

Deutsche Demokratische Republik	Geologische Industrie PRÜFVERFAHREN DER BOHRSPÜLUNG Korrosive Eigenschaften	TGL
		23033/19 Gruppe 920 610
Геологическая промышленность ИССЛЕДОВАНИЯ БУРОВОЮ РАСТВОРА Коррозионные свойства	Geological industry TESTING OF DRILLING MUD Corrosive properties	

Deskriptoren: Bohrspülung; Korrosive Eigenschaften

Verbindlich ab 1. 4. 1974

1. Prüfhilfsmittel

1.1. Prüfgeräte

Autoklav 1000 ml Inhalt mit automatischer Temperaturregelung durch Kontaktthermometer und Relais; Ausführung beliebig  
Temperaturbereich 1: 20 - 160 °C, Maximaldruck 7 kp/cm<sup>2</sup>

Temperaturbereich 2: 20 - 250 °C, Maximaldruck 50 kp/cm<sup>2</sup>

Glaseinsatz für Autoklaven wärmefestes Glas Inhalt 1000 ml

Feinwaage Höchstlast 200 g, Skalenwert 1 mg TGL 37-67

Korrosionstestkörper aus Stahl (Stahlgüte P110) poliert  
Maße 20 x 20 x 10 mm

Versprödungstestkörper aus Stahl (Rollenlagerkörper, lokal deformiert) Maße: Zylinder, Länge 20,3 mm, Durchmesser 11,1 mm

Abdampfschale 40 TGL 21636/03

Haltevorrichtung für Abdampfschale aus Stahldraht; Ausführung beliebig

Schwefelwasserstoff-Prüfröhrchen H<sub>2</sub>S 0,01 TGL 20191

Gasprobenrohr B 1000 TGL 40-360

Standzylinder 1000 ml Ausführung beliebig

Becher A1 - 25 TGL 25179

Exsikkator 150, 200 oder 250 TGL 8204

Trockenofen konstante Temperatur 120 °C

Tiegelzange

Reagenzglasbürste, weich

Fortsetzung Seite 2 bis 7

Verantwortlich:  
Bestätigt: 28.12.1973

VVB Erdöl-Erdgas, Gommern  
Staatssekretariat für Geologie, Berlin

Mikroskop Vergrößerung mindestens 500 : 1  
mit Auflagetisch, durch Feintrieb in mm - Skala vertikal  
verstellbar, Betrachtung und Lichteinfall von unten

### 1.2. Reagenzien

Schwefelsäure (10%ige) mit Zusatz von 1 % Formalin z. A.  
Sperrflüssigkeit gesättigte Natriumchloridlösung hergestellt  
aus: 360 g NaCl DAB 7 + 1000 ml destilliertes Wasser

### 2. Probenahme

Die Probenahme erfolgt nach TGL 23033/04 Punkt 2.2.

### 3. Durchführung

1000 ml Spülung wird in den Glaseinsatz gefüllt. In eine Abdampfschale wird ein polierter und auf 0,1 mg genau gewogener Korrosionstestkörper gelegt, die Schale in der Haltevorrichtung befestigt und diese so am Rand des Glaseinsatzes eingehängt, daß die Abdampfschale mit dem Korrosionstestkörper völlig von Spülung bedeckt ist. In einer zweiten Abdampfschale wird der Versprödungstestkörper ebenfalls mit einer Haltevorrichtung aus Stahldraht auf die gleiche Weise in die Spülung gehängt. Der Glaseinsatz wird in den Autoklaven gestellt, die Spülung auf die geforderte Temperatur erhitzt und nach Erreichen der notwendigen Erhitzungsdauer auf Raumtemperatur abgekühlt (TGL 23033/18).

Als Erhitzungstemperatur wird ein Wert gewählt, der der wahrscheinlichen aus Bohrlochmessungen extrapolierten Gebirgstemperatur entspricht.

Als Erhitzungsdauer werden 8 Stunden eingehalten. Hiervon abweichende Erhitzungszeiten sowie die Höhe der Temperatur sind anzugeben.

