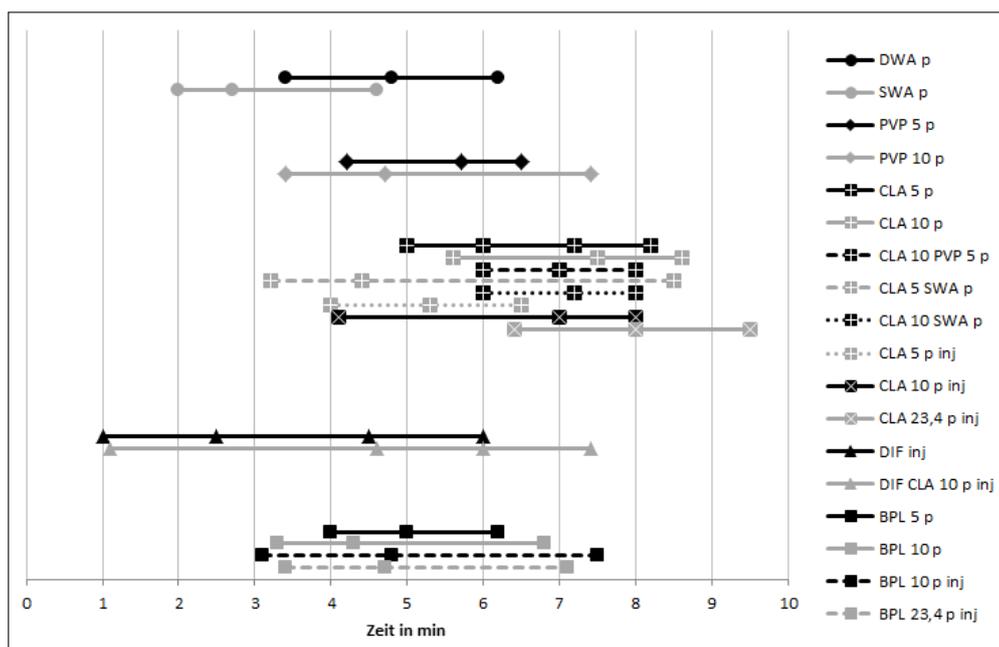


Abb. 34: Übersicht zum direkten Vergleich der Zerfallszeiten der Versuche aus VB 3 und 4

7.5 Dissoziationseenthalpiebestimmung

Um Hinweise auf den Wirkmechanismus des Inhibitors Clariant 9826 zu gewinnen, wurde die Dissoziationseenthalpie für Methanhydrat bei Anwesenheit des Inhibitors untersucht. Dazu ist es notwendig, einen Abschnitt der Gleichgewichtskurve (Binodale; vgl. Abb. 21) in einem $(\ln p)-1/T$ -Diagramm aufzutragen und ihren Anstieg zu bestimmen. Anschließend kann nach Gl. 1 aus Kap. 3.4 die Dissoziationseenthalpie berechnet werden.

Eine Gleichgewichtskurve wird durch eine Anpassungsgerade im $(\ln p)-1/T$ -Diagramm durch mehrere experimentell ermittelte Gleichgewichtspunkte B dargestellt. Für alle Gleichgewichtspunkte, die eine Gleichgewichtskurve bilden, muss die chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase und der Gasphase jeweils gleich sein. In Abb. 35 sind Gleichgewichtskurvenabschnitte vergleichend dargestellt.

Für die Darstellung der Kurve des Inhibitors Clariant 9826 wurden die Gleichgewichtswerte aus vier Versuchen herangezogen, bei denen die Konzentration des Inhibitors nach Beendigung des Versuches etwa 5 g/l (CLA \sim 5 g/l) betrug. Dies war der Fall beim Versuch CLA 5 zur Bestimmung des Gleichgewichtswertes aus Versuchsblock 1 sowie für die drei Versuche mit 10 g/l Clariant aus Versuchsblock 2 (CLA 10 inj, CLA 10 inj 68 und CLA 10 inj 80). Bei diesen Versuchen verringert sich die Konzentration des Inhibitors aufgrund des frei werdenden Wassers bei Dissoziation der Gashydrate auf etwa 5 g/l am Versuchsende. Mit dem Programm CSMHYD von SLOAN wurden für Methanhydrat aus reinem Wasser bzw. aus 3,5 %iger NaCl-Lösung jeweils sechs Gleichgewichtspunkte (im Temperaturbereich von

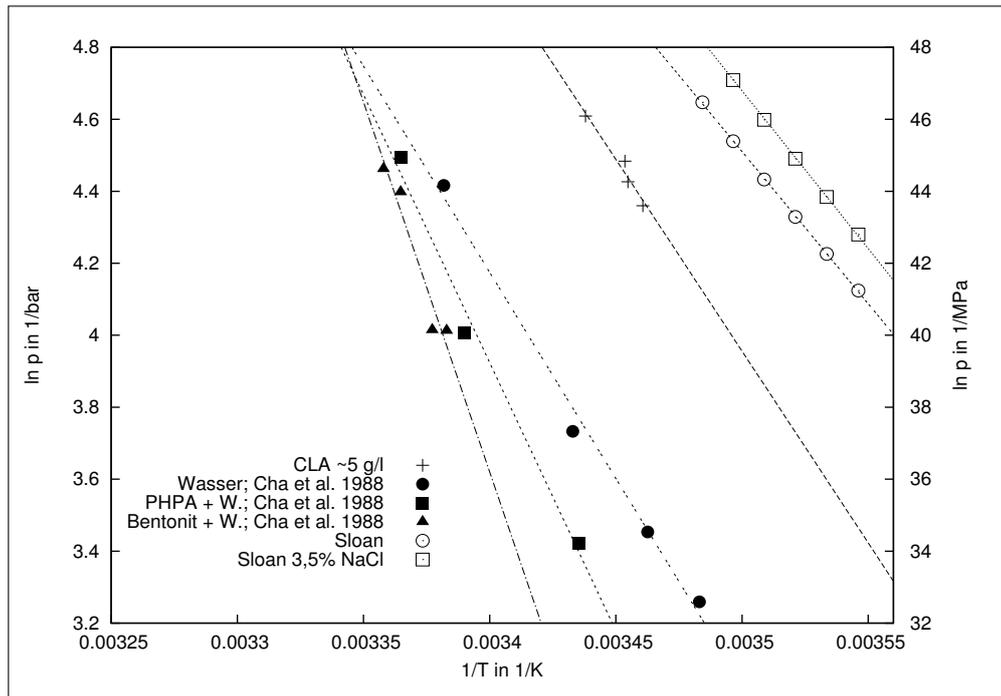


Abb. 35: $(\ln p)$ - $1/T$ -Diagramm zur Dissoziationsenthalpiebestimmung

8,85°C bis 13,85°C (282 bis 287 K)) unter Berücksichtigung des Mittelwertes des gemittelten Realgasfaktors (\bar{z}) errechnet und dargestellt. Der mittlere Realgasfaktor errechnet sich aus den einzelnen Realgasfaktoren eines jeden Gleichgewichtspunktes als arithmetischen Mittelwert der jeweiligen Versuchsreihe. Des Weiteren wurden Gleichgewichtspunkte von Experimenten von CHA [12] dargestellt. Dieser machte Versuche, die den Einfluss von Polymeren, wie PHPA (partiell hydrolysiertes Polyacrylat) sowie den von Bentonit in Wasser auf die Gleichgewichtskurve untersuchen.

Durch die Gleichgewichtspunkte der Versuchsreihen von CHA wurden ebenfalls Anpassungsgeraden gelegt. Es sei darauf hingewiesen, dass die in der Publikation gezeigten Enthalpien nicht berücksichtigt wurden, da CHA, entsprechend der Gleichung in der Publikation, den Realgasfaktor z nicht berücksichtigte. Stattdessen wurden in erster Näherung die Realgasfaktoren z für jeden Gleichgewichtspunkt für Methan einzeln bestimmt und anschließend für den jeweiligen Versuch gemittelt, um so die Dissoziationsenthalpie für jeden seiner Versuche zu bestimmen. Von allen Ausgleichsgeraden wurden die Anstiege und daraus, nach CLAUSIUS-CLAPEYRON, die Dissoziationsenthalpie berechnet. Tabelle 6 zeigt die Anstiege, die berechnete Dissoziationsenthalpie und den zur Berechnung nötigen mittleren Realgasfaktor \bar{z} für jede betrachtete Versuchsreihe.

Die Dissoziationsenthalpie der Methanhydrate bei Anwesenheit des kinetischen Inhibitors Clariant 9826 wurde zu 76,1 kJ/mol bestimmt. Dieser Wert liegt zwischen den Literaturwerten von CHA [12] und SLOAN [8, 13] und ist somit in guter Übereinstimmung mit den

Tab. 6: Dissoziationsenthalpien im Vergleich

Symbol von Abb. 35	Zusammensetzung	\bar{z}	Anstieg in 1/K	ΔH_d in kJ/mol
+	CLA 5	0,85875	-10657,6	76,1
•	Wasser [12]	0,92295	-11454,6	89,5
■	PHPA + Wasser [12]	0,90867	-14898,7	112,6
▲	Bentonit + Wasser [12]	0,89421	-20560,3	152,9
⊙	Sloan [13, Programm CSMHYD]	0,85662	-8462,9	60,3
□	Sloan 3,5 % NaCl [13, Programm CSMHYD] Sloan [13]	0,84001	-8775,0	61,3 54,2

Literaturwerten für Gashydrate der Struktur sI aus Wasser ohne weitere Zusätze. Die Lage der Gleichgewichtskurve erlaubt Aussagen zu Entropieeffekten im System. Die Kurve des Inhibitors liegt annähernd parallel zu denen von SLOAN, was bedeutet, dass die Dissoziationsenthalpie durch den Inhibitor nicht verändert wird. Er greift also anscheinend nicht in die Kristallstruktur ein, was auch die Ramanmessungen bestätigen (siehe Kap. 7.6). Die Kurve ist allerdings im Vergleich zu der von SLOAN mit 3,5 %iger NaCl-Lösung zu niedrigeren Drücken hin verschoben, was bedeutet, dass sie einen geringfügig stabilisierenden Effekt zeigt. Der Inhibitor wirkt somit ordnend auf die Flüssigphase. Dass diese Art von Effekt existiert, stellten auch CHA et al. [12] bei ihren Modellspülungen fest.

Die Ermittlung der Dissoziationsenthalpie nach CLAUSIUS-CLAPEYRON ist lediglich eine Abschätzung. Eine genaue Messung der Dissoziationsenthalpie ist nur kalorimetrisch möglich. Im Rahmen dieser Arbeit war dafür die Technik nicht zur Verfügung.

7.6 Auswertung der Ramanmessungen

Bei den mikroskopischen Beobachtungen konnte festgestellt werden, dass die ausgewählten Inhibitoren einen Einfluss auf den Kristallhabitus bei schnellem Wachstum haben. Es konnte orientiertes Wachstum in Form von Nadeln und langgestreckten Strukturen beobachtet werden, wie Abb. 36 zeigt. Diese Strukturen blieben jedoch nicht bei einer Wachstumszeit über mehrere Stunden erhalten. Hierbei entstanden relativ regelmäßige Polyeder, wie sie auch bei Methanhydrat aus reinem Wasser beobachtet werden (Abb. 37).

Das Intensitätsverhältnis von großen zu kleinen Käfigen erhöhte sich während des Wachstums von 0,67 auf 1,88, was zeigt, dass die großen Käfige zunehmend besetzt wurden. Die zunehmenden Peakhöhen zeigen eine vermehrte Gaseinlagerung während des Wachstums.

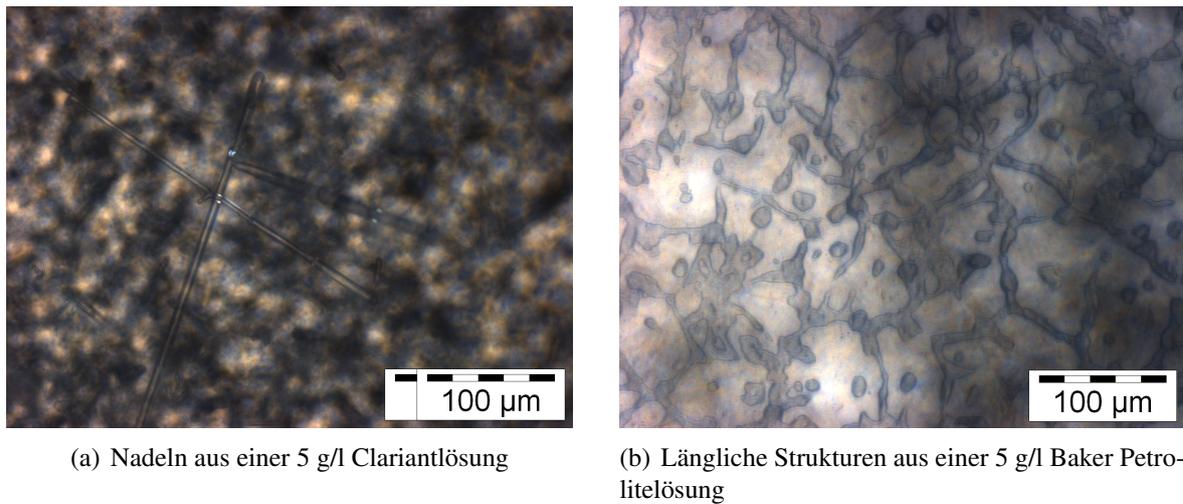


Abb. 36: Orientiertes Kristallwachstum bei schneller Abkühlung in Anwesenheit eines kinetischen Inhibitors

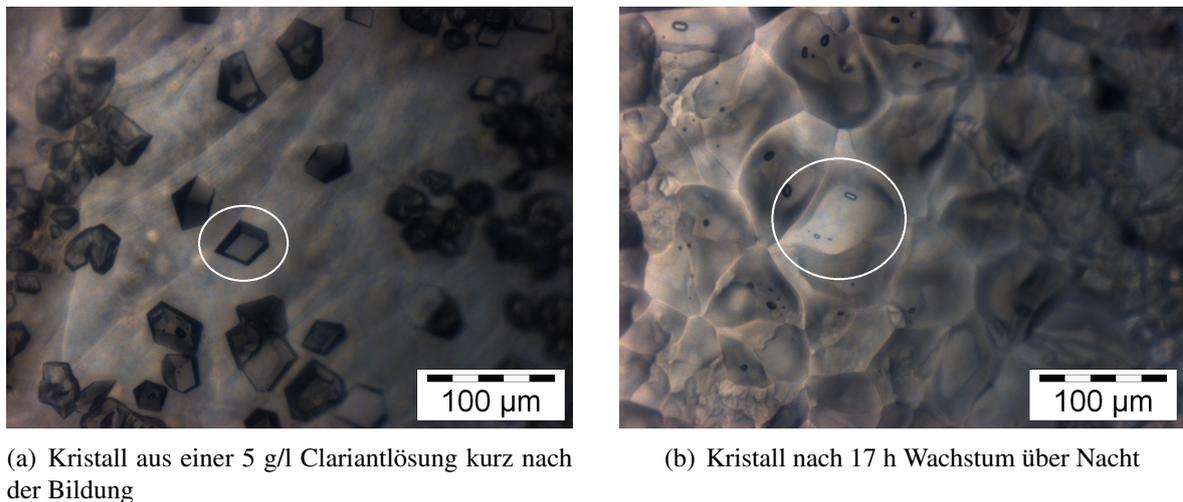


Abb. 37: Methanhydratkristall aus 5 g/l Clariantlösung nach 17 Stunden Wachstumszeit

Methanhydrate der Struktur I zeigen ein charakteristisches Bandenverhältnis des Methanmoleküls, welches in pentagonalen Dodekaedern (5^{12}) und Tetrakaidekaedern ($5^{12}6^2$) eingeschlossen ist. Anhand der Ramanspektren der entstehenden Hydratphase wurde ersichtlich, dass die resultierende Hydratstruktur der Struktur I entsprechen würde. Das bedeutet, dass die Inhibitoren keinen Einfluss auf die Kristallstruktur haben. Die Spektren zeigten darüber hinaus, dass in der Versuchszeit von ca. 17 Stunden die entstandene Hydratphase noch nicht das charakteristische Bandenverhältnis für die sI-Struktur zeigte, was an der relativen Höhe der Peaks erkennbar ist (Abb. 38). Somit ist davon auszugehen, dass auch in der Gashydratzelle kein gesättigtes Hydrat vorliegt, auch wenn der Kontakt zwischen Flüssig- und Gasphase durch das Schütteln besser ist als in der Druckzelle des Ramanspektrometers. Kristalle, die unmittelbaren Kontakt zu Methangas hatten, bauten mehr Gasmoleküle in die Struktur ein, als Kristalle, die Gasmangel aufgrund notwendiger Diffusion von Methangas

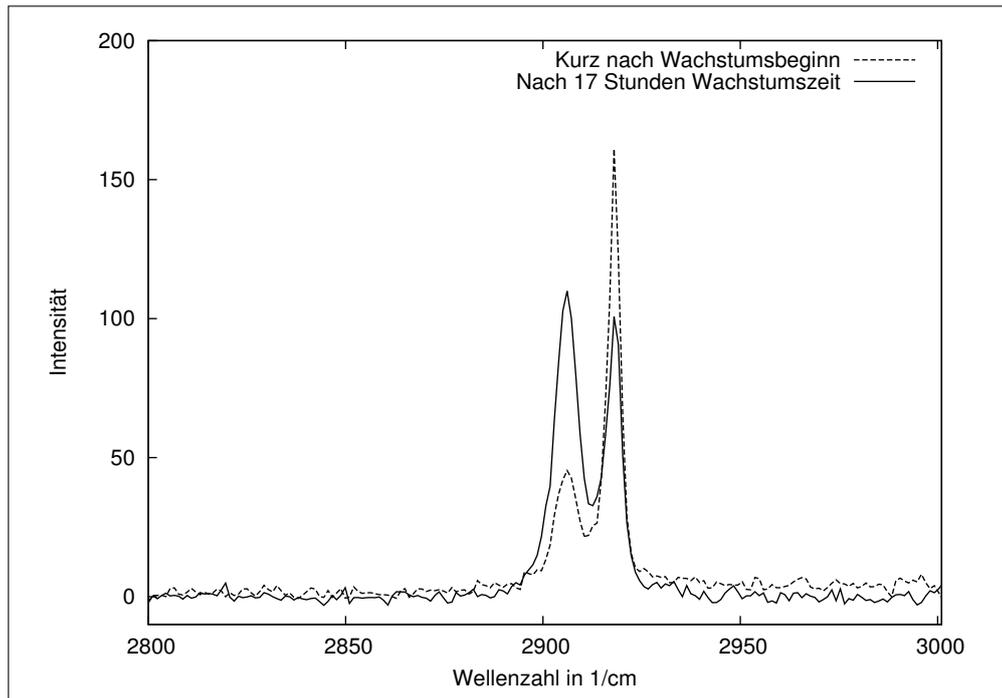


Abb. 38: Ramanspektren des Kristalls aus 5 g/l Clariantlösung: Einbau von Methan in $5^{12}6^2$ ($2906,0 \text{ cm}^{-1}$) und 5^{12} -Käfige ($2918,1 \text{ cm}^{-1}$) von Struktur I

durch die Flüssigphase hatten. Das lässt sich gut in Abbildung 39 und 40 erkennen, wo ein Kristall mit einer Gasblase neben einem gut ausgebildeten Kristall mit Gasmangel wuchs [59]. Die Struktur I ist beim dunklen Kristall (Peakverhältnis große/kleine Käfige = 1,89) besser ausgeprägt als beim hellen (0,56), da mehr Gas zur Sättigung zur Verfügung stand.

