

钻井液油气半透膜分离技术试验与分析

李三国, 谢关宝

中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101

摘要 现有气测录井技术所使用的烃类气体来源主要是使用电动脱气器分离钻井液中的烃类组分, 将其混入空气送入气相色谱检测, 主要得到的是 C_1 — C_5 气态烃组分。这种方式一方面受钻井液的影响, 另一方面由于空气含量的不确定性, 只能定性地评价油气显示。半透膜对烃类组分具有一定的分离选择性, 可以直接插入钻井液进行油气分离, 能得到气态和常温呈液态的烃类组分, 相对于电动脱气器具有受影响因素少, 能定量评价油气含量的优点。因此, 在气测录井技术中, 为了提供定量烃类气体来源, 通过对半透膜气体分离技术的研究, 研制了适合要求的半透膜以及基于半透膜的油气分离装置。对这种分离装置的响应时间、分离效率、衰减检测、 C_1 — C_8 (包括苯、甲苯) 组分响应等性能的试验结果证明, 其适用于钻井现场的油气检测, 扩展了油气检测内容, 丰富了油气评价信息。

关键词 钻井液; 半透膜; 油气分离; 分离效率

中图分类号 TE19

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.17.001

Experimental Study of Drilling Fluid Oil and Gas Separator Based on Semi-permeable Membrane

LI Sanguo, XIE Guanbao

Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing 100101, China

Abstract In the current mud logging gas measurement technology, the hydrocarbon gas mainly comes from the electric degasser, which churns up the drilling fluid to separate the hydrocarbon gas, and to get C_1 — C_5 gaseous hydrocarbon components. The content of the hydrocarbon gas detected by this way is, on the one hand, affected by the drilling fluid, and on the other hand, due to the uncertainty of the air content, the oil and gas display is only evaluated qualitatively. The semi-permeable membrane can separate selectively the hydrocarbon components, and can be directly inserted into the drilling fluid to separate the oil and gas, and thus the hydrocarbon components of the gas and liquid can be obtained at a normal temperature. This method enjoys a number of advantages, such as, it is less affected by the drilling fluid, and it may provide a quantitative evaluation of the oil and gas content. Therefore, in order to evaluate quantitatively the hydrocarbon gas sources in the mud logging gas measurement technology, a proper semi-permeable membrane and the related apparatus for the oil and gas separation are developed. The parameters, such as the response time, the degassing efficiency, the gas attenuation, and the response characteristic of C_1 — C_8 (including benzene and toluene) are studied. It is shown that the oil and gas can be detected while drilling at the well site, with a richer information about the content of the hydrocarbon detection and the hydrocarbon reservoir evaluation.

Keywords drilling fluid; semi-permeable membrane; oil and gas separated; separation efficiency

0 引言

目前国内在钻井中对油气的检测主要依靠气测录井技术^[1]。这项技术开始于 19 世纪 20 年代的地面气体测量技术, 到 19 世纪 50 年代, 气相色谱技术的应用使气测录井技术很快成为钻井现场气体分析的首选, 成为了录井的主要技术之

一, 并沿用至今^[2]。气测录井技术中最重要的组成之一是脱气技术, 即把钻井液中的油气分离出来, 通常使用脱气器这种装置。中国从 19 世纪 70 年代开始就不断进行脱气器的改进, 分别经历了非动力脱气器、电动脱气器和定量脱气器发展阶段^[3]。定量脱气器在油气检测中具有定量的优势, 在 19 世纪

收稿日期: 2012-02-09; 修回日期: 2012-05-09

基金项目: 中国石化科技攻关项目

作者简介: 李三国, 高级工程师, 研究方向为测录井工艺研究等, 电子信箱: gaolsg@sina.com

90年代进行了大量的研究,但其机械原理没有重大突破,应用效果受到了很大限制,所以当前气测录井中通常使用电动脱气器对钻井液进行搅拌来分离气体,并运用气相色谱仪来分析其中的 C_1-C_5 组分。但是,这种方式受安装位置、钻井液温度和黏度、烃类气体溶解度、钻井液液面高度的影响,通常是定性地进行油气样品分离^[4-5]。另外,这种取样方式通常只能获取 C_1-C_5 组分样品,所获取的油气信息较少,影响到了地层油气评价的准确性。