#### 3.1. Bildung korrosiver Gase

Die Ablaufvorrichtung am Autoklaven wird mit einem Gummischlauch von 30 - 40 cm Länge hermetisch mit der mit weißer Farbe gekennzeichneten Gaseintrittsseite eines Schwefelwasserstoff-Prüfröhrchens verbunden. Die Gasaustrittsseite (grün) wird mit einem

weiteren Gummischlauch von etwa 20 cm Länge mit einem Gasprobenrohr verbunden, das mit Sperrflüssigkeit gefüllt ist. Unter das andere Ende des Gasprobenrohrs wird ein Standzylinder gestellt.

Die Hähne des Gasprobenrohrs werden geöffnet und danach vorsichtig die Ablaufvorrichtung des Autoklaven, um Gase, die sich bei der Erhitzung der Spülung gebildet haben, abzulassen. Zeigt das Manometer des Autoklaven noch Druck an, ist der Ablaufhahn nur soweit zu öffnen, daß keine unzulässigen Druckbelastungen auf Gummischlauch und Glasgeräten liegen. Die Sperrflüssigkeit, die von dem entweichenden Gas verdrängt wird, wird im Standzylinder aufgefangen. Beim Ablassen des Gases wird das Schwefelwasserstoff-Prüfröhrchen beobachtet. Bei Anwesenheit von  $H_2S$  im Gas tritt eine Verfärbung der Röhrchenfüllung ein. Das Ablassen des Gases wird beendet, wenn die Verfärbung des Prüfröhrchens die Marke 12 erreicht hat und das Volumen der verdrängten Sperrflüssigkeit im Standzylinder abgemessen. Erreicht die Schwarzfärbung nicht die Marke 12, wird insgesamt 1 Liter Gas abgelassen. Bei Beendigung des Ablaufvorganges wird der Ablaufhahn des Autoklaven geschlossen und danach die Hähne des Gasprobenrohrs. Das Ablassen des Gases hat so zu erfolgen, daß keine Fremdluft in das Gasprobenrohr gelangt. Daher wird beim Auffangen von 1 l Gas der Vorgang abgebrochen, bevor die letzten 10 ml Sperrflüssigkeit aus dem Gasprobenrohr herausgedrückt werden.

Ist die abgegebene Gasmenge kleiner als 100 ml, wird das Ablassen des Gases abgebrochen und der Autoklav auf höchstens  $60^\circ C$  erhitzt. Ist die Spülung erwärmt, wird die Messung weitergeführt.

Die prozentuale Zusammensetzung der in dem Gasprobenrohr aufgefangenen Gasphase über der thermisch behandelten Spülung wird mittels Gaschromatographie nach TGL 167-50000 bestimmt. Dabei werden folgende Gase quantitativ bestimmt:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  und Summe höherer Kohlenwasserstoffe.

Der  $H_2S$ -Gehalt wird mit Bild 1 aus verdrängter Sperrflüssigkeitsmenge (= Gesamtgasvolumen) und Anzeige am Schwefelwasserstoff-Prüfröhrchen bestimmt und in pp m angegeben.