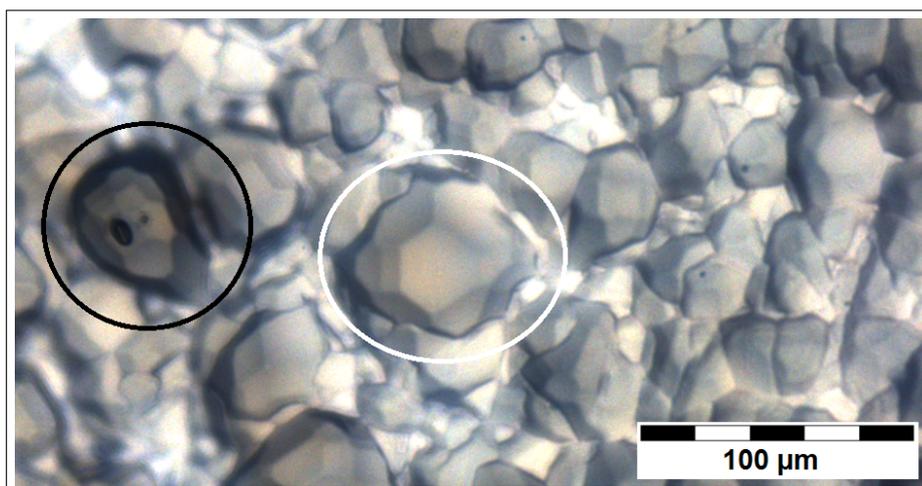


Abb. 39: Gashydratkristalle nach 17 h Wachstum aus einer 5 g/l Clariant-Lösung. Der dunkle Kristall hat eine eingeschlossen Gasblase, so dass seine Struktur mit mehr Methan gesättigt ist, als die des hellen

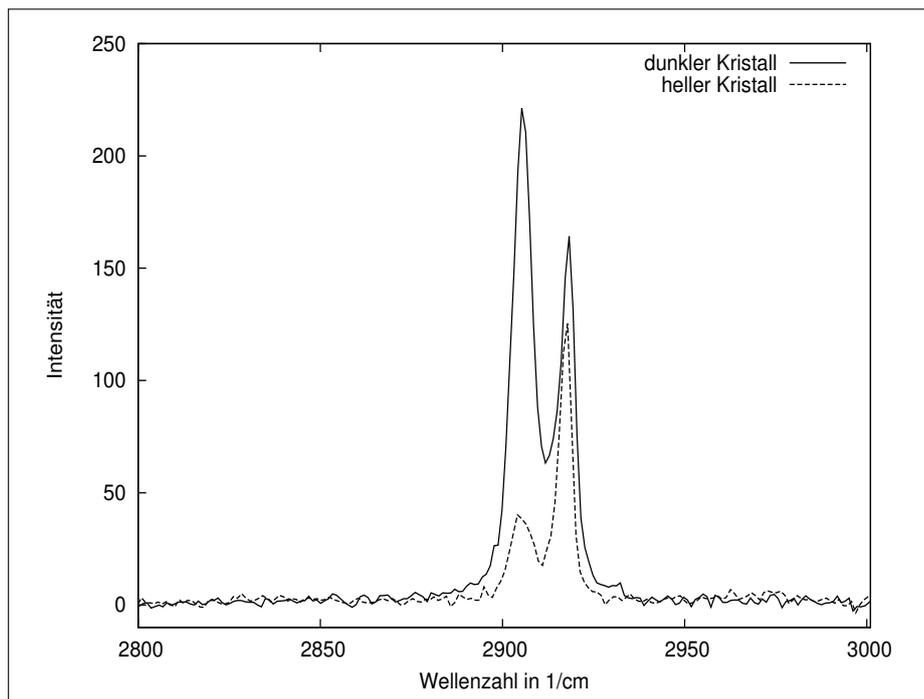


Abb. 40: Ramanspektren des dunklen und hellen Kristalls mit $5^{12}6^2$ ($2905,6(4) \text{ cm}^{-1}$) und 5^{12} -Käfigen ($2919,9(3) \text{ cm}^{-1}$)

7.7 Fehlerbetrachtung

Abschließend soll auf die systematischen und zufälligen Fehler der Messungen mit der Gashydratzelle eingegangen werden.

Systematische Fehler Der Drucksensor der Gashydratzelle wurde mit einer Druckwaage kalibriert. Die Funktion der Kalibriergerade lautet: Sollwert = $1,0046 \cdot \text{Istwert}$. Somit beträgt der Fehler $0,46 \%$. Bei den Gashydratversuchen wurde durch den Drucksensor der Relativdruck in der Zelle gemessen und aufgezeichnet. Jedoch wurde versäumt, den absoluten Druck bzw. den genauen Luftdruck des Versuchstages zu messen. Um die Messergebnisse mit denen der Literatur zu vergleichen, ist jedoch der Absolutdruck nötig. Aus diesem Grund wird pauschal zu allen Druckwerten des 1. und 2. Versuchsblockes ein durchschnittlicher Luftdruck von $0,975 \text{ bar}$ (975 hPa) (Luftdruckmesser im Nachbarraum des Labors) hinzu addiert. Der dadurch entstehende Fehler wird auf $0,015 \text{ bar}$ ($1,5 \text{ kPa}$) geschätzt. Leider ließ sich der genaue Luftdruck der jeweiligen Versuchstage für Freiberg anhand von Wetterdaten nicht ermitteln. Im Versuchsblock 3 und 4 wurde nach Erkennen dieses Fehlers der Luftdruck des jeweiligen Versuchstages notiert und bei der Auswertung und Berechnung der z-Faktoren berücksichtigt. Der Temperaturfühler hat eine Genauigkeit von $0,1 \text{ K}$. Das Volumen der Gashydratzelle beträgt $208 \pm 1 \text{ ml}$ und wurde mit einer pneumatischen Wan-

ne ermittelt. In die Gashydratzelle wurden Flüssigkeiten eingefüllt bzw. injiziert. Tabelle 7 zeigt die Flüssigkeitsmengen, die in jedem Versuchsblock vorgelegt bzw. injiziert wurden. Aufgrund ihrer schleimigen und Fäden ziehenden Beschaffenheit ist die Glycolspülung nicht genau dosierbar.

Tab. 7: Verwendete Flüssigkeitsmengen in VB 1 bis VB 4

VB	Fluid	Masse in g	Massendifferenz in g
VB 1	wässr. Lösungen	69,40 - 70,01	0,61
	DIF & RHL	67,06 & 69,00	1,94
	GLY [†]	≈ 67	
VB 2	deion. Wasser	49,80 - 49,96	0,16
	inj. Fluide (außer GLY)	41,19 - 44,40	3,21
	GLY [‡]	47,67	
VB 3	alle Fluide (außer GLY)	69,61 - 69,91	0,30
	GLY	69,04	
VB 4	deion. Wasser	39,89 - 39,99	0,10
	alle inj. Fluide*	30,48 - 33,15	2,67

[†] Menge kann nicht genau bestimmt werden, da beim erstmaligen Spülen der Zelle die Glycolspülung vom Gasstrom erfasst und ausgetragen wurde. Die Zelle wurde danach grob gereinigt, bevor neue Spülung eingefüllt wurde.

[‡] Eine genaue Dosierung war mit dem Kolbenspeicher nicht möglich.

* Erläuterung siehe Text

Der Versuch mit 5 g/l Clariant (*) bildet eine Ausnahme, da dieser der erste in der Versuchsreihe war. Hier wurden 41,52 g Wasser in der Zelle vorgelegt und 49,98 g Lösung injiziert. Es war geplant, mit den gleichen Flüssigkeitsmengen, wie in Versuchsblock 2 zu arbeiten. Diese Flüssigkeitsmenge erwies sich jedoch als zu hoch. Der Auslass wurde beim Kippen der Zelle durch die Flüssigkeit überspült. Das führte dazu, dass das ausströmende Methan die Flüssigkeit aus der Zelle heraus drückte, so dass gegen Ende des Versuches sogar Flüssigkeit in den Volumenstrommesser gelangt war. Daraufhin wurde für die nachfolgenden Versuche die vorgelegte und injizierte Flüssigkeitsmenge um je 10 ml reduziert. Aufgrund der sich daraus ergebenden Gasmenge liegen dann die gemessenen Volumenströme über dem des ersten Versuches CLA p inj. Die Versuchsergebnisse wurden dennoch ausgewertet.

Die Waage, mit der die Flüssigkeiten und Inhibitoren eingewogen wurden, hat eine Genauigkeit von 0,01 g. Da bei der Bestimmung von Gleichgewichtspunkten nicht entscheidend ist, wie viel von den jeweiligen Phasen im System vorhanden ist, wirken sich die Mengenunterschiede der Flüssigkeiten bei der Bestimmung des Gleichgewichtspunktes nicht auf das Endergebnis von Druck und Temperatur aus. Mit den möglichst konstanten Mengen soll jedoch gewährleistet werden, dass stets genug Methan für die Druckmessung in der Gasphase

vorhanden ist und dass die Wärmekapazität des Gesamtsystems in etwa gleich bleibt. Dies ist wichtig, damit jeweils die Heiz- und Kühlraten zwischen den Versuchen gleich bleiben. Die elektrische Leitfähigkeit des verwendeten deionisierten Wassers beträgt zwischen 0,20 und 0,29 μS ¹⁰. Der Einfluss der Restionen im Wasser kann für die Messungen vernachlässigt werden. Das Abtastintervall der Messwerte erfolgt im 2- bzw. 1-Sekunden-Takt, was als ausreichend genau für die Dokumentation des Versuchsverlaufs angesehen wird. Das verwendete Gas hat eine Reinheit von $\geq 99,5\%$ (Begleitgase sind u. a. je 200 ppm Stickstoff und Ethan). Auf eine genaue Gasanalyse nach dem Spülen der Gashydratzelle von mindestens 1 min (max. 1 min 10 s) wurde verzichtet, da eventuell bei 1 bar (0,1 MPa) verbleibende Restluft (besonders CO_2) bei einem Druck von 90 bar (9 MPa) keinen Einfluss mehr auf die Gashydratbildung hat.

Da in den ausgewerteten Publikationen anderer Arbeitsgruppen nicht beschrieben ist, wie die Auswertung des Gleichgewichtspunktes genau erfolgte und da vermieden werden sollte, einen Gleichgewichtspunkt außerhalb der Messkurve anzugeben, wie er bei der Ermittlung mit einer Tangentenmethode entsteht, wurde eine relativ einfache Auswertemethode genutzt. Die Gleichgewichtswerte von Versuchsblock 1 und 2 wurden aus den $p/(T \cdot z)$ -T-Diagrammen abgelesen. Dazu wird der Punkt ausgewertet, bei dem die Aufheizkurve auf die Abkühlkurve trifft. Dieser Punkt ist jedoch nicht eindeutig bestimmbar, da die Kurven sich allmählich annähern, aber nicht schneiden. Somit wird nach Augenmaß entschieden, wann die Horizontale wieder erreicht ist, bzw. die Kurve die stärkste Krümmung aufweist. Es wird nach einem markanten Punkt in der Kurve gesucht (z. B. Punkthäufung bei einer bestimmten Temperatur). Es ist schwer, sich für einen Punkt zu entscheiden, weshalb zwei in Frage kommende Werte für jeden Gleichgewichtspunkt notiert wurden. Eines der beiden Wertepaare wird ausgewählt und als Gleichgewichtspunkt angegeben. Zu dem jeweils anderen wird die Abweichung hinsichtlich T und p errechnet, die entweder positiv oder negativ ist. Die durchschnittlich positive Abweichung beträgt 0,11 K bzw. 0,10 bar (10 kPa) und die durchschnittlich negative Abweichung liegt bei 0,06 K bzw. 0,08 bar (8 kPa). Die maximale positive Abweichung beträgt 0,35 K und 0,24 bar (24 kPa) und die maximale negative Abweichung liegt bei 0,12 K bzw. 0,15 bar (15 kPa). Zum Ablesefehler kommt der Fehler der Messinstrumente und der oben genannten Korrektur des Druckes (0,015 bar) hinzu. Daraus entsteht ein durchschnittlicher Gesamtfehler von +0,21 K bzw. -0,16 K für die Temperatur und +0,115 bzw. -0,095 bar (11,5 bzw. 9,5 kPa) für den Druck. Der kleinere Fehler in die negative Richtung ist damit zu begründen, dass die Kurve zu tieferen Temperaturen hin steil abfällt und damit die „Abknickung“ nach unten besser zu sehen ist. Auch der Größtfehler, der durch die maximalen bzw. minimalen Abweichungen von Messinstrumenten und Augenmaß entsteht, wurde berechnet.

¹⁰1 Siemens = 1 A/V

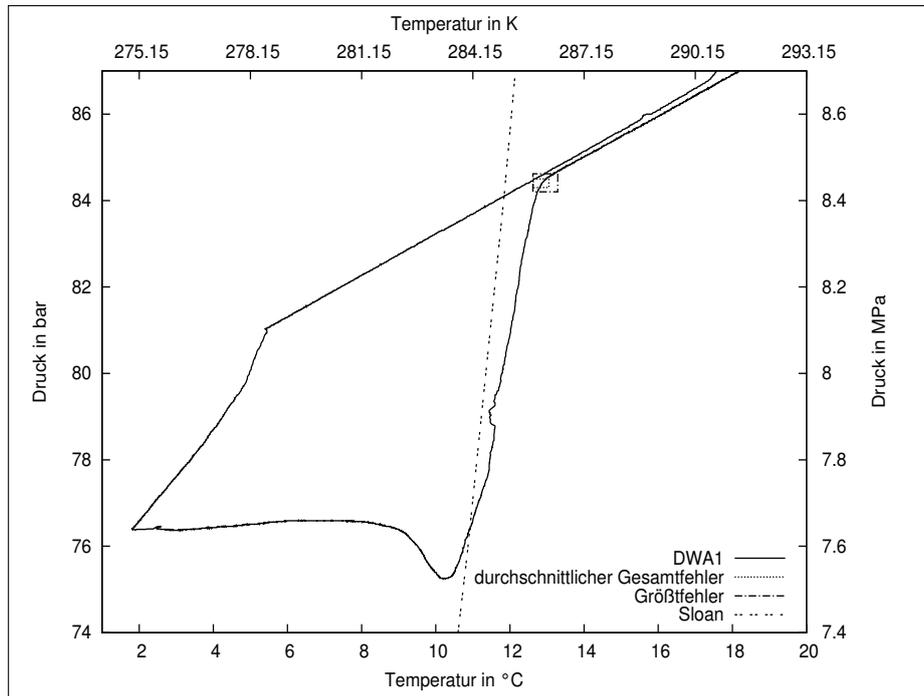


Abb. 41: Ungenauigkeit der Bestimmung des Gleichgewichtspunktes im Vergleich zum Gesamtmessbereich im p-T-Diagramm am Beispiel des Versuches DWA1

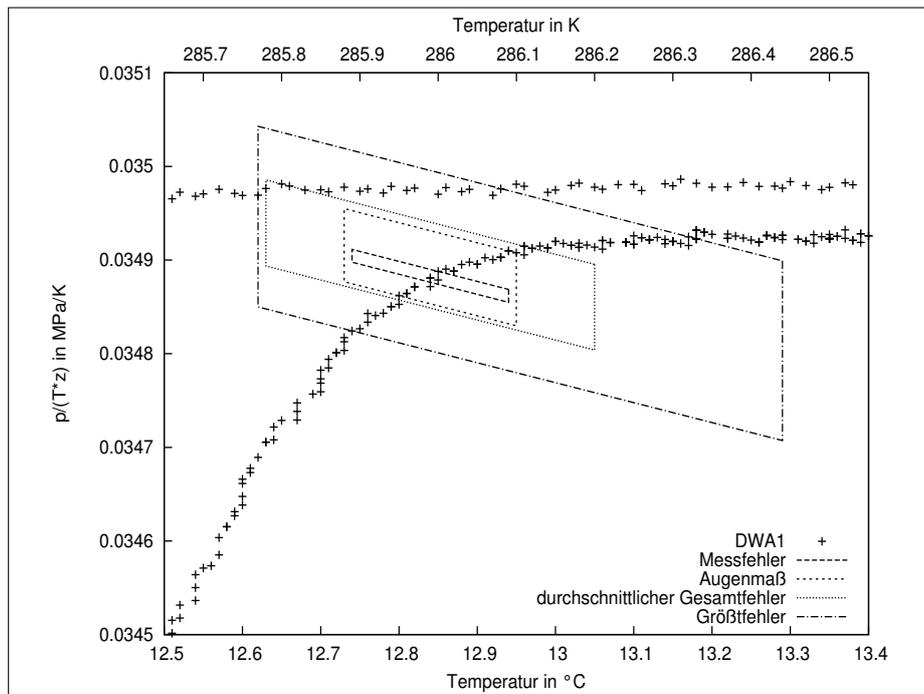


Abb. 42: Ungenauigkeit der Bestimmung des Gleichgewichtspunktes $p/(T-z)$ -T-Diagramm am Beispiel des Versuches DWA1

Die Abb. 41 und 42 zeigen die Fehlerbereiche für die Messinstrumente, das Augenmaß, deren Kombination (durchschnittlicher Gesamtfehler für die Messung) und den Größtfehler am Beispiel der Referenzmessung DWA1. Abbildung 41 verdeutlicht den Größtfehler und den durchschnittlichen Gesamtfehler im Vergleich zum Gesamtmessbereich. Abbildung 42 zeigt den Ausschnitt der Messkurve vergrößert, der den Gleichgewichtspunkt enthält, wobei wiederum der Realgasfaktor z berücksichtigt ist. Dabei wird dann auch der Fehler durch Augenmaß und Messgeräte sichtbar.

Zufällige Fehler Beim Spülen der Gashydratzelle mit Methan ist anzumerken, dass durch das strömende Gas ein kleiner Teil der Flüssigkeit mit ausgetragen werden kann. Dies ist trotz hoher Sorgfalt beim Einstellen des Gasstromes nicht in jedem Fall zu vermeiden, da die Regelung per Hand erfolgte. Aus diesem Grund kann auch der Volumenstrom beim Spülen der Zelle mit Methan nicht angegeben werden.

8 Auswertung zur Rheologie

8.1 Fließkurve

Mit Modellen wie HERSCHEL-BULKLEY oder CASSON kann an die Fließkurve der gemessenen Spülungen eine Modellfunktion angepasst werden. Dadurch wird ein genaueres Abbild des Fließverhaltens erstellt, als dies bisher mit der BINGHAM-Gerade mit den R300- oder R600-Werten erreicht werden kann. Die Fließkurvenmodelle sind anstelle der R300- und R600-Werte aus der API-Norm in Hydraulikberechnungsprogrammen implementierbar. Mit HERSCHEL-BULKLEY wurden für die Fließkurven der getesteten Spülungen außer für die Ölspülung bei 5 °C (278 K) ($R^2 = 0,8563$) R^2 -Werte $\geq 0,9971$ erhalten. Abbildung 43 zeigt die Fließkurven ausgewählter Messungen bei 5 °C. Die getesteten Bohrspülungen decken einen weiten Schubspannungsbereich ab. Zu erkennen ist, dass sich die Bentonit- und Rheliantspülung wie BINGHAMfluide verhalten, die anderen jedoch deutlich vom BINGHAMverhalten abweichen. Die zugehörigen Parameter des HERSCHEL-BULKLEY-Modells befinden sich in SCHULZ [95].

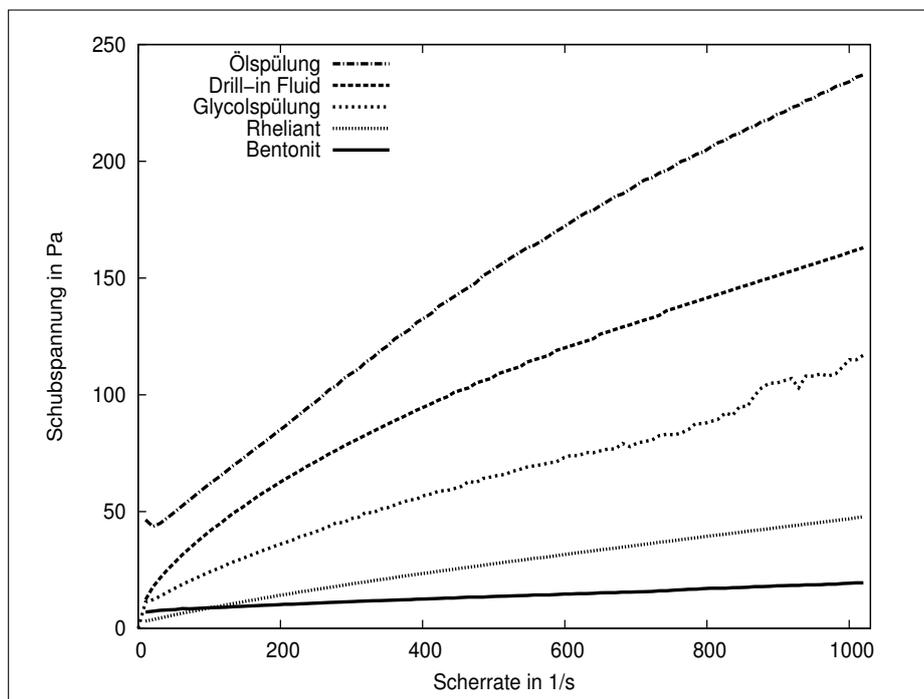


Abb. 43: Fließkurven der getesteten Spülungen bei 5 °C mit dem RheolabQC

8.2 Konstante Viskosität

Unterliegt eine scherverdünnende Probe lange genug einer konstanten Scherbelastung, sollte ihre Viskosität einen konstanten Wert annehmen. Ist dieser erreicht, stehen Strukturzerstörung durch Scherung und Relaxation der Struktur miteinander im Gleichgewicht. Der sich einstellende Viskositätswert könnte bei Hydraulikberechnungen angesetzt werden, wenn die Spülung lange Zeit ununterbrochen im Kreislauf gepumpt wurde. Er ist vergleichbar mit dem nach API ermittelten PV-Wert (Tab. B.5), der den Solzustand der Spülung charakterisiert. Die nach API ermittelten PV-Werte für die Bohrspülungen liegen für Raumtemperatur bzw. 20°C (293 K) nahe beieinander. Die Bentonitspülung (1 Woche alt) hat beispielsweise einen PV-Wert von 9,0 mPa·s und eine konstante Viskosität von 15,5 mPa·s nach der neuen Methode. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die hier genutzte Scherrate von 1022 1/s willkürlich auf die dem FANN-Viskosimeter maximal mögliche gesetzt wurde. Diese entspricht jedoch nicht den angetroffenen Scherraten in der Praxis, da am Meißel Scherraten in der Größenordnung von 10^5 1/s auftreten. Die Abb. 44 zeigt die Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit für alle getesteten Spülungen und in Tab. B.6 sind die Werte tabellarisch erfasst.