针对以上问题,本文阐述了一种全新的基于半透膜结构的钻井液油气分离装置,可以直接插入钻井液中进行气体分离,能有效分离 C_1-C_8 (包括苯、甲苯)烃类组分,达到分析钻井液内油气组分,定量评价地层内油气性质的目的。

1 半透膜制备

近20年来,膜分离技术在气体分离、气液分离、液固分离等领域应用广泛^[6-9]。在钻井现场,上返的钻井液具有高温、携带泥沙的特点,作业环境相对较为恶劣。所以半透膜的选型与制备需要考虑到高温、振动、冲击、岩屑及杂质所带来的影响,还需要保持连续稳定的工作状态^[10]。结合这些要求,制

备的半透膜应具备一定的强度,适应高温工作环境,并能承受一定的钻井液冲击压力,能选择性通过含 C_1-C_8 (包括苯、甲苯)的油气组分。

通过将聚二甲基硅氧烷、正硅酸乙酯等材料按一定的比例混合,加入到正庚烷溶剂与沸石分子的悬浊液中进行分选,通过铸膜和真空脱泡后,配以聚四氟乙烯进行纤维纺丝和烘干等程序,可以得到符合要求的硅橡胶(PDMS)半透膜。制备的半透膜由高分子聚合物材料构成,具有透过烃类组分而不会透过水气的功能。经测试该半透膜在 $100-130^{\circ}\text{C}$,膜两侧压力差不小于 50kPa ,膜表面不加防护的条件下,能连续分离、检测运行 10d 无故障。

2 油气分离装置研制

根据钻井现场的作业特点,制备了钻井液油气分离装置^[11](图1),该装置可使用空气、 N_2 或He作为载气,将透过半透膜的烃类气体送入气体检测器内进行分析。装置整体为全不锈钢材料,长度为 15cm 左右,使用的中空膜管外径为 0.8mm ,内径为 0.5mm ,装置有效长度为 10cm ,中空膜置于探头表面的凹槽内,凹槽具有保护和固定半透膜的作用。

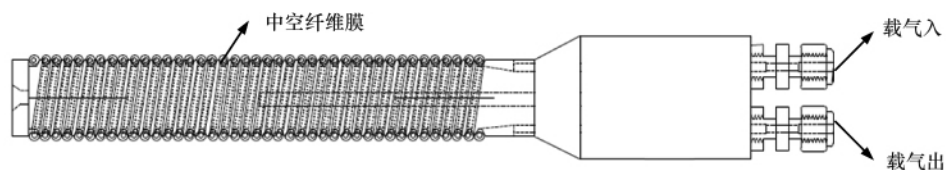


图1 半透膜油气分离装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of semi-permeable membrane oil and gas separator

3 性能验证

为了检验半透膜油气分离装置的适用性,本文设计了如图2的装置流程,对其响应时间、油气分离效率、气体衰减、 C_1-C_8 (包括苯、甲苯)油气组分响应等油气分离性能进行了验证。

3.1 响应时间

半透膜装置的响应时间直接反映装置对油气在体积分数变化上的灵敏度。使用水为溶解介质,使用上海华爱色谱分析技术有限公司生产的GC-9560气相色谱进行分析,载气流量为 $20\text{mL}/\text{min}$,GC-9560气相色谱具有4个进样通道,可