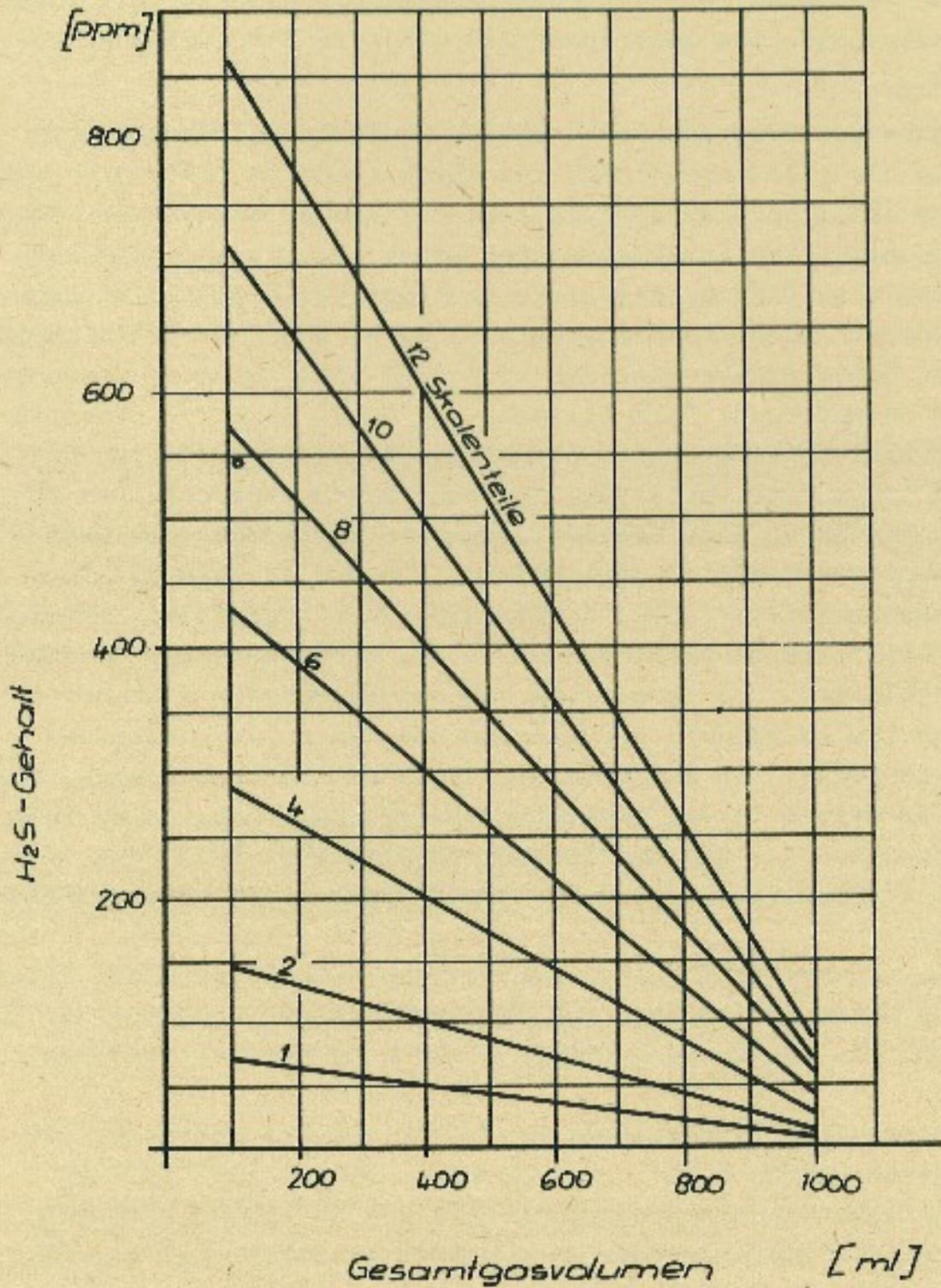


Bild 1 Grafische Ermittlung des H<sub>2</sub>S-Gehaltes

Hat die Verfärbung des Schwefelwasserstoff-Prüfröhrchens die Marke 12 erreicht, wird der  $H_2S$ -Gehalt aus Bild 1 ermittelt, indem von dem Gesamtgasvolumen auf der Abzisse eine senkrechte Gerade auf die Kurve für 12 Skalenteile gelegt und ausgehend vom Schnittpunkt eine waagerechte Gerade zur Ordinate gezogen wird. Hier wird der  $H_2S$ -Gehalt abgelesen. Wird die Marke 12 nicht erreicht, wird ebenfalls von dem erhaltenen Gesamtgasvolumen eine Gerade auf die Kurve des am Schwefelwasserstoff-Prüfröhrchens angezeigten Skalenteils gelegt und auf der Ordinate der  $H_2S$ -Gehalt abgelesen.