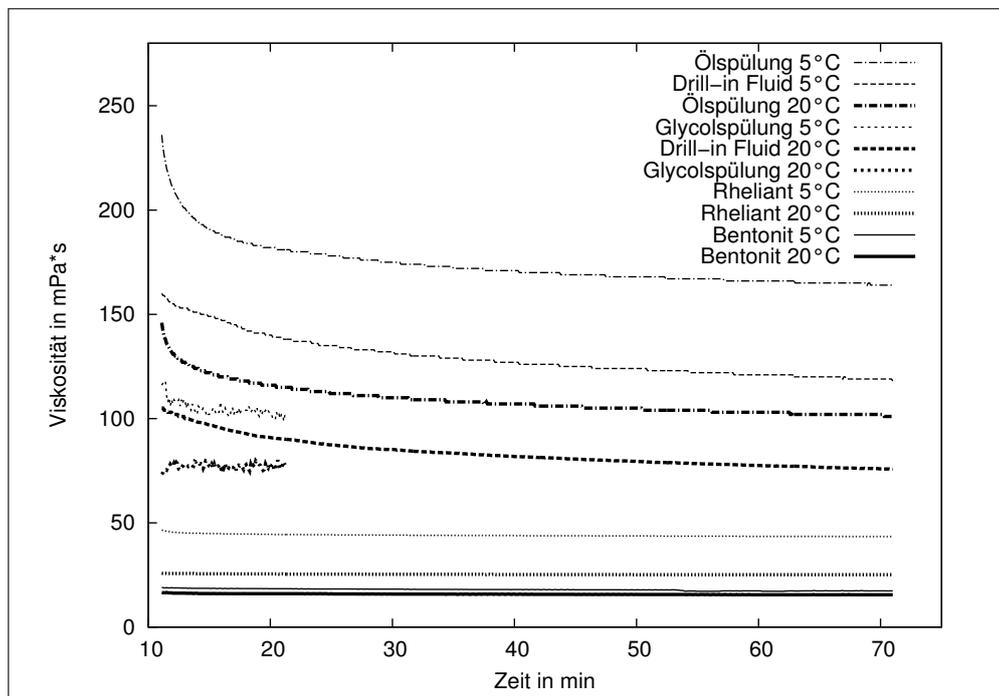


Abb. 44: Viskositäten der getesteten Spülungen bei 20 und 5°C bei Scherrate 1022 1/s

Die Messungen der Glycolspülung mussten abgebrochen werden, da die vollständige Spaltfüllung aufgrund des WEISSENBERG-Effektes nicht mehr gewährleistet war. Die Bentonit- und Rheliantspülung erreichen innerhalb von 60 min einen konstanten Viskositätswert. Die

Viskosität des Drill-in Fluids sinkt noch nach 60 min weiter mit etwa 2,5 bzw. 4,0 mPa·s pro 10 min bei 5 bzw. 20 °C. Bei dem Drill-in Fluid benötigen die enthaltenen Polymerketten Zeit, um sich in Scherrichtung zu orientieren. Es wird ausgeschlossen, dass durch die mechanische Beanspruchung im Rheometer die Ketten gebrochen werden, wodurch ebenfalls die Viskosität sinken würde. Im Dreiphasensystem der Ölspülung müssen die Wassertröpfchen der Emulsion orientiert und die Partikelaggregate zerstört werden, was ebenfalls Zeit benötigt. Hierbei fällt die Viskosität noch 1,6 bzw. 1,3 mPa·s pro 10 min bei 5 bzw. 20 °C.

8.3 Hysterese

Mit Hilfe der Hystereseflächen F_{Rheo} kann ermittelt werden, wie schnell der Gelstrukturabbau in der Spülung bei Scherung erfolgt. Die Flächen sind allerdings nur miteinander vergleichbar, wenn sie unter denselben Messbedingungen aufgenommen wurden. Tabelle B.7 enthält die Messwerte aller gemessenen Bohrspülungen. Abbildung 45 zeigt die Hysteresekurven (Linien) im Vergleich mit den API-Messwerten des FANN-Viskosimeters (Symbole) (siehe Tab. B.5).

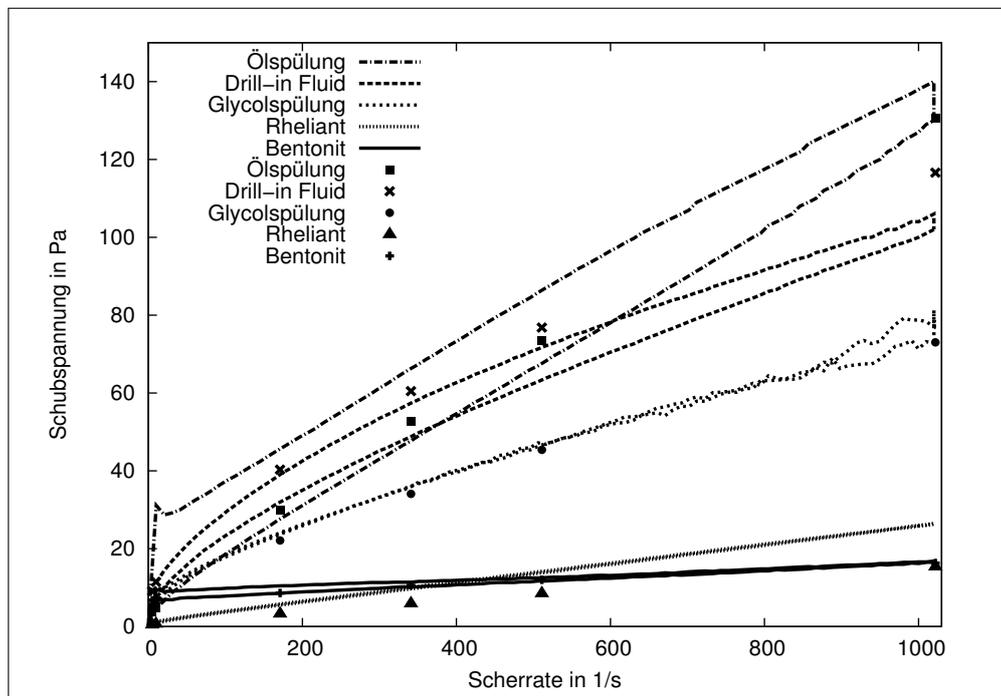


Abb. 45: Hysteresekurven der getesteten Spülungen bei 20 °C im Vergleich mit den Messpunkten (Symbole) der jeweiligen API-Fließkurven

Diese stimmen gut mit den Abwärtskurven der jeweiligen Hystereseschleifen überein. Abweichungen sind hierbei temperaturbedingt. Je kleiner die Hysteresefläche einer Spülung

ist, desto schneller verflüssigt sie sich beim Anpumpen nach Stillstand und desto geringer sollte auch der Druckstoß dabei sein. Aus diesem Grund soll eine möglichst kleine Hystereseffläche für Bohrspülungen angestrebt werden. Die reine Bentonit-Spülung zeigt die kleinste Hystereseffläche der getesteten Spülungen und damit den schnellsten Strukturabbau, welcher besonders bei niedrigen Temperaturen schneller geht als bei höheren. Bei Scherung bricht die durch elektrostatische Anziehungskräfte gebildete Kartenhausstruktur sehr schnell zusammen. Das Drill-in Fluid mit seinen Polymeren zeigt einen moderaten Strukturabbau, da die Polymerketten länger brauchen, um sich zu orientieren. Hierbei sind die Hysteresefflächen jedoch bei höherer Temperatur kleiner, da die Beweglichkeit der Molekülketten steigt. Die Ölspülung hat hingegen eine sehr große Hystereseffläche, da die in der Emulsion befindlichen Tröpfchen durch die Scherung wahrscheinlich nicht nur gestreckt sondern auch zerteilt werden. Auch die Zerstörung von Partikelaggregaten benötigt Zeit. Die Glycol- und die Rheliantspülung weisen ebenfalls bei höheren Temperaturen kleinere Flächen auf als bei niedrigen, was bedeutet, dass durch die niedrigere Viskosität bei erhöhter Temperatur die Orientierung von Partikeln und Molekülketten schneller geht.

8.4 Amplituden-Sweep

Mit dem Amplituden-Sweep kann das Gel der Bohrspülung zerstörungsfrei untersucht werden, was genauere Informationen über die Gelstruktur liefert. Die Abb. 46 zeigt ausgewählte Messkurven im Vergleich. Zu erkennen ist, dass die Messkurven sich deutlich voneinander unterscheiden. Zunächst soll der LVE-Bereich (Bereich kleiner Deformationen) betrachtet werden. Je größer der LVE-Bereich der Gelstruktur ist, desto toleranter ist sie gegenüber mechanischer Belastung. Die Ölspülung hat einen LVE-Bereich von 0,8 %, was von allen untersuchten Bohrspülungen der kleinste LVE-Bereich ist. Das bedeutet, dass schon bei sehr geringer mechanischer Belastung der Probe, z. B. durch Vibration des Bohrstranges, die Gelstruktur zerstört wird. Das kann zu ungewolltem Absinken des Bohrkleins führen. Die Bentonitspülung hat einen LVE-Bereich von ca. 4 %, womit die Gelstruktur schon deutlich resistenter gegenüber mechanischer Belastung ist. Die Glycolspülung hat den längsten LVE-Bereich von ≈ 17 %, was als eine extrem elastische Struktur bezeichnet werden kann. Bei Verdrängung einer Spülung durch beispielsweise einen Spacer vor dem Zementieren spielt der LVE-Bereich der Bohrspülung eine Rolle, wenn Pfropfenfluss angewendet und aufrecht erhalten werden soll. In Gashydratlagerstätten, die sich in gering verfestigten Sedimenten befinden, ist eine pfropfenförmige Verdrängung der Bohrspülung zu empfehlen, um Auswaschungen zu verhindern.

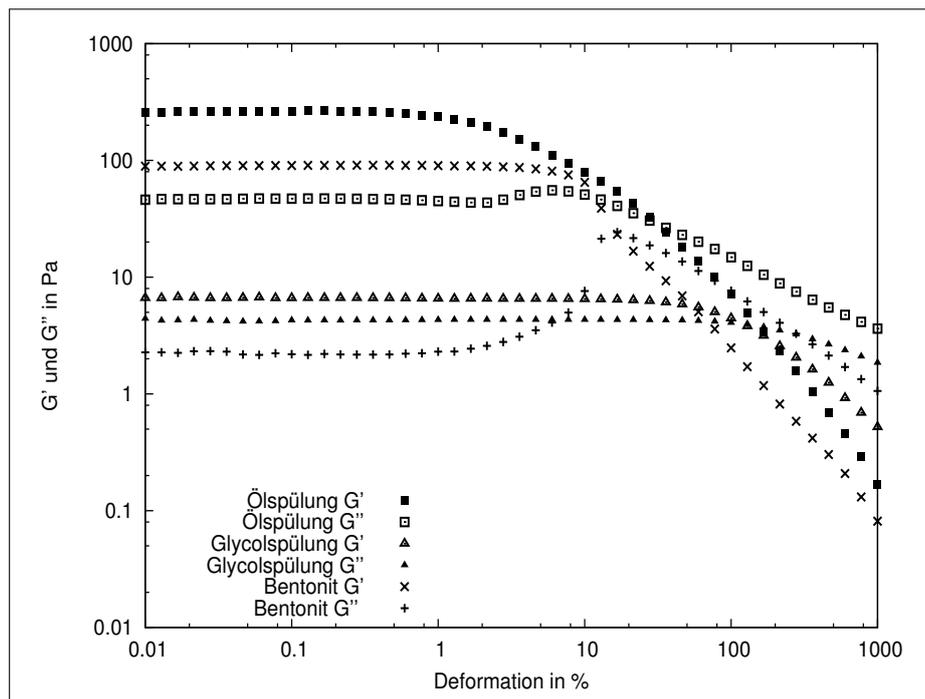


Abb. 46: Amplituden-Sweeps ausgewählter Bohrspülungen bei 20 °C (293 K)

Die Differenz $G'_{LVE} - G''_{LVE}$ kann als Gelstärke in Pa und der Quotient G'_{LVE}/G''_{LVE} als Konsistenz bezeichnet werden. Die Ölspülung hat die höchste Gelstärke der Spülungen (≈ 215 Pa), dann folgt die Bentonitspülung mit 88 Pa. Beide Spülungen können somit die größeren Partikel in Schwebe halten, solange keine Erschütterung oder Scherung auftritt. Im Vergleich mit den Gelstärkewerten nach API stellt sich das jedoch anders dar. Hier hat das Drill-in Fluid die höchste 10-min-Gelstärke. Die Gelstärke der Ölspülung folgt erst an dritter Stelle nach der Bentonitspülung. Die Beurteilung der Gelstruktur stellt sich somit mit verschiedenen Messmethoden anders dar. Das FANN-Viskosimeter detektiert bei der Ölspülung eine zu geringe Gelstärke, da ihre Struktur sehr anfällig gegenüber mechanischer Belastung ist. Das Drill-in Fluid und die Glycolspülung mit ihrer hohen Toleranz gegenüber mechanischer Belastung liefern hingegen hohe Gelstärken nach API. Die API-Methode kann somit nicht zwischen Gelstärke in Ruhe und der Toleranz gegenüber mechanischer Deformation unterscheiden. Gerade dieser Unterschied könnte jedoch maßgeblich für die Bekämpfung von Baryt-Sedimentation und Druckstößen beim Wiederanfahren der Zirkulation von Bedeutung sein.

Auch die Fließgrenze ist mit dem Amplituden-Sweep ermittelbar. Sie kann an der Stelle des Crossovers der Bohrspülung ohne den subjektiven Einfluss erhalten werden, wenn der zugehörige Schubspannungswert bei $G' = G''$ ermittelt wird. Die sehr gute Übereinstimmung der API-Fließgrenze mit der Schubspannung am Crossover für die Bentonitspülung ist darauf zurückzuführen, dass dieses Spülungssystem sehr einfach ist. Größere Abweichungen

ergeben sich bei den Bohrspülungen mit vielen Komponenten wie der Glycolspülung, dem Drill-in Fluid und der Ölspülung. Bei letzterer beträgt die Fließgrenze nach API 3,4 Pa und nach dem Amplituden-Sweep 12,6 Pa.

Zukünftig könnte in den Feldprotokollen auf Daten zurück gegriffen werden, welche die Fließgrenze und die Eigenschaften des Gels differenzierter repräsentieren, als dies mit den API-Daten möglich ist. Zur Approximation der Fließkurve durch mathematische Modelle könnte der Schubspannungswert am Crossover als feste Fließgrenze vorgegeben werden. In Tab. B.8 und B.9 sind die Messergebnisse für die getesteten Bohrspülungen dargestellt.

8.5 3-Intervall-Thixotropie-Test (3ITT)

Mit dem 3ITT kann die Regenerierung der Struktur im quasi-Ruhezustand beobachtet werden. Die Abb. 47 zeigt die Referenz- und Erholungsphase ausgewählter Bohrspülungen bei 20°C (293 K).

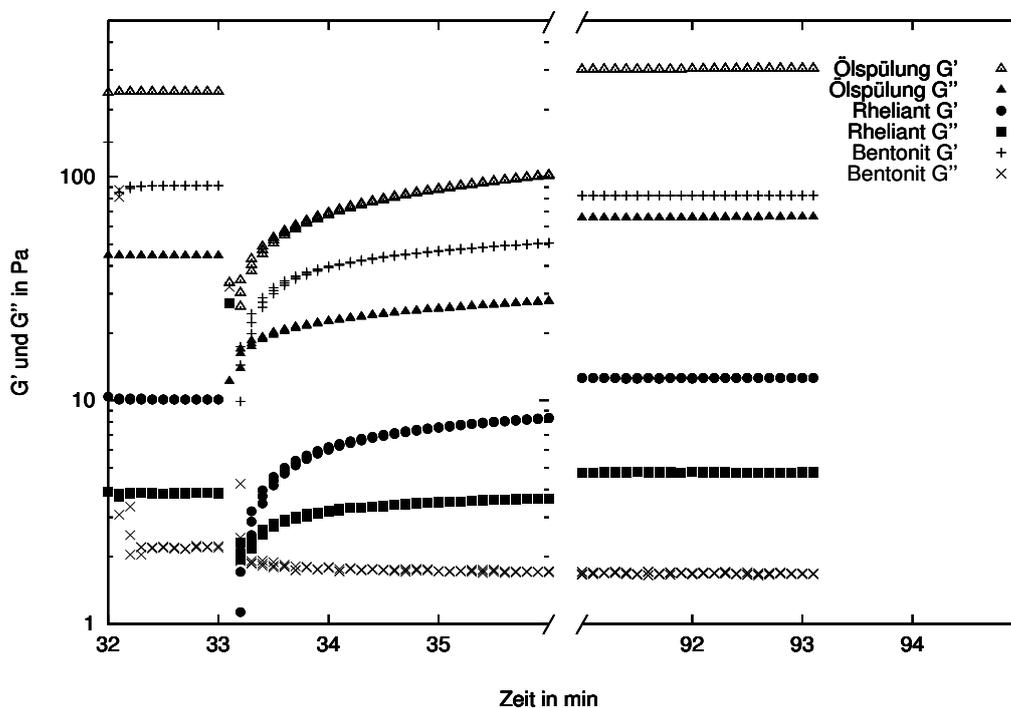


Abb. 47: Strukturерholung (3ITT) ausgewählter Bohrspülungen bei 20°C (293 K)

Bei der Auswertung interessiert besonders der Zeitpunkt des Crossovers nach Strukturzerstörung, da ab diesem Moment die Gelstruktur überwiegt und ab dann Bohrklein in Schwebe gehalten werden kann. Es konnte beobachtet werden, dass bei fast allen Spülungen dies in-

nerhalb weniger Sekunden der Fall ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die Vergelungsgeschwindigkeit für alle Spülungen bei 5 °C (278 K) nicht wesentlich von denen bei 20 °C (293 K) unterscheidet. Hierbei ist keine Tendenz ersichtlich. Die Beobachtung, dass bei niedriger Temperatur die Vergelung schneller abläuft, konnte somit für diesen Temperaturbereich bei den getesteten Spülungen nicht bestätigt werden. Die Tab. B.10 und B.11 fassen die Messergebnisse dieser Testreihe zusammen. Abbildung B.1 in Anhang B zeigt die Messkurven für 5 °C. Auffällig ist, dass die beiden ölhaltigen Spülungen (Ölspülung und Rheliant-Spülung) einen sehr langsamen Strukturaufbau haben. Deshalb übersteigt die Gelstärke nach einer Stunde auch die des Referenzabschnittes. Die Struktur hatte vor der Aufnahme des Referenzabschnittes lediglich 30 min für den Strukturaufbau Zeit. Somit ist es im Nachhinein denkbar, für nicht-wasserbasierte Bohrspülungen der Struktur einen längeren Zeitraum vor Aufnahme des Referenzabschnittes zu gewähren. Allerdings muss dann sicher gestellt sein, dass die Probe stabil ist, sich die Feststoffe nicht absetzen, keine Phasentrennung zwischen lipophiler und hydrophiler Phase erfolgt und die Probe nicht eintrocknet.

Die beiden Polymer enthaltenden Spülungen Drill-in Fluid und Glycolspülung hingegen haben einen sehr schnellen Strukturaufbau. Die Struktur ist innerhalb von 10 s nach der Scherung schon wieder zu ca. 90 % aufgebaut (jedoch nicht bei dem eine Woche alten Drill-in Fluid), da die Relaxation der Polymerketten schnell abläuft. Eine Temperaturabhängigkeit des Prozesses war nicht zu erkennen. Bei der einen Tag alten Bentonit-Spülung geht der Aufbau der Kartenhausstruktur etwas schneller, wenn die Temperatur steigt, da die Ladungsträger dann beweglicher sind. Bei der älteren Spülung ist hingegen keine Tendenz mehr sichtbar. Der Thixotropiewert nach API vergleicht lediglich die Gelstärkewerte nach 10 s und 10 min miteinander. Ist die Thixotropie nach API groß, deutet dies auf einen langsamen Strukturaufbau hin, wie es bei der Ölspülung zu sehen ist. Sind die Werte hingegen sehr klein, kann die API-Methode nicht unterscheiden, ob der Strukturaufbau sehr schnell von statten geht (z. B. innerhalb von 10 s) und danach die Struktur vollständig aufgebaut ist, oder ob überhaupt keine Struktur aufgebaut wird.