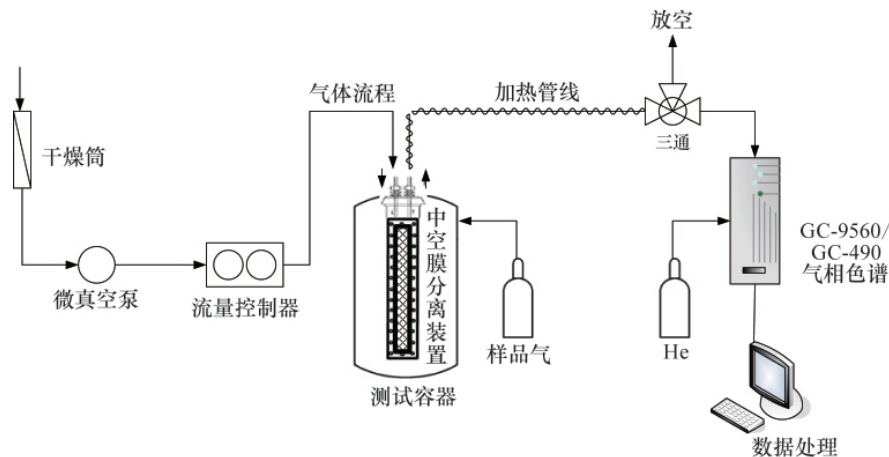


图2 半透膜油气分离装置性能测试流程

Fig. 2 Flow chart of semi-permeable membrane oil and gas separator capability test

以单独控制进样气体,有利于连续测量气体的出峰时间。测试步骤为:使容器内的水完全淹没装置的半透膜分离部分,先通入一定量的 C_3 气体,静置,色谱的连续分析可以反映出烃类气体的衰减,一段时间后,再加入一定量的 C_3 气体,观察色谱信号的变化,记录从改变 C_3 体积分数到色谱信号发生变化的时间 t ,通过时间 t 计算膜对 C_3 体积分数变化的响应时间(图 3)。

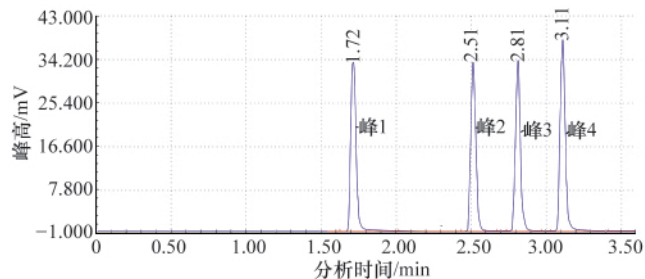


图 3 20mL/min 流量下 C_3 气体变化
Fig. 3 Variation of C_3 under 20mL/min of gas flow rate

从图 3 可以看出,原来是在衰减的色谱峰 1 和 2,在约 0.2min 时再次通入 C_3 组分后,本应衰减的色谱峰 3,停止了衰减,在峰 4 处体积分数信号得到了明显的加强。从开始通入 C_3 气体到检测到体积分数的变化的总时间 t 是膜的响应时间、气体在中空膜管中传输时间、色谱出峰时间的总和。

$$t = t_{ma} + t_{tm} + t_{tp} \quad (1)$$

式中, t_{ma} 为膜响应时间, t_{tm} 为气体在中空膜管中传输时间, t_{tp} 为色谱出峰时间。

计算从开始通入 C_3 气体到检测到体积分数的变化的总时间 $t = 2.81 - 0.2 = 2.61\text{min}$ 。GC-9560 色谱的 C_3 气体的出峰时间为 1.72min。

计算气体在中空膜管内传输时间为管内径的体积与载气流量之比,由于半透膜透气器与色谱之间的管路内径较大且长度较短,所以管路内的时间可以不予考虑。

$$t_{tm} = \frac{V_m}{Q_c} = \frac{\pi D^2 L}{4 \cdot Q_c} = \frac{3.14 \times 0.2^2 \times 554}{4 \times 20} = 0.87\text{min} \quad (2)$$

式中, V_m 为膜管内体积(mm^3), Q_c 为载气流量(mL), D 为膜管内直径(mm), L 为在油气分离装置上的膜长度(mm)。

由式(1)、式(2)可得

$$t_{ma} = t - t_{tm} - t_{tp} = 2.61 - 0.87 - 1.72 = 0.02\text{min}$$

即,在不考虑气体在管路内传输时间的情况下,半透膜油气分离装置对气体组分体积分数变化的响应时间约为 1.2s,这说明 PDMS 半透膜对轻烃体积分数的变化是敏感的,能够用于现场油气检测之中。