### 3.2. Abtragende Korrosion und Lochfraß Tendenz

Der Korrosionstestkörper wird mit Halterung und Abdampfschale aus dem Glaseinsatz herausgenommen und durch Abspülung von Spülresten befreit. Durch 2 - 3maliges Eintauchen von je 5 s des Korrosionstestkörpers in ein Becherglas mit 60 - 70 °C warmer formalin-inhibierter Schwefelsäure und vorsichtige Behandlung mit einer weichen Bürste unter fließendem Wasser wird der Korrosionsbelag entfernt. Der Korrosionstestkörper wird dabei mit einer Tiegellange vorsichtig festgehalten. Ist der Belag entfernt, wird der Korrosionstestkörper im Trockenschrank 10 min bei 120 °C getrocknet, im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 0,1 mg genau zurückgewogen.

Der Gewichtsverlust  $dG$  des Korrosionstestkörpers in mg wird nach der Formel berechnet:

$$dG = m_1 - m_2$$

In der Formel bedeuten:

- $m_1$  = Masse des Korrosionstestkörpers vor der Autoklavenbehandlung
- $m_2$  = Masse des Korrosionstestkörpers nach Autoklavenbehandlung und Entfernung des Korrosionsbelages

Die Korrosionsgeschwindigkeit  $V_k$  in  $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{Jahr}$  wird nach der Formel berechnet:

$$V_k = \frac{dG \cdot 8760}{O \cdot h}$$

In der Formel bedeuten:

- $dG$  = Gewichtsverlust des Korrosionstestkörpers in mg  
 $O$  = Oberfläche des Korrosionstestkörpers in  $\text{cm}^2$   
 $h$  = Erhitzungsdauer in Std.

Die Schutzrate  $SR$  in % wird angegeben, wenn mindestens 2 Analysen von Spülungen verschiedener Korrosionstendenz vorliegen. Eine Schutzrate von 100 % liegt vor, wenn der Korrosionstestkörper keinen Gewichtsverlust erleidet. Innerhalb einer Meßreihe wird für die Spülung eine Schutzrate von 0 % festgelegt, die die größte Korrosionsgeschwindigkeit bewirkt oder eine Grundrezeptur darstellt, die durch korrosionshemmende Zusätze verbessert wird.

Die Schutzrate  $SR$  in % wird nach der Formel berechnet:

$$SR = \left( \frac{V_{k_1} - V_{k_2}}{V_{k_1}} \right) \cdot 100$$

In der Formel bedeuten:

- $V_{k_1}$  = Korrosionsgeschwindigkeit der Spülung mit Schutzrate 0 % in  $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{Jahr}$   
 $V_{k_2}$  = Korrosionsgeschwindigkeit der untersuchten Spülung in  $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{Jahr}$

Der Korrosionstestkörper wird auf den Objektisch des Mikroskops gelegt und der Feintrieb des Tisches auf 0 eingestellt. Das Objekt wird scharf auf die Oberfläche des Metalls eingestellt und mit dem Feintrieb der Korrosionstestkörper angehoben, bis sich ein scharfes Bild des Bodens eines Korrosionsloches ergibt. Am geeichteten Feintrieb wird die Strecke in mm abgelesen, um die der Objektisch angehoben wurde, sie entspricht der Tiefe des Lochfraßes. Die Bestimmung wird an mindestens 10 Löchern durchgeführt. Angegeben wird (in mm): die durchschnittliche Tiefe des Lochfraßes  $LFd$  und die größte Lochfraßtiefe  $LFm$ .

### 3.3. Versprödung

Der Versprödungstestkörper wird mit Halterung und Abdampfschale aus dem Glaseinsatz herausgenommen und durch Abspülung von Spülungsresten befreit. Es wird durch Betrachtung festgestellt, ob der Versprödungstestkörper Risse aufweist, völlig gebrochen ist oder unversehrt die Behandlung überstanden hat.

Das Auftreten von Rissen oder Brüchen im Metallkörper deutet auf eine erhebliche Korrosivität der Spülung und Neigung zur Versprödung hochlegierter Stähle.

Weiterhin werden Verfärbungen der Metalloberfläche und qualitativ der Umfang der Bildung von Korrosionsbelag festgestellt und verbal beschreibend angegeben.

Als Prüfergebnis wird angegeben: Versprödung: ja oder nein.