Zusammenfassung und Ausblick

In der Arbeit wurde aufgezeigt, welche Eigenschaften eine Bohrspülung haben muss, um für das Erschließen einer marinen Gashydratlagestätte geeignet zu sein. Dazu wurden die Aspekte Toninhibierung, Umweltfreundlichkeit, hoher Druck an der Bohrlochsohle, die physikalische Einlösung von Methangas in die Bohrspülung, die Gashydratinhibierung und -stabilisierung sowie die rheologischen Eigenschaften betrachtet. Der Fokus lag hinsichtlich der tiefen Temperaturen und des zu erwarteten engen Druckbereichs zwischen Formationsporendruck und Fracdruck auf der umfassenden und genaueren Bestimmung der rheologischen Eigenschaften. Dazu wurde jeweils ein Messprogramm für die Ermittlung der Fließkurve mit Anpassung von Modellparametern für hydraulische Berechnungen, zur Bestimmung der konstanten Viskosität nach 60 min Scherung bei einer hohen Scherrate und zur Bewertung des Strukturabbauverhaltens (Hysterese) aufgestellt. Zur Charakterisierung des Strukturaufbauverhaltens (3-Intervall-Thixotropie-Test) sowie zur Bestimmung der Gelstärke, der Fließgrenze und der Toleranz gegenüber mechanischer Beanspruchung (Amplitudensweep) wurden Oszillationsmessungen genutzt und dargestellt. Alle Messprogramme außer der 3-Intervall-Thixotropie-Test sind jeweils innerhalb einer Stunde zu absolvieren und damit für den täglichen routinemäßigen Einsatz geeignet. Mit Hilfe der Kenntnisse aus den rheologischen Untersuchungen ist es nun möglich, beispielsweise gezielt Einfluss auf die Gelstärke oder die Fließgrenze der Bohrspülung mit geeigneten Additiven zu nehmen, da das System Bohrspülung detaillierter bekannt ist.

Hinsichtlich der Gefahr der Blockierung durch Gashydratbildung im Equipment konnte gezeigt werden, dass kinetische Inhibitoren in der Bohrspülung die Gashydratbildung stark verzögern und auch zwei Inhibitoren in Kombination wirksam sind. Die getesteten Inhibitoren sind salzstabil und auch bei Anwesenheit von den im Meerwasser vorhandenen Salzen in der dortigen Konzentration wirksam. Das für die Versuche verwendete Drill-in-Fluid enthält 69 g/l Wasser Natriumformiat. Das wiederum gefährdet die Integrität des Bohrlochs durch Verschiebung der Gleichgewichtskurve zu niedrigeren Temperaturen bzw. höheren Drücken. Es konnte gezeigt werden, dass durch Zusatz des kinetischen Inhibitors Clariant 9826, der im Wesentlichen aus Ethylenglycol besteht, die Gashydrate sowohl bei Temperaturerhöhung als auch bei Druckabsenkung stabilisiert werden können. Ist durch technische Vorkehrungen garantiert, dass die Bohrspülung nicht ins Meerwasser entweichen kann, wird Clariant 9826 als Additiv für Bohrspülungen für Gashydratbohrungen empfohlen. Es ist biologisch abbaubar, jedoch gesundheitsschädlich und schwach Gewässer gefährdend. Aus der Literaturrecherche ging darüber hinaus Lecithin als Gashydrat stabilisierende Substanz hervor.

Auch wenn sich eine Lagerstätte weit in der GHSZ befindet, besteht doch nach TEODORIU [96] die Gefahr der Auflösung der Gashydrate durch Energieeintrag des rotierenden Mei-

ßels. Sollte also aus der Sicht der Spülungsverdünnung durch frei werdendes Wasser, durch das Nichtauftreten eines Airlifteeffektes oder der problemlosen Gasabtrennung übertage eine Stabilisierung der Gashydrate nicht notwendig werden, dann doch, um während des Bohrprozesses die Integrität des Bohrlochs zu unterstützen.

Ethylenglycol wird weder als Gastmolekül noch als Käfigbestandteil in die Käfige der Gashydratstruktur eingebaut. Durch Ramanmessungen konnte gezeigt werden, dass die Befüllung der Methanhydratkäfige in der Zelle nicht der idealen Besetzung der Struktur I entspricht. Unter dem Mikroskop konnte beobachtet werden, dass die Inhibitoren Clariant 9826 und Baker Petrolite 85597 bei schnellem Wachstum der Gashydratkristalle den Habitus derselben beeinflussen. Es wuchsen längliche Strukturen, die aber beim Wachstum über mehrere Stunden nicht erhalten bleiben. Es konnte nicht aufgeklärt werden, ob die Inhibitoren auf der Gashydratkristalloberfläche reversibel adsorbiert werden oder lediglich die Ordnung der Wassermolekülcluster beeinflussen.

Zukünftige Arbeiten könnten sich aus akademischer Sicht mit der Klärung dieser Frage beschäftigen. Das Verständnis des Mechanismus' der Stabilisierung kann dazu genutzt werden noch weitere Substanzen zu finden, die in der Lage sind, Gashydrate zu stabilisieren. So könnte Erdgas in Form von Gashydratpellets wirtschaftlich gespeichert werden. Es ist denkbar, dass durch die chemische Stabilisierung der Druck für die dauerhafte Speicherung gesenkt werden kann.

Die Entwicklung einer konkreten Bohrspülungsrezeptur für submarine Gashydratlagerstätten ist u. a. abhängig von den geologischen Gegebenheiten und der Bohrlochplanung und muss individuell angepasst werden.

Im Bereich der rheologischen Charakterisierung ist es wünschenswert, die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Messprozeduren auf weitere Bohrspülungen anzuwenden. Auf diese Weise kann ein Datenpool geschaffen werden, der Vergleichbarkeit schafft. Probleme im Bohrprozess, die auf die rheologischen Eigenschaften der Bohrspülung zurückzuführen waren, könnten im Zuge einer Aufarbeitung Erkenntnisse bringen, um ein unangemessenes rheologisches Profil von Bohrspülungen zukünftig zu vermeiden. Darüber hinaus sind Messungen unter erhöhter Temperatur (bzw. erhöhtem Druck) denkbar, ebenso wie die Erweiterung der Messprozeduren, da die hier genutzten Methoden die heute möglichen Methoden zur rheologischen Charakterisierung flüssiger und pastöser Substanzen nicht ausschöpfen.

Literatur

- [1] MAKOGON, Y. F. ; HOLDITCH, S. A. ; MAKOGON, T. Y.: Natural gas-hydrates — A potential energy source for the 21st Century. In: *Journal of Petroleum Science and Engineering* 56 (2007), S. 14–31.
- [2] WEFER, G. (Hrsg.): *Geotechnologien - Zukunftssicherung für Mensch und Erde*. Telegrafenberg, 14473 Potsdam : Koordinierungsbüro GEOTECHNOLOGIEN, April 2010 . – Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).
- [3] BOHRMANN, G. ; KUHS, W. F.: Gashydrate der Meeresböden: Methanspeicher im Ozean / Geologische Vereinigung e.V. Mendig, 23. März 2006 (Geofokus Artikel in GMit 23). – pdf-Dokument.
- [4] BOTREL, T.: Hydrates Prevention and Removal in Ultra-Deepwater Drilling Systems. In: *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, 30. April - 3. May 2001 (OTC 12962).
- [5] TEODORIU, C. ; FALCONE, G. ; AFOLABI, A.: Investigation of Drilling Problems in Gas Hydrate Formations. In: *Proceedings of the ASME 27th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*. Estoril, Portugal, 15.-20. June 2008 (OMAE2008-57438).
- [6] KVENVOLDEN, K. A.: Gas hydrates-geological perspective and global change. In: *Reviews of Geophysics* 31 (1993), Nr. 2, S. 173–187. – 93RG00268.
- [7] MORIDIS, G. J. ; COLLETT, T. S. ; BOSWELL, R. ; KURIHARA, M. ; REAGAN, M. T. ; KOH, C. ; SLOAN, E. D.: Toward Production From Gas Hydrates: Current Status, Assessment of Resources, and Simulation-Based Evaluation of Technology and Potential. In: *SPE Unconventional Reservoirs Conference*. Keystone, Colorado, 10.-12. February 2008.
- [8] SLOAN, E. D.: Gas Hydrates: Review of Physical/Chemical Properties. In: *Energy & Fuels* 12 (1998), S. 191–196.
- [9] GABITTO, J. F. ; TSOURIS, C.: Physical Properties of Gas Hydrates: A Review. In: *Journal of Thermodynamics* 2010 (2010). – doi:10.1155/2010/271291.

- [10] NIXDORF, J.: *Experimentelle und theoretische Untersuchung der Hydratbildung von Erdgasen unter Betriebsbedingungen*. Karlsruhe, Universität Fridericana zu Karlsruhe, Institut für technische Thermodynamik und Kältetechnik, Diss., 1996.
- [11] https://www.marum.de/Binaries/Binary10278/GH_02_si.gif, (abgerufen am 28.08.2014) .
- [12] CHA, S. B. ; OUAR, H. ; WILDEMAN, T. R. ; SLOAN, E. D.: A Third-Surface Effect on hydrate formation. In: *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988), S. 6492–6494.
- [13] E. D. SLOAN, Jr.: *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. New York : Marcel Dekker, 1990. – ISBN 0–8247–8296–8.
- [14] BOHRMANN, G. ; SUESS, E.: Gashydrate der Meeresböden: Ein dynamischer Methanspeicher im Ozean. In: *Deutsche Physikalische Gesellschaft - Arbeitskreis Energie*, 2004 (Vorträge der Münchener Tagung), S. 133–152.
- [15] Carl von Ossietzky Universität Oldenburg:
<http://www.mbgc.icbm.de/16927.html>, (abgerufen am 30.07.2012) .
- [16] BOSWELL, R. ; COLLETT, T.: The Gas Hydrates Resource Pyramid. In: *Fire in the Ice : Methane Hydrate Newsletter* 6 (2006), Nr. 3, S. 5–7.
- [17] MÖBIUS, H.-H. ; DÜRSELEN, W.: *Lehrwerk Chemie Lb 4*. 2. Aufl. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1975.
- [18] http://ap.iqo.uni-hannover.de/lib/exe/fetch.php?cache=\usep&w=900&h=617&tok=d81cbe&media=pt_ohne_w.jpg, (abgerufen am 22.05.2014) .
- [19] EBERHARDT, E. ; MEYN, V. ; RAHIMIAN, I.: Inhibierung von Erdgashydraten durch kinetische Inhibitoren: Literaturstudie / DGMK. Hamburg, April 2000 (523/1). – Forschungsbericht. – ISBN 3–931850–68–4.
- [20] MAKOGON, Y. F.: *Hydrates of Hydrocarbons*. Tulsa : PennWell Books, 1997. – ISBN 0–87814–718–7.
- [21] RAUCH, E. ; NOË, O. L.: *Selection of a natural gas hydrate inhibitor for underground storage facilities*. – Gaz de France, http://www.kgu.or.kr/download.php?tb=bbs_017&fn=Epp23.pdf&rn=Epp23.pdf, (abgerufen am 24.06.2014).

- [22] LARSEN, R. ; KNIGHT, C. A. ; SLOAN JR., E. D.: Clathrate hydrate growth and inhibition. In: *Fluid Phase Equilibria* 150–151 (1998), S. 353–360.
- [23] CARVER, T. J. ; DREW, M. G. B. ; RODGER, P. M.: Characterisation of the {111} growth planes of a type II gas hydrate and study of the mechanism of kinetic inhibition by poly(vinylpyrrolidone). In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92 (1996), Nr. 24, S. 5029–5033.
- [24] DAVENPORT, J. R. ; MUSA, O. M. ; PATERSON, M. J. ; PIEPENBROCK, M.-O. M. ; FUCKE, K. ; STEED, J. W.: A simple chemical model for clathrate hydrate inhibition by polyvinylcaprolactam. In: *Chemical Communications* 47 (2011), S. 9891–9893.
- [25] Schutzrecht EP 2031044 (2009-04-16). Research Institute of Petroleum Industry (RI-PI), 18799 Tehran Pr.: IR 071152391, Khodafarin, R. ; Kameli, M. ; Brijanian, H. *Stabilisierung von Gashydraten* .
- [26] LEE, S. R. ; RYU, B. J.: Recent Development of Gas Hydrate program in: Ulleung Basin Gas Hydrate Drilling Exploration 2. In: *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*. Edinburgh, Scotland, 17.-21. July 2011.
- [27] RÖNTZSCH, S.: *Bohrtechnische Erschließung submariner Gashydratlagerstätten*. Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, Diss., 2014.
- [28] ALFOLABI, A. A.: *Drilling through gas hydrate formations: possible problems and suggested solutions*. Lagos, Nigeria, Texas A&M University, Petroleum Engineering, Masterarbeit, 2008.
- [29] WATSON, P. ; MEIZE, B. ; ALSEA, C. ; BLACKWELL, B.: Eastern Gulf of Mexico: Inhibitive Water-Based Drilling Fluid Sets Ultra-Deepwater Records. In: *IADC/SPE Drilling Conference*. Dallas, Texas, 2.-4. March 2004 (IADC/SPE 87131).
- [30] HUELKE, R.: *Persönliche Mitteilung während eines Geschäftsessens*, 24. Januar 2013. – Mitbewesende Fr. Dr. Heike Strauß und Christin Dieterichs.
- [31] SEVERIN, L.: *Beitrag zur Untersuchung von Spülungssystemen für offshore Gashydrat-Bohrungen*, TU Bergakademie Freiberg, Studienarbeit, 2014.
- [32] GRIGG, R. B. ; LYNES, G. L.: Oil-Based Drilling Mud as a Gas-Hydrates Inhibitor. In: *SPE Drilling Engineering* March (1992), S. 32–38.

- [33] ARNOLD, W. (Hrsg.): *Flachbohrtechnik*. 1. Aufl. Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1993. – ISBN 3–342–00640–4.
- [34] HÄFNER, F. ; WAGNER, S. ; FREESE, C.: *Praktikum Geoströmungsmechanik Druchlässigkeitsmessung - Bestimmung der absoluten Durchlässigkeit poröser Stoffe mit Flüssigkeit und Gas / TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau*. 2009. – Praktikumsanleitung.
- [35] STRAUSS, H. ; MANDT, T. ; WOHROW, U.: *Untersuchungen zur Inhibierung von Tongestein: Probleme beim Durchteufen des Deckgebirges tiefer Lagerstätten Norddeutschlands / DGMK*. TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, September 2003 (574). – Abschlussbericht.
- [36] BLAND, R. G.: *Quality Criteria in Selecting Glycols as Alternatives to Oil-Based Drilling Fluid Systems*. In: *Second Intern. Conf. on Health, Safety & Environment in Oil & Gas Exploration & Production*. Jakarta, Indonesia, 25.-27. January 1994 (SPE 27141).
- [37] CHOLET, H. (Hrsg.): *Well Production Practical Handbook*. Paris : Editions TECHNIP, 2000. – ISBN 2–7108–0772–6.
- [38] LAI, D. T. ; DZIALOWSKI, A. K.: *Investigation of Natural Gas Hydrates in Various Drilling Fluids*. In: *SPE/IADC Drilling Conference*. Orleans, Louisiana, 28. March 1989 (SPE/IADC 18637), S. 181–194.
- [39] KOTKOSKIE, T. S. ; WILDEMAN, T. R. ; SLOAN JR., E. D.: *Inhibition of Gas Hydrates in Water-Based Drilling Muds*. In: *SPE Drilling Engineering* June (1992), Nr. SPE 20437, S. 130–136.
- [40] EBELTOFT, H. ; YOUSIF, M. ; SÆRGÅRD, E.: *Hydrate Control During Deepwater Drilling: Overview and New Drilling-Fluid Formulations*. In: *SPE Drilling and Completion* March (2001), S. 19–26.
- [41] NING, F. L. ; JIANG, G. S. ; ZHANG, L. ; TU, Y. Z. ; ZHANG, H.: *Performance of Formate Based Drilling Fluids for Gas Hydrates Drilling in Deep Water*. In: *SPE Asia Pacific Health, Safety, Security and Environment Conference and Exhibition*. Jakarta, Indonesien, 4.-6. August 2009 (SPE 122549).
- [42] JIANG, G. ; LIU, T. ; NING, F. ; TU, Y. ; ZHANG, L. ; YU, Y. ; KUANG, L.: *Polyethylenglycol Drilling Fluid for Drilling in Marine Gas Hydrates-Bearing Sediments: An*

- Experimental Study. In: *Energies* 4 (2011), S. 140–150. – ISSN 1996–1073.
- [43] SCHOFIELD, T. R. ; JUDZIS, A. ; YOUSIF, M. ; TU, Y. Z. ; ZHANG, H.: Stabilisation Of In-Situ Hydrates Enhances Drilling Performance and Rig Safety. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. San Antonio, Texas, 5.-8. October 1997 (SPE 38568), S. 43–50.
- [44] TAKAHASHI, H. ; YONEZAWA, T. ; TAKEDOMI, Y.: Exploration for Natural Hydrate in Nankai-Trough Wells Offshore Japan. In: *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, 30. April - 3. May 2001 (OTC 13040).
- [45] TAKAHASHI, H. ; YONEZAWA, T. ; FERCHO, E.: Operation Overview of the 2002 Mallik Gas Hydrate Production Research Well Program at the Mackenzie Delta in the Canadian Arctic. In: *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, 5.-8. May 2003 (OTC 15124).
- [46] TAN, C. P. ; FREIJ-AYOUB, R. ; CLENNELL, M. B. ; TOHIDI, B. ; YANG, J.: Managing Weillbore Instability Risk in Gas-Hydrate-Bearing Sediments. In: *Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibiton*. Jakarta, Indonesia, 5.-7. April 2005 (SPE 92960).
- [47] TODD, R. J. ; HANNEGAN, D. M. ; HARRALL, S.: New Technology Needs for Methane Hydrates Production. In: *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, 1.-4. May 2006 (OTC 18247).
- [48] MCLEAN, A. ; WILDE, A. ; ZAMORA, M. ; RAFFERTY, M.: The Top 10 Mud-Related Concerns in Deepwater Drilling Operations - Revisited After 10 Years. In: *AADE Fluids Conference and Exhibition*. Houston, Texas, 6.-7. April 2010 (AADE-10-DF-HO-04).
- [49] ZAMORA, M. ; BROUSSARD, P. N. ; STEPHENS, M. P.: The Top 10 Mud-Related Concerns in Deepwater Drilling Operations. In: *SPE International Petroleum Conference and Exhibition*. Villahermosa, Mexico, 1.-3. February 2000 (SPE 59019).
- [50] COLLETT, T. S. ; BOSWELL, R. ; FRYE, M. ; SHEDD, W. ; GODFRIAUX, P. ; DUFRENE, R. ; MCCONNELL, D. ; MROZEWSKI, S. ; GUERIN, G. ; COOK, A. ; JONES, E. ; ROY, R.: Gulf of Mexico Gas Hydrate Joint Industry Project Leg II: Logging-While-Drilling Operation and Challenges. In: *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, 3.-6. May 2010 (OTC 20452).

- [51] RYU, B. J. u. a.: *Korean National Gas Hydrate Program - The Second Ulleung Basin Gas Hydrate Drilling Expedition (UBGH2)*. Daejeon, Korea : Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2010. – ISBN 978–89–93043–56–3 98450.
- [52] ZHANG, G. ; ROGERS, R. E.: Ultra-stability of gas hydrates at 1 atm and 268.2 K. In: *Chemical Engineering Science* 63 (2008), S. 2066–2074.
- [53] REHDER, G. ; ECKL, R. ; ELFGEN, M. ; FALENTY, A. ; HAMANN, R. ; KÄHLER, N. ; KUHS, W. F. ; OSTERKAMP, Hans ; WINDMEIER, Christoph: Methane Hydrate Pellet Transport Using the Self-Preservation Effect: A Techno-Economic Analysis. In: *Energies* 5 (2012), S. 2499–2523.
- [54] FALENTY, A.: „Self preservation“ Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde, 2011 (Teilvortrag SUGAR zum 1. Abschlusstreffen), S. 4–8.
- [55] SCHWEDT, G.: *Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis*. 2. vollst. üb. Aufl. Weinheim : WILEY-VCH, 2008. – ISBN 978–3–527–31206–1.
- [56] LUZI, M.: *Kinetic studies of mixed gas hydrates*. Potsdam, Universität Potsdam, Institut für physikalische Chemie, Diss., 2012.
- [57] OTTO, M.: *Analytische Chemie*. 3. vollst. üb. u. erw. Aufl. Weinheim : WILEY-VCH, 2006. – ISBN 3–527–31416–4.
- [58] SCHICKS, J. M. ; LUZI-HELBIG, M.: Cage occupancy and structural changes during hydrate formation from initial stages to resulting hydrate phase. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 115 (2013), S. 528–536.
- [59] SCHICKS, J. M. ; RIPMEESTER, J. A.: The Coexistence of Two Different Methane Hydrate Phases under Moderate Pressure and Temperature Conditions: Kinetic versus Thermodynamic Products. In: *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004), S. 3310–3313.
- [60] MEZGER, T. G.: *Das Rheologie Handbuch : Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. 3. Aufl. Hannover : Vincentz, 2010. – ISBN 978–3–86630–863–3.
- [61] BLASK, O.: *Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen*. Siegen, Universität-Gesamthochschule Siegen, Fachbereich 8, Diss., 2002.

- [62] <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/de/a/ac/ZweiPlattenModell.GIF>, (abgerufen am 23.05.2012) .
- [63] PAHL, M. ; GLEISSLE, W. ; LAUN, H.-M.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, 1995. – ISBN 3–18–234192–8.
- [64] ALTENBACH, J. ; ALTENBACH, H.: *Einführung in die Kontinuumsmechanik*. Stuttgart : Teubner, 1994. – ISBN 3–519–03096–9.
- [65] <http://www.leichssenring.de/andreas/psa/modelle.gif>, (abgerufen am 23.05.2012) .
- [66] SCHRAMM, G.: *Einführung in die Rheologie und Rheometrie*. 2. Aufl. Karlsruhe : Thermo Electron GmbH, 2004.
- [67] AMERICAN PETROLEUM INSITUTE: Recommended Practice for Field Testing Water-based Drilling Fluids. 2003 (API Recommended Practice 13B-1 Third Edition). – Forschungsbericht.
- [68] CHAMBRE SYNDICALE DE LA RECHERCHE ET DE LA PRODUCTION DU PÉTROLE ET DU GAZ NATURAL (Hrsg.): *Drilling Mud and Cement Slurry Rheology Manual*. Paris : Éditions Technip, 1982. – ISBN 2–7108–0420–4.
- [69] LOTZWICK, G.-U.: *Die Bohrspülung: ein Leitfaden für Studierende und Praktiker*. 2. Aufl. Zwickau : Verl. Wissenschaftliche Scripten, 2002. – ISBN 3928921290.
- [70] BAUER, H. ; FISCHLE, E. ; GEHM, L. ; MARQUARDT, W. ; MEZGER, T. ; OSTERHOLD, M.: *Moderne rheologische Prüfverfahren Teil 1: Bestimmung der Fließgrenze - Grundlagen und Ringversuch / Deutsches Institut für Normung e.V. Berlin, 2005. – DIN Fachbericht Nr. 143 des NPF/NAB-AK 21.1 Rheologie (Pigmente und Füllstoffe)*.
- [71] MØLLER, P. C. F. ; MEWIS, J. ; BONN, D.: Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice. In: *Soft Matter* 2 (2006), S. 274–283. – doi:10.1039/b517840a.
- [72] BARNES, H. A. ; WALTERS, K.: The yield stress myth? In: *Rheologica Acta* 24 (1985), S. 323–326.
- [73] GEHM, L.: *Rheologie : Praxisorientierte Grundlagen und Glossar*. Hannover : Vincentz, 1998. – ISBN 3–87870–449–6.

- [74] TEHRANI, A. ; POPPLESTONE, A.: Modelling the gelling properties of water-based drilling fluids. In: *National Technical Conference & Exhibition*. New Orleans, Louisiana, 2009 (AADE 2009-NTCE-12-02).
- [75] MEZGER, T. G.: *Rheo-Seminar Grundlagen von Anton Paar Ostfildern*. 29./30. November 2011. – Seminarunterlagen und Mitschrift.
- [76] CLARK, P. E.: Drilling Mud Rheologie and the API Recommended Measurements. In: *Production Operation Symposium*. Oklahoma City, Oklahoma, 2.-4. April 1995 (SPE 29543), S. 933–941.
- [77] BERN, P. A. ; MORTON, E. K. ; ZAMORA, M. ; MAY, R. ; MORAN, D. ; HEMPHILL, T. ; ROBINSON, L. ; COOPER, I. ; SHAH, S. ; FLORES, D. V.: Modernization of the API Recommended Practice on Rheology and Hydraulics: Creation Easy Access to Integrated Wellbore Fluids Engineering. In: *IADC/SPE Drilling Conference*. Miami, Florida, 21.-23. February 2006 (IADC/SPE 98743).
- [78] AMERICAN PETROLEUM INSITUTE: Rheology and Hydraulics of Oil-well Drilling Fluids. 2006 (API Recommended Practice 13D Fifth Edition). – Forschungsbericht.
- [79] HERZHAFT, B. ; PEYSSON, Y. ; ISAMBOURG, P. ; TOURE, Am. ; TOURE, Ab.: Rheological Properties of Drilling Muds in Deep Offshore Conditions. In: *IADC/SPE Drilling Conference*. Amsterdam, Niederlande, 27. February - 1. March 2001 (SPE/IADC 67736).
- [80] POWER, D. ; ZAMORA, M.: Drilling Fluid Yield Stress: Measurement Techniques for Improved understanding of Critical Drilling Fluid Parameters. In: *American Association of Drilling Engineers*. Houston, Texas, 1.-3. April 2003 (AADE-03-NTCE-35).
- [81] HERZHAFT, B. ; RAGOUILLAUX, A. ; COUSSOT, P.: How To Unify Low-Shear-Rate Rheology and Gel Properties of Drilling Muds: A Transient Rheological and Structural Model for Complex Well Applications. In: *IADC/SPE Drilling Conference*. Miami, Florida, 21.-23. February 2006 (IADC/SPE 99080).
- [82] BLANCO, J. ; OCANDO, D. ; LANZA, A. ; RENDON, R. ; RODERÍGUES, F. ; CALIGIORE, A. ; ACOSTA, J. ; CARRERO, N.: Viscoelastic Systems as an Alternative to UBD for Drilling a Severely Fractured Limestone Reservoir. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Anaheim, Kalifornien, 11.-14. November 2007 (SPE 109203).

- [83] OZBAYOGLU, E.: Rheological Characterization of Non-Newtonian Drilling Fluids Considering Gelation Process. In: *Tagungsband 63. Berg- und Hüttenmännischer Tag Freiburger Forschungsforum* TU Bergakademie Freiberg, 2012, S. 1–17.
- [84] KIM, K. ; KIM, K.-R. ; KIM, Y.-G. ; CHO, Y.-K. ; KANG, D.-J. ; TAKEMATSU, M. ; VOLKOV, Y.: Water masses and decadal variability in the East Sea (Sea of Japan). In: *Progress in Oceanography* 61 (2004), S. 157–174.
- [85] HOLDER, G. D. ; ZETTS, S. P. ; PRADHAN, N.: Phase Behavior in Systems Containing Clathrate Hydrates. In: *Reviews in Chemical Engineering* 5, Nr. 1-4 (1988), S. 1–70.
- [86] TU Bergakademie Freiberg: Excel-Kalkulationsprogramm, unveröffentlicht .
- [87] HEIERMANN, M.: *Persönliche Mitteilung im Email-Kontakt*. Mitarbeiterin bei Halliburton, 1.9. 2014.
- [88] FREESE, C.: *Persönliche Mitteilung während eines Gespräches über die Versuchsplanung mit der Gashydratzelle*, 11. Februar 2013. – Mitbewesende Dr. Heike Strauß und Angelika Liedke.
- [89] KÖCKRITZ, V. ; ROZENGARD, N.: Investigation of Hydrate Formation Temperature of Methane-Water- and Natural-Gas-Water-Mixtures with Kinetic Inhibitors / TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau. 2007. – Abschlussbericht. – unveröffentlicht.
- [90] KESTER, D. R. ; DUEDALL, I. W. ; CONNORS, D. N. ; PYTKOWICZ, R. M.: Preparation of Artificial Seawater. In: *Limnology & Oceanography* 12 (1967), Nr. 1, S. 176–179.
- [91] ZHURKO, F. V. ; MANAKOV, A. Y. ; KOSYAKOV, V. I.: Formation of gas hydrates in the systems methane–water–ROH (ROH=ethanol, n-propanol, i-propanol, i-butanol). In: *Chemical Engineering Science* 65 (2010), S. 900–905.
- [92] SCHICKS, J. M. ; NAUMANN, R. ; ERZINGER, J. ; HESTER, K. C. ; KOH, C. A. ; E. D. SLOAN, Jr.: Phase Transitions in Mixed Gas Hydrates: Experimental Observations versus Calculated Data. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), Nr. 23, S. 11468–11474.
- [93] AHMED, T.: *Reservoir Engineering Handbook*. 2. Aufl. Boston : Gulf Professional Publishing, 2001. – ISBN 0–88415–770–9.

- [94] MAKOGON, Y. F. ; MAKOGON, T. Y. ; HOLDITCH, S. A.: Gas Hydrate Formation and Dissociation with Thermodynamic and Kinetic Inhibitors. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Houston, Texas, 3.-6. October 1999 (SPE 56568).
- [95] SCHULZ, A. ; STRAUSS, H. ; REICH, M.: Modern rheological analysis of drilling fluids. In: *Proceedings of the 32th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering*. Nantes, France, 9.-14. June 2013 (OMAE2013-11580).
- [96] TEODORIU, C. ; PEITZ, R. ; PHOCHKHUAL, G.: Experimental Study of Drilling through Gas Hydrates Using a Novel Experimental Drilling Setup. Celle, 25. April 2014 (Vortrag zur DGMK-Frühjahrstagung).
- [97] Produktinformationen von M-I SWACO:
http://www.slb.com/ /media/Files/miswaco/product_sheets/flo_vis_plus.ashx.
http://www.slb.com/ /media/Files/miswaco/product_sheets/pts-200.ashx.
http://www.slb.com/ /media/Files/miswaco/product_sheets/thrutrol.ashx.
http://www.slb.com/ /media/Files/miswaco/product_sheets/thrucarb.ashx.
http://www.slb.com/ /media/Files/miswaco/product_sheets/kla-cure.ashx.
http://www.slb.com/ /media/Files/miswaco/product_sheets/polypac_elv.ashx.
http://www.slb.com/services/miswaco/services/drilling_fluid/df_products/biocides/mi_cide.aspx, (abgerufen am 05.07.2012) .
- [98] <http://www.spin2000.net/fmi/xsl/spin/SPIN/spinnace/industrial.xml?-db=SPINstof&-lay=SpinIndustUse+Code&-max=1&-token.1=code&-skip=22787&-token.0=C107200&-findall>, (abgerufen am 08.08.2014) .
- [99] <http://www.spin2000.net/fmi/xsl/spin/SPIN/spinuset/usetcountry.xml?-db=SPINstof&-lay=SpinUse+total+sort+country&-skip=22787&-max=1&-findall>, (abgerufen am 08.08.2014) .
- [100] <http://api.commissiener.nl/docs/mer/p20/p2068/2068-035mijnbouwmilieuvergunning.pdf>, (abgerufen am 08.08.2014) .
- [101] http://www.chemtek.co.uk/data_sheets/RAW_HYTREAT.pdf, (abgerufen am 08.08.2014) .
- [102] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C25322683&Mask=2>, (abgerufen am 08.08.2014) .

-
- [103] CHEMIEINGENIEURWESEN (GVC), Verein Deutscher Ingenieure; VDI-Gesellschaft V. (Hrsg.): *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*. 10. bearb. und erw. Aufl. Berlin : Springer-Verlag, 2006 (Dca 3). – ISBN 3-540-25504-4.
- [104] PIETSCH, E.: *Rheologie und Rheometrie*. – Einführende Vorlesung an der TU Bergakademie Freiberg; kein Datum verfügbar.
- [105] DIETERICHS, C.: *Vergleichende Untersuchungen zum Profil von Bohrspülungen für den Einsatz in Tiefseebohrungen*, TU Bergakademie Freiberg, Diplomarbeit, 2013.

Verzeichnis der Anhänge

A Anhang zu Gashydraten	105
B Anhang zur Rheologie	121
C Inhalt der CD	126

A Anhang zu Gashydraten

Tab. A.1: Künstliches Meerwasser mit einer Salinität von 35 g/kg nach KESTER [90]

Substanz	Menge in g/kg Lösung	Ion	Konzentration in mol/l Wasser
deion. Wasser	958,745	Na ⁺	0,478
NaCl	23,926	K ⁺	0,010
Na ₂ SO ₄	4,008	Mg ²⁺	0,055
KCl	0,677	Ca ²⁺	0,011
NaHCO ₃	0,196	Cl ⁻	0,567
KBr	0,098	SO ₄ ²⁻	0,029
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	10,831	Br ⁻	0,0009
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	1,519	HCO ₃ ⁻	0,002

Tab. A.2: Inhaltsstoffe des Drill-in Fluids (DIF)

Stoffklasse	Menge in g/l Spülung	Funktion
Leitungswasser	870	
Natriumformiat	60	Aussalzen
polyanionische Cellulose	k.A.	Flitratensenker [97]
Stärke	k.A.	Filtratsenker [97]
organophile Kreide	k.A.	bridging; sehr feine Körnung (nicht für GH-Versuche) [97]
syn. Polymer aus Aminosäuren	k.A.	Toninhibierung [97]
Kreide	47,5	bridging (nicht für GH-Versuche)
Mischung aus alkal. Polymeren	k.A.	Schmierung, pH-Puffer [97]
Bakterizid	k.A.	Abtötung von Bakterien [97]
MgO	4	pH-Wert-Einstellung
gereinigtes Xanthan	1,5	Viskosifier [97]

Zusammensetzung der kinetischen Inhibitoren Clariant 9826 und Baker Petrolite 85597

Beide Additive sind industrielle Produkte.

Clariant 9826 ist ein von der Firma CLARIANT OIL SERVICES produzierter kinetischer Hydratinhibitor mit dem Produktnamen HYTREAT 9826. Dem Sicherheitsdatenblatt ist folgende Zusammensetzung zu entnehmen: Ethandiol (CAS-Nr. 107-21-1) 30 - 60 %; Ether carboxylic acid amide (CAS-Nr. 372515-65-6) 10 - 30 % und Propan-2-ol (CAS-Nr. 67-63-0; Isopropanol) <1 %. Bei Überprüfung der CAS-Nummern stellt sich heraus, dass die zweit genannte Nummer ebenso wenig wie der Substanzname existiert. Internetrecherchen ergaben mit GOOGLE unter dem Suchwort „CAS-No. 372515-65-6“ vier Treffer [98, 99, 100, 101],

die diese CAS-Nummer beinhalten. Die Seiten [98] und [99] weisen dieser CAS-Nummer den Substanznamen Poly(oxy-1,2-ethandiyl) zu. Wird dieser Name bei GOOGLE gesucht, gelangt der erste Treffer zur NIST-Datenbank [102] (National Institute of Standards and Technology). Als Synonym für diesen Namen wird Glycol oder Polyethylene glycol mit der CAS-Nummer 25322-68-3 genannt. Somit kann angenommen werden, dass die gesuchte Substanz der kinetische Inhibitor PEG ist. Die Seite [100] zeigt u. a. das Sicherheitsdatenblatt des kinetischen Inhibitors HYTREAT 9838K von CLARIANT UK LTD. und die Seite [101] ist ebenfalls ein Sicherheitsdatenblatt des Inhibitors RAW HYTREAT der Firma CHEMTEK LIMITED. Die Kontaktaufnahme zu CLARIANT INTERNATIONAL LTD | BU OIL & MINING SERVICES erbrachte am 11.08.2014 die Bestätigung, dass nur zwei Komponenten, nämlich Monoethylenglycol und Isopropanol im Produkt enthalten sind.

Baker Petrolite 85597 ist ein kombinierter Hydrat- und Korrosionsinhibitor der Fa. BAKER HUGHES mit dem Produktname HI-M-PACT™ HIW85597 KHI/CI. Dabei steht das Kürzel KHI/CI für kinetic hydrate inhibitor/ corrosion inhibitor. Auch dieser Inhibitor enthält zu 30 bis 60 % Ethandiol sowie 2-Butoxyethanol zu 30 - 60 % (CAS-Nr. 111-76-2) und weitere fünf Inhaltsstoffe, deren angegebene CAS-Nummern existieren.

Da beide industriellen kinetischen Inhibitoren zu einem großen Anteil den (thermodynamischen) Inhibitor Ethylenglycol enthalten, wird angenommen, dass dieser im Wesentlichen für die Wirkung auf Gashydrate verantwortlich ist. Die Frage, warum die Produkte als kinetische Inhibitoren deklariert sind, obwohl sie hauptsächlich einen thermodynamischen Inhibitor enthalten, kann nicht abschließend beantwortet werden.

Mengenverhältnis von Wasser zu Methan im VB 1 (zu Kap. 5.4.1) Mit der nachfolgenden Rechnung soll ermittelt werden, ob die Methan- oder die Wasserphase im Überschuss in der Gashydratzelle vorhanden ist. Es werden bei 20°C (293,15 K) 70 g deion. Wasser ($m_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \text{ g}$; Molmasse $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,015 \text{ g/mol}$) in die Gashydratzelle mit einem Volumen von 208 ml eingefüllt und ein Methangasdruck von 90 bar ($9 \cdot 10^6 \text{ Pa}$) aufgegeben. Zunächst soll berechnet werden, wie viel Mol Wasser $n_{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. Methan n_{CH_4} sich in der Zelle befinden. Zuerst wird die Wassermenge berechnet. (Die hier genutzten Formelzeichen und Indizes sind nicht im Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen aufgeführt, gelten nur für die in diesem Abschnitt durchgeführten Rechnungen und werden hier erklärt.)

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{70 \text{ g}}{18,015 \text{ g/mol}} = \underline{3,886 \text{ mol}} \quad (18)$$

Es befinden sich 3,886 mol Wasser in der Gashydratzelle. Für die Berechnung der Methanmenge (bei angenommener Reinheit von 100 %) muss der Realgasfaktor z bekannt sein.

Dieser beträgt $z = 0,866$ (297,15 K und 90 bar). Die Methanmenge in der Zelle berechnet sich wie folgt:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{V \cdot p}{z \cdot R \cdot T} = \frac{0,000138 \text{ m}^3 \cdot 9 \cdot 10^6 \text{ Pa}}{0,866 \cdot 8,3145 \text{ J/K mol} \cdot 293,15 \text{ K}} = \underline{0,588 \text{ mol}} \quad (19)$$

Es befinden sich 0,588 mol Methan in der Gashydratzelle vor Versuchsbeginn. Bei den Versuchen des VB 1 wurde die Gashydratzelle isochor auf 1 °C (274,15 K) abgekühlt, währenddessen sich Methanhydrat bildet. Bei 1 °C beträgt der Gleichgewichtsdruck für Methanhydrate nach SLOAN 28,95 bar (2,895 MPa). Ist genügend Wasser vorhanden, würde also der Methanmoleküleinbau in die Wasserkäfige der Gashydratstruktur solange von statten gehen, bis ein Druck von 28,95 bar in der Zelle erreicht ist (oder die Gashydratstruktur gesättigt ist). Bei diesem Druck bliebe in der Gasphase noch eine gewisse Menge an Methanmolekülen $n_{\text{CH}_4}^g$ zurück. Diese Menge berechnet sich wie folgt, wobei wiederum der Realgasfaktor bekannt ist mit $z = 0,934$ (274,15 K und 28,95 bar).

$$n_{\text{CH}_4}^g = \frac{V \cdot p}{z \cdot R \cdot T} = \frac{0,000138 \text{ m}^3 \cdot 2,895 \cdot 10^6 \text{ Pa}}{0,934 \cdot 8,3145 \text{ J/K mol} \cdot 274,15 \text{ K}} = \underline{0,188 \text{ mol}} \quad (20)$$

Es verbleiben 0,188 mol Methan in der Gasphase. Für den Einbau in die Gashydratkäfige stehen also

$$n_{\text{CH}_4}^{\text{GH}} = n_{\text{CH}_4} - n_{\text{CH}_4}^g = 0,588 \text{ mol} - 0,188 \text{ mol} = \underline{0,400 \text{ mol}} \quad (21)$$

0,400 mol Methan zur Verfügung. Beim Abwarten des Gleichgewichtszustandes (bei vollständiger Füllung aller Gashydratkäfige mit Methan), wäre das Verhältnis von Wassermenge zu Methanmenge in der Gashydratzelle größer, als das in der Literatur für Methanhydrat abgegebene von 5,75 bis 7,4 nach MORIDIS [7]. Wasser ist also im Überschuss.

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_4}^{\text{GH}}} = \frac{3,886 \text{ mol}}{0,400 \text{ mol}} = \underline{\underline{9,7}} \quad (22)$$

Würde das Verhältnis von Wassermolekülen zu Methanmolekülen bei 5,75 liegen, könnten maximal 74,6 % des flüssigen Wassers, das vor Versuchsbeginn vorgelegt wurde, in vollständig gesättigtes Methanhydrat umgesetzt werden. Während der Versuche ist jedoch anzunehmen, dass sämtliches Wasser zu Gashydrat umgesetzt wurde, was jedoch nicht mit Methan gesättigt war. Um eine feste Gashydratphase zu erzeugen, ist die vollständige Sättigung der Käfige nicht nötig. Bei den Versuchen wurde beobachtet, dass die Magnetschaukel in der Hydratphase fest friert und auch die Sichtfenster vollständig mit einer weißen, eisähnlichen Masse belegt sind.

Für einen Versuch (DWA1) soll beispielhaft berechnet werden, wie viel Gas tatsächlich während des Versuches in die Gashydratphase eingebaut wurde. Dazu wird ein Punkt aus der Abkühlkurve als Punkt A herangezogen, der die Ausgangsbedingungen wiedergibt. Die Temperatur beträgt an diesem Punkt $17,36^\circ\text{C}$ ($290,51\text{ K}$), der Druck ist $86,78\text{ bar}$ ($8,678 \cdot 10^6\text{ Pa}$) und der zugehörige Realgasfaktor ist $z_A = 0,863$. Am Druckminimum D ist das meiste Gas in die Gashydratkäfige eingebaut. Die Bedingungen bei D sind $75,24\text{ bar}$ ($7,524 \cdot 10^6\text{ Pa}$) und $11,63^\circ\text{C}$ ($284,78\text{ K}$) mit einem Realgasfaktor $z_D = 0,862$. Es befinden sich an Punkt A vor der Gashydratbildung

$$n_{\text{CH}_4}^{\text{gA}} = \frac{V \cdot p}{z_A \cdot R \cdot T} = \frac{0,000138\text{ m}^3 \cdot 8,678 \cdot 10^6\text{ Pa}}{0,0,863 \cdot 8,3145\text{ J/K mol} \cdot 290,51\text{ K}} = \underline{0,575\text{ mol}} \quad (23)$$

Methan in der Gasphase. An Punkt D befinden sich nach der Gashydratbildung

$$n_{\text{CH}_4}^{\text{gD}} = \frac{V \cdot p}{z_D \cdot R \cdot T} = \frac{0,000138\text{ m}^3 \cdot 7,524 \cdot 10^6\text{ Pa}}{0,0,862 \cdot 8,3145\text{ J/K mol} \cdot 284,78\text{ K}} = \underline{0,509\text{ mol}} \quad (24)$$

Methan in der Gasphase. Mit

$$n_{\text{CH}_4}^{\text{GH}} = n_{\text{CH}_4}^{\text{gA}} - n_{\text{CH}_4}^{\text{gD}} = 0,575\text{ mol} - 0,509\text{ mol} = \underline{0,066\text{ mol}} \quad (25)$$

sind lediglich $0,066\text{ mol}$ Methan am Druckminimum in die Gashydratphase eingebaut, womit das Wasser/Methan-Verhältnis $58,9$ beträgt. Selbst bei dieser geringen Belegung der Gashydratkäfige ist eine feste Hydratphase in der Gashydratzelle vorhanden. Für zukünftige Untersuchungen sollte eine wesentlich längere Wachstumszeit für die Methanhydrate vorgesehen werden, auch wenn durch die Kippeinrichtung eine gute Durchmischung von Gas und Wasser gewährleistet war.

Die Dichteänderung der Wasserphase beim Übergang in die Gashydratphase wurde vernachlässigt.

Maximaldruckberechnung für die Injektionsversuche (zu Kap. 5.4.2) Gesucht ist der Druck p_0 , der am Anfang eines Versuches eingestellt werden muss, wenn der Druck nach der Injektion von 50 ml Flüssigkeit nicht über 100 bar (10 MPa) bei 20°C (293 K) ansteigen soll. Dazu wird rückwärts gerechnet. (Die hier genutzten Indizes werden hier erklärt, sind nicht im Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen aufgeführt und gelten nur für die in diesem Abschnitt durchgeführten Rechnungen.)

Isochore Abkühlung von 20°C auf 1°C : Es gilt

$$V = \frac{z \cdot R \cdot T}{p} \quad (26)$$

Da V und R konstant sind, vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$\frac{z \cdot T}{p} = \textit{konstant} \quad (27)$$

Mit den gegebenen Größen

$$T_1 = 20^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$$

$$T_2 = 1^\circ\text{C} = 274,15 \text{ K}$$

$$p_1 = 100 \text{ bar}$$

$$z_1 = 0,856$$

$$z_2 \approx 0,820 \text{ (geschätzt bei } 274,15 \text{ K und } 90 \text{ bar)}$$

Somit ergibt sich für p_2

$$p_2 = \frac{z_2 \cdot T_2}{z_1 \cdot T_1} \cdot p_1 = \frac{0,856 \cdot 274,15 \text{ K}}{0,820 \cdot 293,15 \text{ K}} \cdot 100 \text{ bar} \quad (28)$$

$$\underline{p_2 = 89,6 \text{ bar}} \quad (29)$$

Es folgt eine isotherme Expansion durch die „umgekehrte Injektion“, wobei p_3 gesucht ist:
Es gilt

$$p \cdot V = \textit{konstant} \quad (30)$$

Mit den gegebenen Größen

$$V_2 = 108 \text{ ml}$$

$$V_3 = 158 \text{ ml}$$

$$p_2 = 89,6 \text{ bar}$$

$$z_2 \approx z_3$$

ergibt sich für p_3

$$p_3 = \frac{p_2 \cdot V_2}{V_3} = \frac{89,6 \text{ bar} \cdot 108 \text{ ml}}{158 \text{ ml}} \quad (31)$$

$$\underline{p_3 = 61,2 \text{ bar}} \quad (32)$$

Es folgt eine isochore Aufheizung von 1°C auf 20°C : Mit den gegebenen Größen

$$T_3 = 1^\circ\text{C} = 274,15 \text{ K}$$

$$T_4 = 20^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K}$$

$$p_3 = 61,2 \text{ bar}$$

$z_3 = 0,867$ (274,15 K und 61,2 bar)

$z_4 \approx 0,890$ (geschätzt bei 293,15 K und 70 bar)

Somit ergibt sich für p_4

$$p_4 = \frac{z_4 \cdot T_4}{z_1 \cdot T_3} \cdot p_3 = \frac{0,890 \cdot 293,15 \text{ K}}{0,867 \cdot 274,15 \text{ K}} \cdot 61,2 \text{ bar} \quad (33)$$

$$\underline{\underline{p_2 = 67,2 \text{ bar}}} \quad (34)$$

Wird also bei Versuchsbeginn ein Methandruck von knapp 70 bar (7 MPa) aufgegeben, so übersteigt der Druck nach Injektion von 50 ml Flüssigkeit zu den Gashydraten und anschließender Aufheizung nicht den zulässigen Druck von 100 bar (10 MPa).

Die Bestimmung des Kompressibilitätsfaktors $z(T, p)$ erfolgt nach SOAVE-REDLICH-KWONG [93, S. 1092f]. Dazu werden die kritischen Größen und Stoffwerte [103] für Methan genutzt. Die hier genutzten Formelzeichen sind der Literaturstelle entnommen, werden nicht im Symbol- und Abkürzungsverzeichnis aufgeführt und gelten nur für die in diesem Abschnitt durchgeführten Rechnungen.

$T_c = 190,6 \text{ K}$

$p_c = 46,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$T_s = 111,6 \text{ K}$

$p_0 = 0,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$R = 8,3145 \text{ J/K mol}$

Azentrität:

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{T_s}{T_c - T_s} \cdot \log_{10} \left(\frac{p_c}{p_0} \right) - 1 \quad (35)$$

$$m = 0,480 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2 \quad (36)$$

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (37)$$

Konstanten a, b, A und B:

$$a = 0,42747 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \quad (38)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c} \quad (39)$$

$$A = \frac{a \alpha p}{(R T)^2} \quad (40)$$

$$B = \frac{b p}{R T} \quad (41)$$

SOAVE-REDLICH-KWONG-Ansatz:

$$p = \frac{R T}{V - b} - \frac{a \alpha}{V(V + b)} \quad (42)$$

Mit

$$V = \frac{z R T}{p} \quad (43)$$

ergibt sich nach Substitution und Umformung

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \cdot Z - A B = 0 \quad (44)$$

Nach Ermittlung von $Z_{\max} = z$ kann $p/(T \cdot z)$ über T aufgetragen werden.

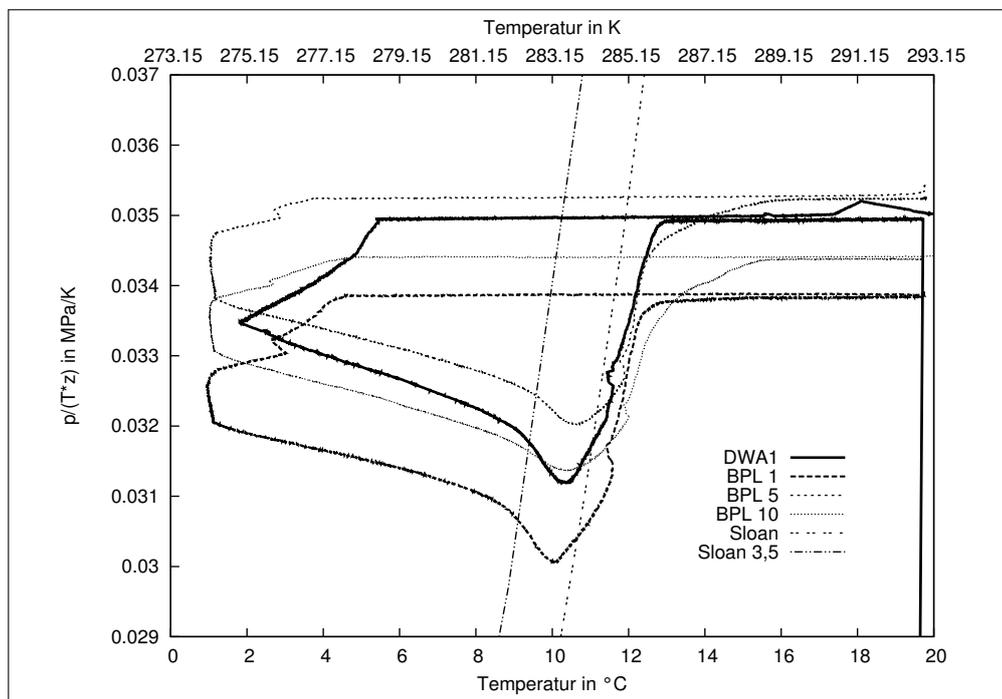


Abb. A.1: Messkurven der Versuche mit dem kinetischen Inhibitor Baker Petrolite 85597 in deion. Wasser

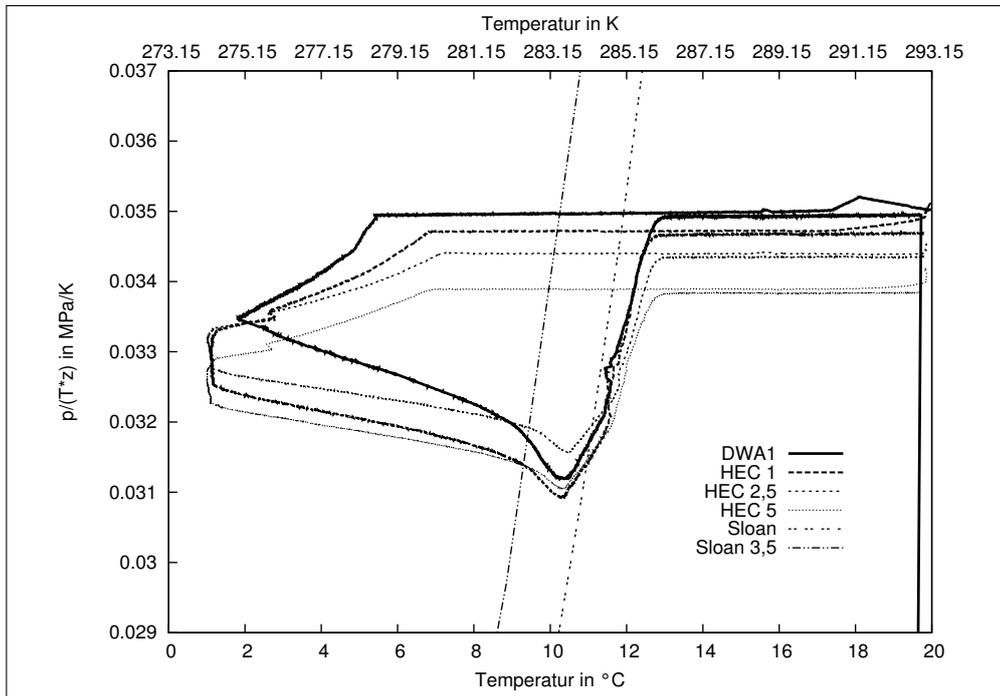


Abb. A.2: Messkurven der Versuche mit dem kinetischen Inhibitor Hydroxyethylcellulose in deion. Wasser

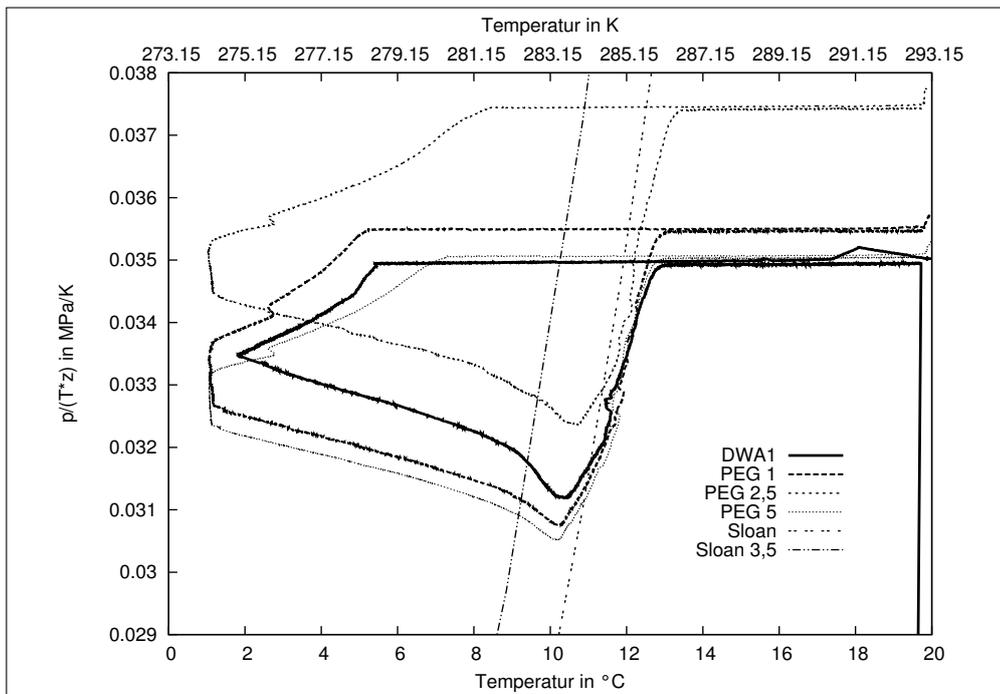


Abb. A.3: Messkurven der Versuche mit dem kinetischen Inhibitor Polyethylenglycol in deion. Wasser

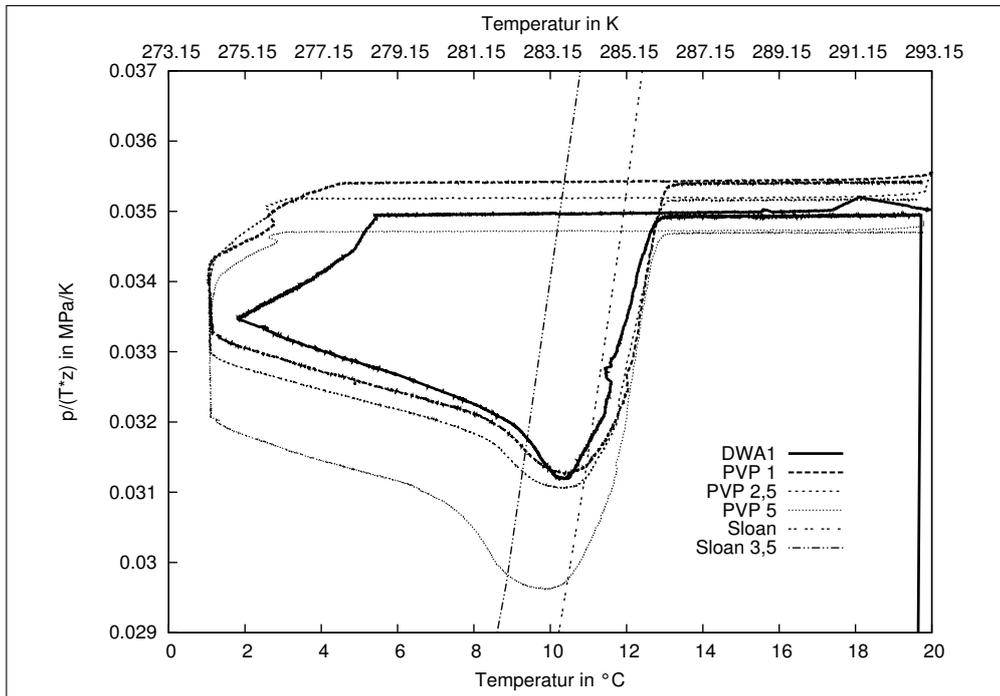


Abb. A.4: Messkurven der Versuche mit dem kinetischen Inhibitor Polyvinylpyrrolidon in deion. Wasser

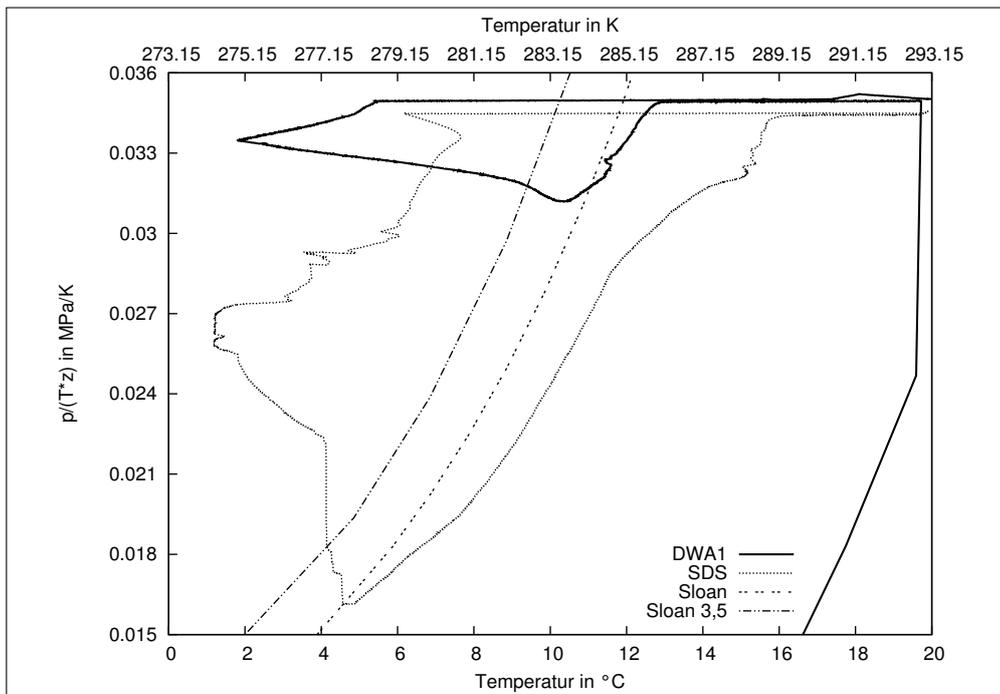


Abb. A.5: Messkurven der Versuche mit dem kinetischen Inhibitor Natriumdodecylsulfat in deion. Wasser

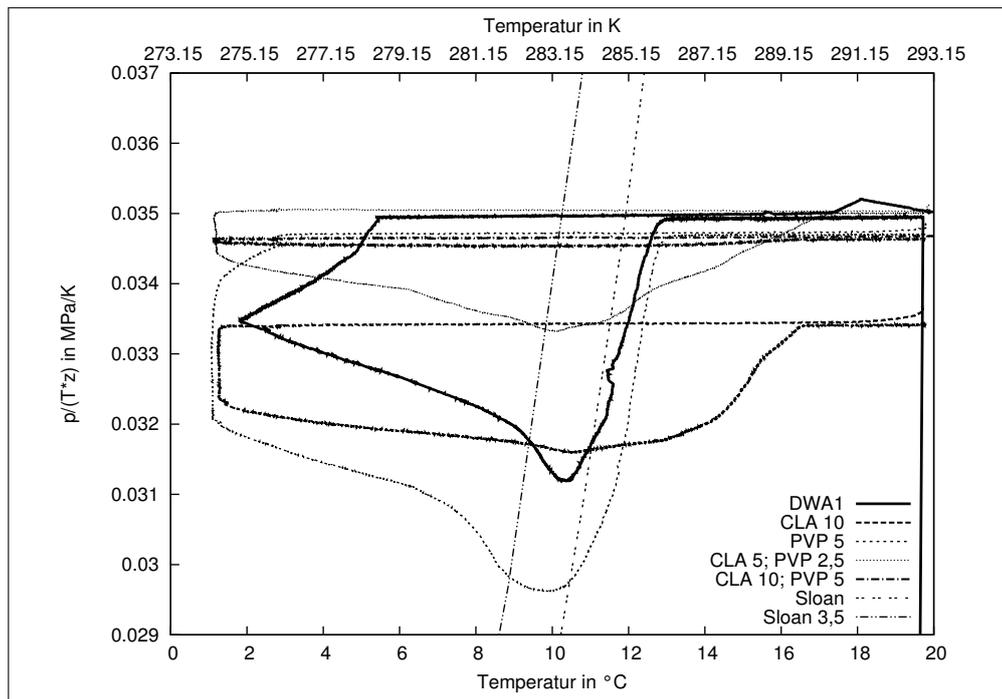


Abb. A.6: Messkurven der Versuche mit den kinetischen Inhibitoren Clariant 9826 und PVP in Kombination

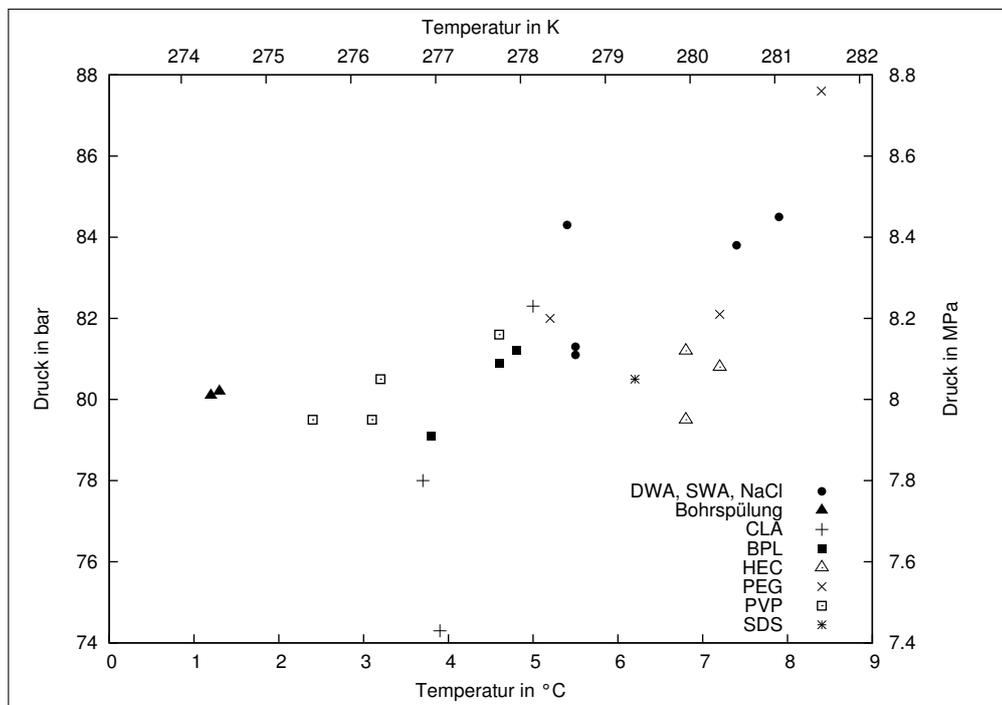


Abb. A.7: Übersicht zum direkten Vergleich der p-T-Werte des Bildungsbeginns des Versuchsblocks 1. Die Versuche, bei denen PVP in der Lösung enthalten war, sind mit PVP in der Legende zusammen gefasst

Tab. A.3: Ergebnisse aus Versuchsblock 1

Substanz	Gleichgewichtswert B		Bildungsbeginn C		Druckminimum D		Fläche in bar (in kPa)	Bemerkung
	T in °C (in K)	p in bar (in MPa)	T in °C (in K)	p in bar (in MPa)	T in °C (in K)	p in bar (in MPa)		
DWA 1	12,9 (286,0)	84,4 (8,44)	5,5 (278,7)	81,1 (8,11)	10,4 (283,6)	75,2 (7,52)	0,22 (22)	keine Halteperiode
DWA 2	12,9 (286,1)	84,4 (8,44)	5,5 (278,7)	81,3 (8,13)	10,5 (283,7)	77,0 (7,70)	0,20 (20)	
DWA 3	12,9 (286,1)	87,1 (8,71)	5,4 (278,6)	84,3 (8,43)	10,3 (283,5)	77,3 (7,73)	0,26 (26)	
SWA	12,1 (285,3)	85,9 (8,59)	7,4 (280,6)	83,8 (8,38)	9,1 (282,3)	78,8 (7,88)	0,16 (16)	
NaCl	12,0 (285,2)	85,8 (8,58)	7,9 (281,1)	84,5 (8,45)	9,1 (282,3)	78,8 (7,88)	0,19 (19)	stimmt sehr gut mit SWA überein
DIF	10,3 (283,5)	84,3 (8,43)	1,2 (274,4)	80,1 (8,01)	7,6 (280,8)	80,8 (8,08)	0,07 (7)	Auflös. beginnt eher als bei DWA & SWA
GLY	10,9 (284,1)	84,4 (8,44)	1,3 (274,5)	80,2 (8,02)	7,5 (280,7)	78,3 (7,83)	0,17 (17)	Auflös. vergleichbar mit DIF, Schaumbildung
RHL		keine Gashydratbildung						
CLA 1	15,9 (289,1)	87,4 (8,74)	5,0 (278,2)	82,3 (8,23)	10,7 (283,9)	78,0 (7,80)	0,25 (25)	Der Zerfall erfolgt in 3 Stufen
CLA 5	16,3 (289,5)	83,6 (8,36)	3,7 (276,9)	78,0 (7,80)	10,6 (283,8)	76,1 (7,61)	0,22 (22)	Der Zerfall erfolgt in 3 Stufen
CLA 10	16,6 (289,8)	82,8 (8,28)	3,9 (277,1)	74,3 (7,43)	10,6 (283,8)	76,2 (7,62)	0,21 (21)	Der Zerfall erfolgt in 3 Stufen
BPL 1	12,4 (285,6)	81,4 (8,14)	4,6 (277,6)	78,4 (7,84)	10,1 (283,3)	72,7 (7,27)	0,25 (25)	
BPL 5	15,8 (289,0)	86,5 (8,65)	3,8 (277,0)	80,9 (8,09)	10,7 (283,9)	77,2 (7,72)	0,38 (38)	
BPL 10	15,5 (288,7)	83,9 (8,39)	4,8 (277,8)	79,1 (7,91)	11,0 (284,2)	75,2 (7,52)	0,25 (25)	Schaukel friert nicht ganz fest
HEC 1	12,6 (288,8)	83,6 (8,36)	6,8 (280,0)	81,2 (8,12)	10,3 (283,5)	74,7 (7,47)	0,26 (26)	
HEC 2,5	12,8 (286,0)	83,1 (8,31)	7,2 (280,4)	80,8 (8,08)	10,5 (283,7)	76,1 (7,61)	0,19 (19)	
HEC 5	12,9 (286,1)	82,0 (8,20)	6,8 (280,0)	79,5 (7,95)	10,3 (283,5)	74,9 (7,49)	0,25 (25)	
PEG 1	12,9 (286,1)	85,5 (8,55)	5,2 (278,4)	82,0 (8,20)	10,2 (283,4)	74,3 (7,43)	0,35 (35)	
PEG 2,5	13,3 (286,5)	89,9 (8,99)	8,4 (281,6)	87,6 (8,76)	10,7 (283,9)	77,9 (7,79)	0,36 (36)	starke Schaumbildung bei Auslösung
PEG 5	12,8 (286,0)	84,6 (8,46)	7,2 (280,4)	82,1 (8,21)	10,7 (283,9)	73,7 (7,37)	0,31 (31)	
PVP 1	13,1 (286,3)	85,5 (8,55)	4,6 (277,6)	81,6 (8,16)	10,4 (283,6)	75,4 (7,54)	0,34 (34)	
PVP 2,5	13,0 (286,2)	84,9 (8,49)	3,2 (276,4)	80,5 (8,05)	10,3 (283,5)	74,9 (7,49)	0,34 (34)	
PVP 5	12,9 (286,1)	83,8 (8,38)	3,1 (276,3)	79,5 (7,95)	10,8 (284,0)	71,7 (7,17)	0,41 (41)	
SDS 5	16,1 (289,3)	84,8 (8,48)	6,2 (279,4)	80,5 (8,05)	12,6 (288,8)	39,9 (3,99)	1,14 (114)	
CLA 5 PVP 2,5	17,3 (290,5)	79,1 (7,91)	-	-	10,1 (283,3)	79,8 (7,98)	0,17 (17)	Pkt. C nicht feststellbar
CLA 10 PVP 5	16,3 (289,5)	85,5 (8,55)	-	-	8,4 (281,6)	81,5 (8,15)	0,01 (1)	Pkt. C nicht feststellbar, Schaukel friert n. fest
CLA 5 SWA	15,7 (288,9)	90,4 (9,04)	-	-	9,7 (282,9)	82,8 (8,28)	0,22 (22)	Pkt. C nicht feststellbar, Schaukel friert n. fest
CLA 10 SWA	15,8 (289,0)	88,2 (8,82)	-	-	10,0 (283,2)	84,2 (8,42)	0,06 (6)	Pkt. C nicht feststellbar, Schaukel friert n. fest
PVP 2,5 SWA	11,6 (284,8)	83,6 (8,36)	2,4 (275,6)	79,5 (7,95)	8,4 (281,6)	74,4 (7,44)	0,28 (28)	
PVP 5 SWA	11,0 (284,2)	79,4 (7,94)	-	-	4,5 (277,5)	68,4 (6,84)	0,29 (29)	Pkt. C nicht feststellbar, Schaukel friert n. fest
CLA 5 PVP 2,5 SWA	15,8 (289,0)	86,7 (8,67)	-	-	9,3 (282,5)	82,8 (8,28)	0,03 (3)	Pkt. C nicht feststellbar
CLA 10 PVP 5 SWA		keine Gashydratbildung						

Tab. A.4: Ergebnisse aus Versuchsblock 2

Substanz	Gleichgewichtswert B		tats. Konz. am Versuchsende in g/l
	T in °C (in K)	p in bar (in MPa)	
DWA inj	13,0 (286,2)	88,0 (8,80)	
DIF	12,1 (285,3)	83,9 (8,39)	
GLY	13,0 (286,2)	89,0 (8,90)	
CLA 5 inj	16,5 (289,7)	89,3 (8,93)	2,3
CLA 10 inj	16,4 (289,6)	88,6 (8,86)	4,7
PVP 5 inj	13,6 (286,8)	89,1 (8,91)	2,3
CLA 10 PVP 5 inj	17,8 (291,0)	88,7 (8,87)	4,6; 2,3
DIFCLA 10 inj	13,5 (286,7)	65,7 (6,57)	4,6
CLA 10 inj 68	15,8 (289,0)	78,3 (7,83)	4,5
CLA 10 inj 80	17,7 (290,9)	100,4 (10,04)	4,5

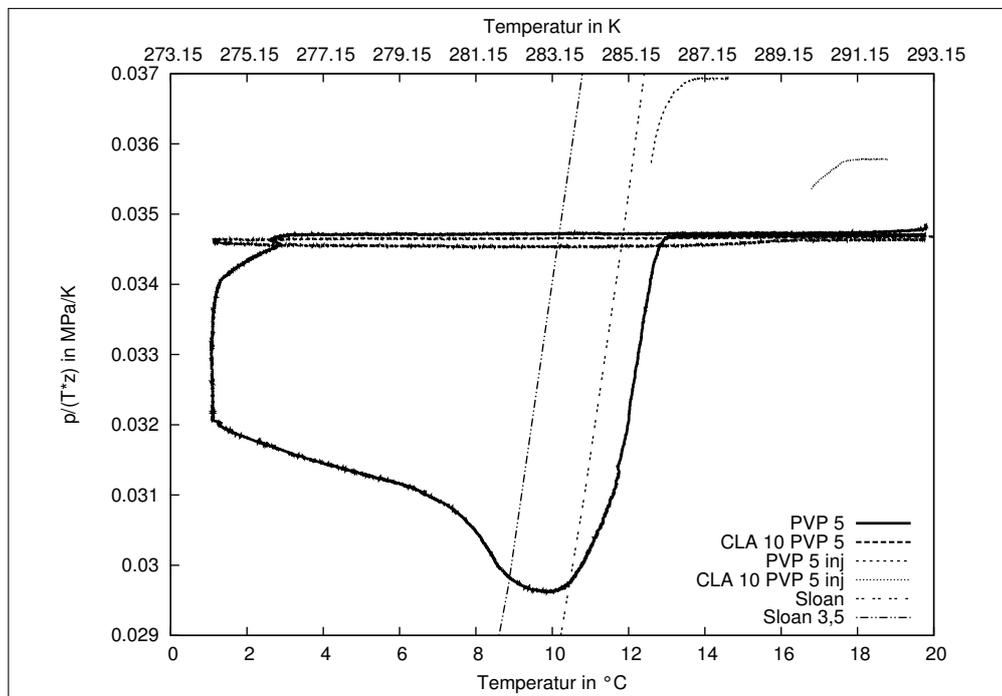


Abb. A.8: Messkurven der Versuche mit dem kinetischen Inhibitor Polyvinylpyrrolidone in deion. Wasser im Vergleich mit dem Kurvenbereich des Gleichgewichtspunktes bei Injektion der Inhibitorlösung zu bereits bestehenden Gashydraten

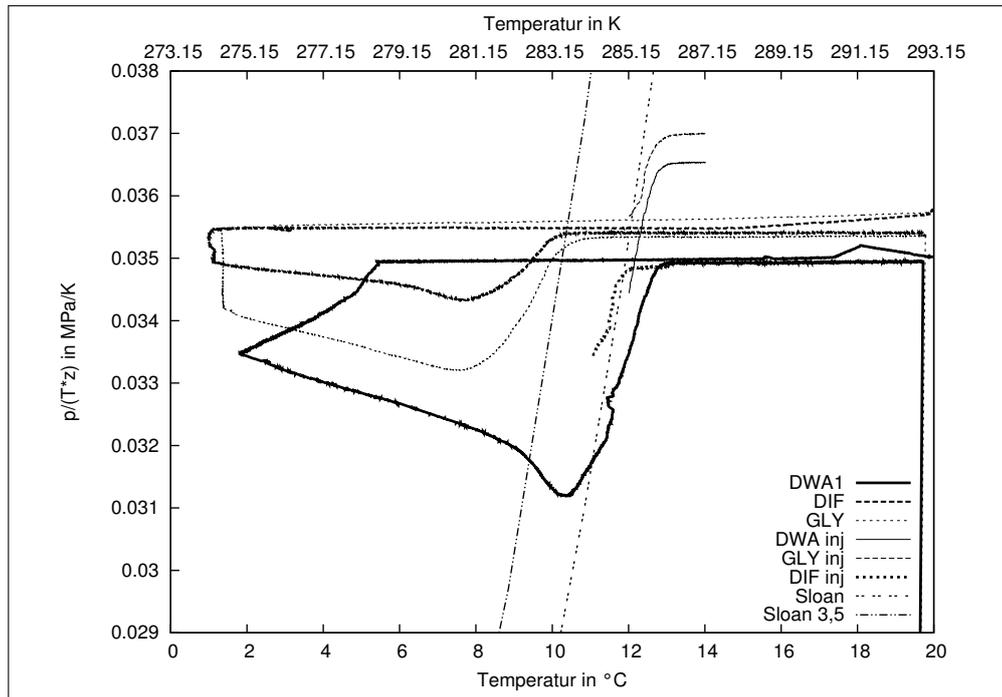


Abb. A.9: Messkurven der Versuche mit Bohrspülungen Drill-in Fluid und Glycolspülung im Vergleich mit dem Kurvenbereich des Gleichgewichtspunktes bei Injektion der Bohrspülungen zu bereits bestehenden Gashydraten

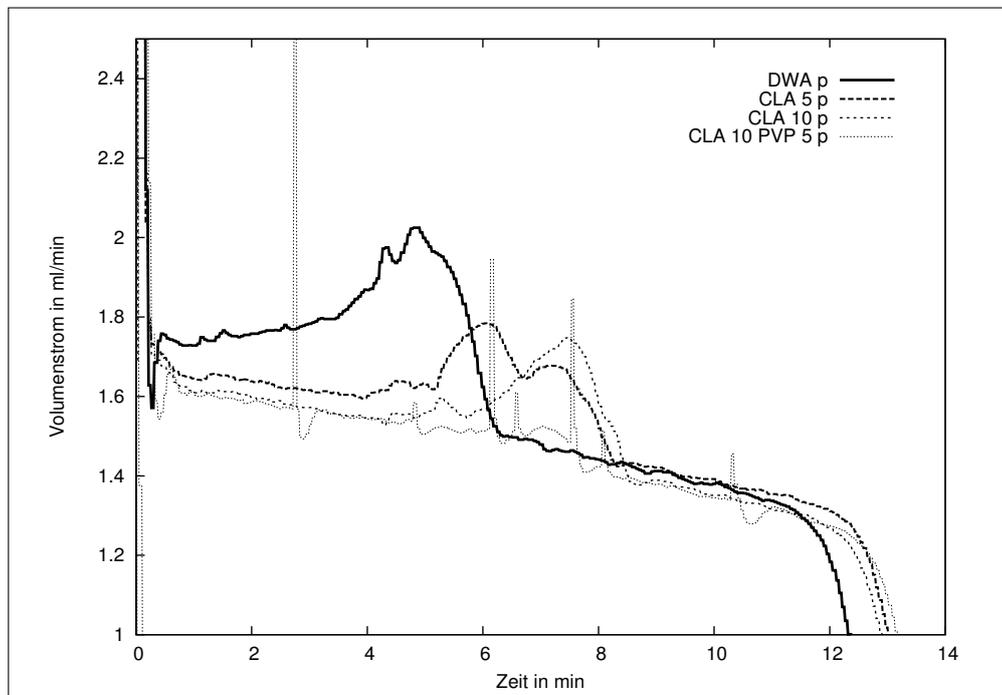


Abb. A.10: Darstellung des Volumenstroms des ausströmenden Methans über die Zeit in VB 3. Der kinetische Inhibitor Clariant 9826 wirkt deutlich stabilisierend auf Methanhydrat bei Druckabsenkung

Tab. A.5: Ergebnisse aus Versuchsblock 3

Substanz	t(\dot{V}_B) in min	t(\dot{V}_{max}) in min	t(\dot{V}_E) in min	t(T _{min}) in min	Bemerkung
DWA p	(3,4)	4,8	6,2	5,0	
SWA p	2,0	2,7	4,6	3,8	Gashydrate zersetzten sich deutlich eher als bei DWA
CLA 5 p	5,0	6,0 (7,2)	8,2	5,0 (6,4)	deutliche Stabilisierung gegenüber DWA
CLA 10 p	5,6	7,5	8,6	7,9	bessere Stabilisierung gegenüber CLA 5 p
CLA 5 SWA p	3,2	4,4	8,5	5,1	deutliche Stabilisierung gegenüber SWA
CLA 10 SWA p	6,0	7,2	8,0	7,3	deutliche Stabilisierung; kaum Gashydratbildung
BPL 5 p	(4,0)	5,0	6,2	5,0	keine signifikante Stabilisierung
BPL 10 p	3,3	4,3	6,8	4,9	keine Stabilisierung
PVP 5 p	4,2	5,7	6,5	6,2	kaum Stabilisierung
CLA 10 PVP 5 p	(6,0)	7,0	(8,0)	9,8	ähnliche Stabilisierung wie bei CLA 10 p
DIF p	-	-	-	-	vorzeitige Gashydratauflösung, da GG-Wert bei 10,4 °C & 85,1 bar liegt
GLY p	-	-	-	-	technische Probleme/Verstopfung

Tab. A.6: Ergebnisse aus Versuchsblock 4

Substanz	t(\dot{V}_B) in min	t(\dot{V}_{max}) in min	t(\dot{V}_E) in min	t(T _{min}) in min	Bemerkung
CLA 5 p inj	4,0	5,3	6,5	6,0	tats. Konz. = 2,3 g/l; geringe Stabilisierung
CLA 10 p inj	(4,1)	7,0	8,0	7,6	tats. Konz. = 4,5 g/l; ähnliche Stabilisierung wie bei CLA 5 p
CLA 23,4 p inj	6,4	8,0	9,5	8,4	tats. Konz. = 10,4 g/l; ähnliche Stabilisierung wie bei CLA 10 p
BPL 10 p inj	3,1	4,8	7,5	5,8	tats. Konz. = 4,4 g/l; keine Stabilisierung ähnlich wie bei BPL 5 p
BPL 23,4 p inj	3,4	4,7	7,1	5,1	tats. Konz. = 10,4 g/l; keine Stabilisierung
PVP 10 p inj	(3,4)	4,7	7,4	5,3	tats. Konz. = 4,4 g/l; keine Stabilisierung
DIF p inj	(1)	2,5/4,5	6,0	3,1	geringfügige Destabilisierung
DIF CLA 10 p inj	(1,1)(4,6)	(6,0)	7,4	6,7	tats. Konz. = 4,5 g/l; deutliche Stabilisierung gegenüber DIF

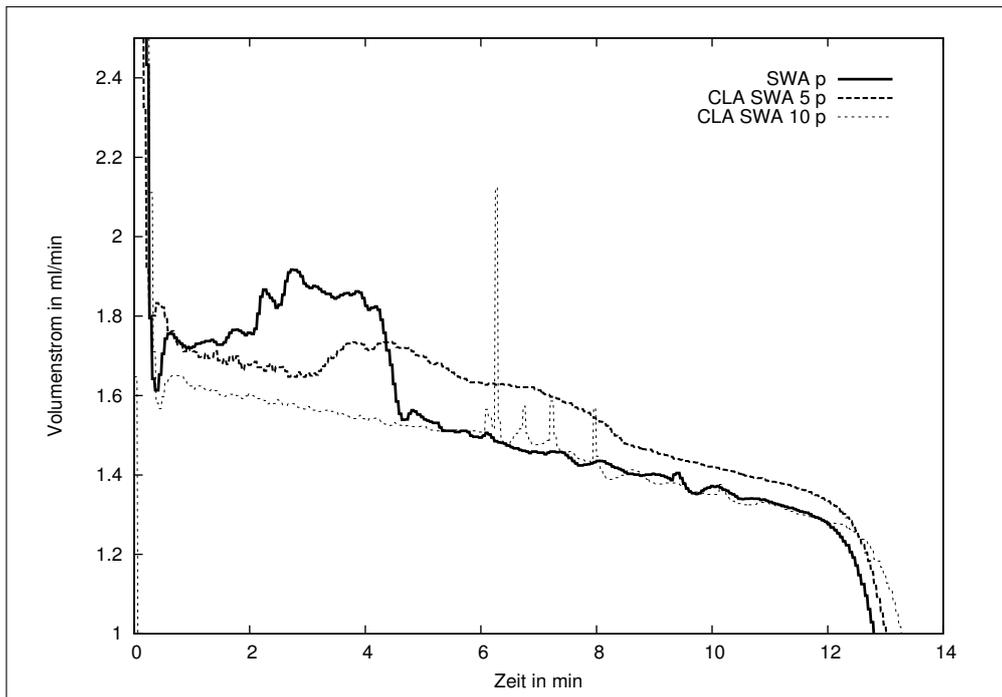


Abb. A.11: Darstellung des Volumenstroms des ausströmenden Methans bei Druckabsenkung über die Zeit in VB 3. Der kinetische Inhibitor Clariant 9826 wirkt deutlich stabilisierend auf Methanhydrat aus 3,5%iger NaCl-Lösung. Mit einer Inhibitorkonzentration von 10 g/l haben sich kaum Gashydrate gebildet

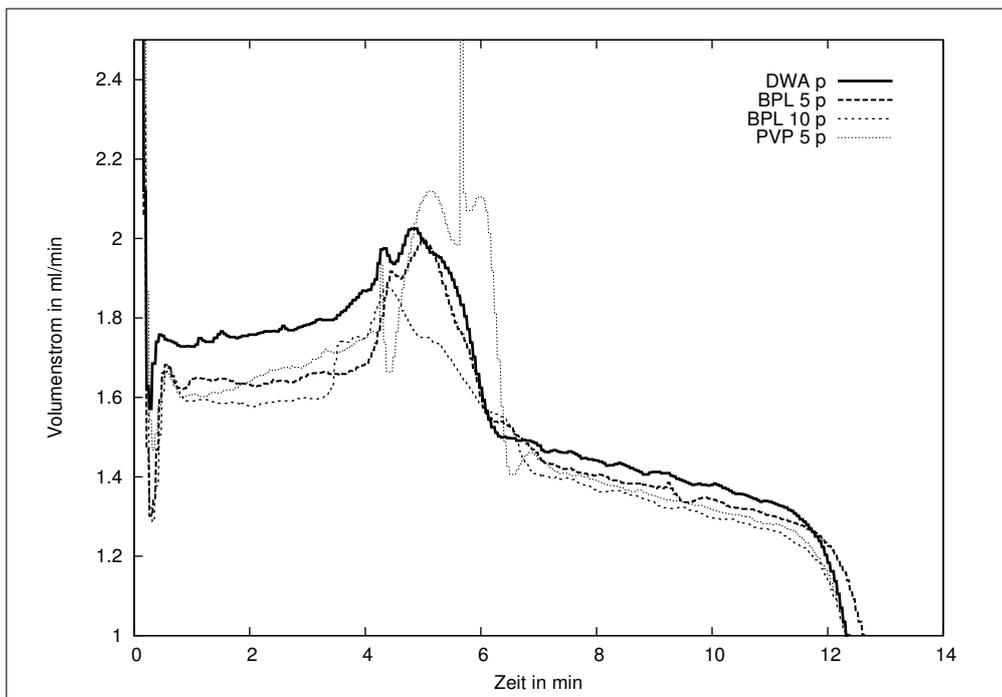


Abb. A.12: Darstellung des Volumenstroms des ausströmenden Methans über die Zeit in VB 3. Die kinetischen Inhibitoren Baker Petrolite 85597 und PVP wirken nicht stabilisierend auf Methanhydrat bei Druckabsenkung

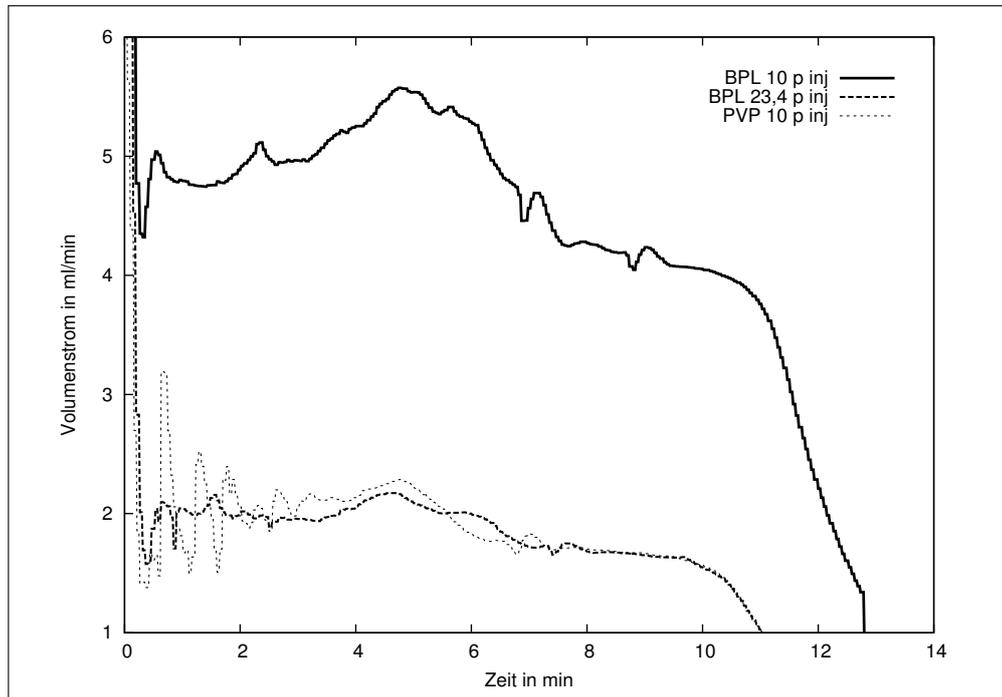


Abb. A.13: Darstellung des Volumenstroms des ausströmenden Methans über die Zeit in VB 4. Die kinetischen Inhibitoren Baker Petrolite 85597 und PVP wirken nicht stabilisierend auf Methanhydrate bei Druckabsenkung; beim Versuch mit 10 g/l BPL wurde ein etwas erhöhter Anfangsdruck gewählt

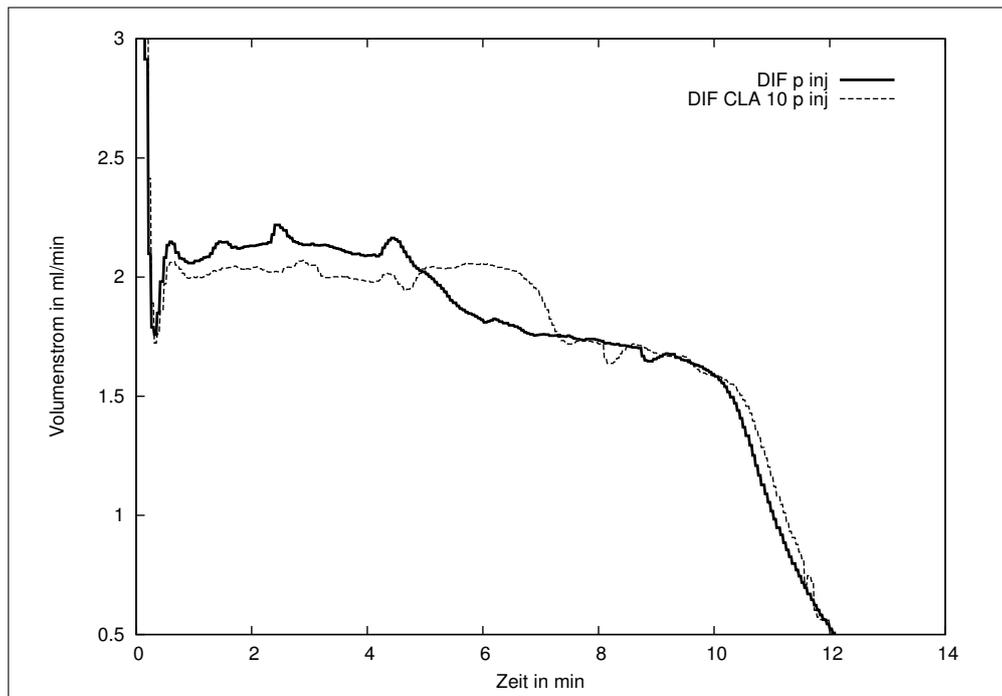


Abb. A.14: Darstellung des Volumenstroms des ausströmenden Methans über die Zeit in VB 4. Mit Clariant 9826 versetztes Drill-in Fluid stabilisiert die Gashydrate

B Anhang zur Rheologie

Tab. B.1: Typische Scherratenbereiche aus der Praxis

Phänomen	Scherratenbereich in 1/s	Literatur
Sedimentation größerer Partikel	10^{-4} bis 10^{-1}	[61]
Sedimentation von kleinen Partikeln	10^{-3} bis 10^{-2}	[60]
Abtropfen durch Schwerkraft	10^{-2} bis 10^{-1}	[61]
Rohrströmungen	10^0 bis 10^3	[61]
Mischen, Rühren	10^1 bis 10^3	[61, 104]
Strömung im Bohrstrang	10^3	[74]
Austritt aus Meißeldüsen	10^4 bis 10^5	[33, S. 414], [74]
Strömung im Ringraum	10^2	[74]

Tab. B.2: Wasser-, Öl- und Feststoffanteil der Spülungen [105]

Stoffklasse	Drill-in Fluid	Ölspülung	Rheliant
Wasseranteil in %	92	14	28
Ölanteil in %	1	50	63
Feststoffanteil in %	7	36	9

Tab. B.3: Messprogramm für Hysterese mit dem RheolabQC

Abschnitt	1	2	3	4	5
Bemerkung	Temperierung	Ruhezeit	Aufwärts- kurve	Haltezeit	Abwärts- kurve
$\dot{\gamma}$ in 1/s	100	0	0...1022	1022	1022...0
Messpunktdauer in s	5	10	1,2	5	1,2
Messpunktanzahl	60	180	100	12	100
Abschnittszeit in s	300	1800	120	60	120
Temperatur in °C	20 oder 5 (293 oder 278 K)				

Für die Ölspülung ist $\dot{\gamma} = 0$ 1/s im ersten Abschnitt.

Tab. B.4: Messprogramm für 3-Intervall-Thixotropie-Test (3ITT) mit dem MCR 302

Abschnitt	1	2	3	4	5
Bemerkung	Temperierung	Ruhezeit	Ruhezeit	Belastung	Erholung
Größe					
$\dot{\gamma}$ in 1/s	100	0		1022	
γ in %			0,2		0,2
Messpunktdauer in s	5	10	2	1	2
Frequenz in rad/s			10		10
Messpunktanzahl	24	180	30	5	1800
Abschnittszeit in s	120	1800	60	5	3600
Temperatur in °C	20 oder 5 (293 oder 278 K)				

Für die Ölspülung ist $\dot{\gamma} = 0$ 1/s im ersten Abschnitt.

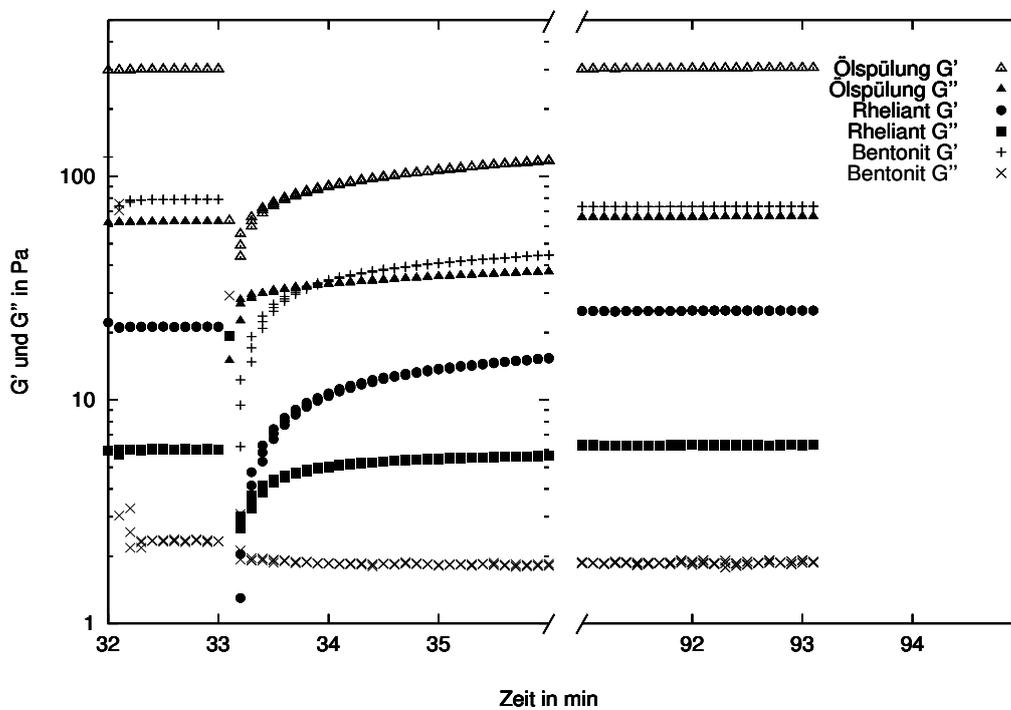


Abb. B.1: Strukturерholung (3ITT) ausgewählter Bohrspülungen bei 5 °C (278 K)

Tab. B.5: Messwerttabelle nach API der Spülungen

Größe	Bentonit		Drill-in Fluid		Ölspülung		Glycol- spülung	Rheliant
	1 Tag	1 Woche	1 Tag	1 Woche	8 Monate	8 Monate		
$\tau(600 \text{ U/min})$ in Pa	13,9	16,3	105,6	116,6	130,5		73,0	15,4
$\tau(300 \text{ U/min})$ in Pa	10,1	12,0	68,2	76,8	73,4		45,4	8,5
$\tau(200 \text{ U/min})$ in Pa	8,6	10,6	52,8	60,5	52,8		34,1	5,9
$\tau(100 \text{ U/min})$ in Pa	6,7	8,6	34,1	40,3	29,8		22,1	3,3
$\tau(6 \text{ U/min})$ in Pa	5,3	7,2	7,2	11,5	4,8		5,8	0,7
$\tau(3 \text{ U/min})$ in Pa	4,8	6,7	5,3	9,1	3,8		4,3	0,5
τ'' in Pa	4,8	7,0	4,8	9,6	5,3		4,6	0,7
τ' in Pa	12,0	12,0	10,1	10,6	24,0		6,7	1,5
Thixotropie in Pa	7,2	5,0	5,3	0,96	18,7		2,2	0,8
τ_0 in Pa	4,3	6,2	5,0	13	3,4		2,9	0,7
PV in mPa·s	8,0	9,0	78,0	83	119,5		57,5	14,3
YP in Pa	6,2	7,7	30,7	37	16,1		17,8	1,7
Dichte in g/cm ³	1,03	1,03	1,12	1,12	1,61		1,05	1,09
API-Filtrat in ml	20,0	20,0	3,0	n. b.	-		34,7	0
Filterkuchen in mm	2	n. b.	< 1	n. b.	-		0	0
pH-Wert	10,3 (21,8°C)	n. b.	10,6 (21,4°C)	n. b.	-		11,65	-

Tab. B.6: Messergebnisse der Messung der konstanten Viskosität

Spülung	Bentonit		Drill-in Fluid		Ölspülung	Glycol-spülung	Rheliant
	1 Tag	1 Woche	1 Tag	1Woche	8 Monate	3 Tage	
T in °C	20	20	20	20	20	20	20
Zeit in min	60	60	60	60	60	10 [†]	60
η_{kV} in mPa·s	13,2	15,5	69,4	75,7	101,5	77,1	25,1
T in °C	5	5	5	5	5	5	5
Zeit in min	60	60	60	60	60	10	60
η_{kV} in mPa·s	14,7	17,4	116,2	118,5	164,2	103,0	43,4

[†]aufgrund des WEISSENBERG-Effektes wurden die Versuche mit Glycolspülung vorzeitig beendet

Tab. B.7: Messergebnisse der Fließkurvenhysterese

Spülung	Bentonit		Drill-in Fluid		Ölspülung	Glycol-spülung	Rheliant
	1 Tag	1 Woche	1 Tag	1Woche	8 Monate	3 Tage	
T in °C	20	20	20	20	20	20	20
F_{Rheo} in Pa/s	1740,2	1304,4	5005,7	6945,5	17494,7	-826,7 [‡]	338,0
T in °C	5	5	5	5	5	5	5
F_{Rheo} in Pa/s	1056,5	632,1	8509,7	9314,4	35848,7	2865,3	2882,2

[‡]aufgrund des WEISSENBERG-Effektes wurden die Versuche mit Glycolspülung vorzeitig beendet

Tab. B.8: Messergebnisse des Amplituden-Sweeps bei 20°C (293 K)

Spülung	Bentonit		Drill-in Fluid		Ölspülung	Glycol-spülung	Rheliant
	1 Tag	1 Woche	1 Tag	1Woche	8 Monate	3 Tage	
γ_{LVE} in %	4,0	3,9	4,1	4,4	0,8	16,8	0,85
τ_{LVE} in Pa	2,7	3,3	0,3	0,6	1,9	1,3	0,09
G'_{LVE} in Pa	69,7	90,5	6,7	13,1	261,3	6,6	10,4
G''_{LVE} in Pa	1,8	2,2	5,2	7,0	46,6	4,3	4,1
γ_{cross} in %	19,9	16,4	20,1	44,0	31,3	120,5	11,8
τ_{cross} in Pa	4,8	5,6	1,4	3,9	12,6	6,8	0,4
G'_{LVE}/G''_{LVE}	39,8	40,4	1,3	1,9	5,6	1,5	2,5
$G'_{LVE}-G''_{LVE}$	68	88,3	1,5	6,1	214,7	2,3	6,3

Tab. B.9: Messergebnisse des Amplituden-Sweeps bei 5 °C (278 K)

Spülung	Bentonit		Drill-in Fluid		Ölspülung	Glycol- spülung	Rheliant
	1 Tag	1 Woche	1 Tag	1Woche	8 Monate	3 Tage	
γ_{LVE} in %	4,0	3,1	1,5	4,1	0,8	17,3	1,5
τ_{LVE} in Pa	2,3	2,3	0,2	0,7	1,9	1,7	0,31
G'_{LVE} in Pa	60,7	75,5	10,3	14,3	236,4	7,9	21,1
G''_{LVE} in Pa	1,9	2,2	7,7	9,2	53,7	5,5	6,0
γ_{cross} in %	26,0	23,1	19,6	29,9	32,4	112,8	42,9
τ_{cross} in Pa	5,1	6,5	2,0	3,5	14,2	8,0	2,34
G'_{LVE}/G''_{LVE}	32,5	34,0	1,3	1,6	4,4	1,5	3,5
$G'_{LVE} - G''_{LVE}$	58,8	73,3	2,6	5,2	182,7	2,5	15,1

Tab. B.10: Messergebnisse des 3ITT bei 20 °C (293 K)

Spülung	Bentonit		Drill-in Fluid		Ölspülung	Glycol- spülung	Rheliant
	1 Tag	1 Woche	1 Tag	1Woche	8 Monate	6 Tage	
Crossover in s	-	-	4,1	4,4	-	3,3	7,1
Strukturerholung in %							
nach 10 s	13,1	21,8	89,4	65,6	15,7	91,6	24,7
nach 60 s	43,5	44,4	86,2	60,7	29,5	95,6	62,4
nach 600 s	74,1	68,7	90,0	72,2	65,3	102,5	102,2
nach 3600 s	99,9	90,6	99,3	79,4	124,1	105,4	124,6

Tab. B.11: Messergebnisse des 3ITT bei 5 °C (278 K)

Spülung	Bentonit		Drill-in Fluid		Ölspülung	Glycol- spülung	Rheliant
	1 Tag	1 Woche	1 Tag	1Woche	8 Monate	6 Tage	
Crossover in s	-	-	4,0	4,1	-	3,4	9,1
Strukturerholung in %							
nach 10 s	16,0	18,8	89,7	74,6	19,8	93,9	16,3
nach 60 s	40,6	44,6	85,6	73,4	30,5	96,3	51,9
nach 600 s	66,8	70,3	86,9	77,0	54,7	103,9	92,8
nach 3600 s	91,9	93,2	92,3	83,4	101,4	106,4	117,9

C Inhalt der CD

Auf der CD befinden sich fünf Ordner sowie die Druckversion der Arbeit und der Thesen im pdf-Format. Im Ordner „Bilder“ befinden sich Bilder von der Gashydratzelle und dem Kolbenspeicher.

Im Ordner „GFZ Potsdam“ befinden sich die Originalmesswerte und Fotos der am GFZ Potsdam durchgeführten Versuche sowie Impressionen vom Telegrafenberg.

Im Ordner „Messwerte GH-Zelle“ befinden sich die Originalmesswerte der Versuche mit der Gashydratzelle im .txt-Format.

Im Ordner „Messwerte Rheometer“ befinden sich die Messmappen im .orx-Format der Software RHEOPLUS 3.61 für alle getesteten Bohrspülungen.

Der Ordner „Zusatzinformationen“ enthält die Kalibrierung des Drucksensors, Informationen zum künstlichen Meerwasser nach KESTER [90], die Selbstbescheinigung zum Versuchsstand „Gashydratzelle“ sowie Datenblätter zum Druckminderer und Durchflussmesser.