3.2 油气分离效率

装置的油气分离效率直接关系到油气分离的量的变化,可以评价装置是否能适应现场的气相色谱检测的进样要求。试验载气流量为 20mL/min,将装置探头放入集气瓶中。在常

温常压下,向集气瓶中通入 C_3 气体,气相色谱分析得到图 4 的谱图,计算出所含分离气体的体积分数,得到分离后的 C_3 组份量,使之与半透膜表面积相比,就可以得到油气的分离效率。

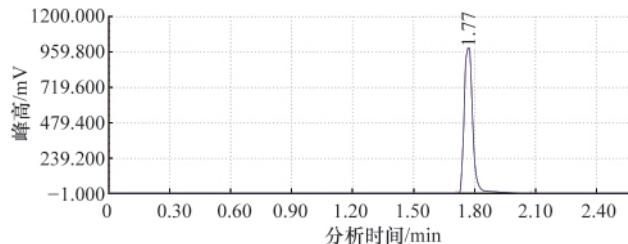


图 4 20mL/min 流量下 C_3 气体分离图谱
Fig. 4 Chromatography plot of C_3 under 20mL/min of gas flow rate

通过色谱分析可得到所分析的气体体积分数 $C = 0.125$ 。 C_3 气体的分离体积为 $V = 20 \times 0.125 = 2.5\text{mL/min}$ 。

在现场,配合半透膜脱气器使用色谱检测仪采用的是 TCD 检测器,每个通道所使用的样气流量不超过 $10\mu\text{L}$,所以半透膜脱气器的油气分离效率完全可以达到现场气相色谱仪的进样要求。

3.3 气体衰减试验

气体衰减试验可以衡量油气分离装置的稳定性与精确性,通过在敞口容器内的溶液通入纯 C_3 组分气体,静置,使用气相色谱进行连续分析,根据色谱分析值可以得到不同时间的气体体积分数 C ,当 $t = 0$ 时,体积分数为 C_0 ,根据 C/C_0 与时间 t 的关系,可以做出 C_3 体积分数随时间的动态衰减曲线。图 5 显示了 C_3 气体组份在纯水与水基钻井液中随时间的衰减曲线,可以看出半透膜油气分离装置具有很好的稳定性与灵敏度。

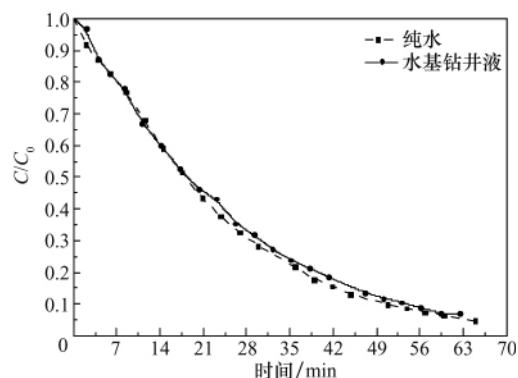


图 5 C_3 气体随时间的衰减曲线
Fig. 5 Attenuation curve of C_3 with time

3.4 对 C_1-C_8 (包括苯、甲苯) 气体组分的响应

为了检测油气分离装置是否能满足 C_1-C_8 (包括苯、甲苯) 的油气组分检测,使用了标准的组分样品对其进行了测试。测试采用了安捷伦科技有限公司生产的高性能 GC-490 微气相色谱,可以对气体进行精确检测。测试在密闭容器内

通入标准样品气体,并对气体传输管道进行加热处理,温度为 60℃,在 90s 的周期内分析出了样品的体积分数,见表

1。图 6 为 C₁—C₈(包括苯、甲苯)组分分析图谱,(a)为 C₁ 图谱,(b)为另一通道的 C₂—C₈ 的图谱。

表 1 C₁—C₈ 在水中的响应数据
Table 1 Response data of C₁—C₈ in water

组分	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	C ₆	苯	C ₇	甲苯	C ₈
标准体积分数/10 ⁻⁶	200000	99500	49800	15100	14900	4900	4900	1000	500	200	51	52
检测体积分数/10 ⁻⁶	3363	4584	4269	1487	2525	1055	1518	451	377	98	38	32

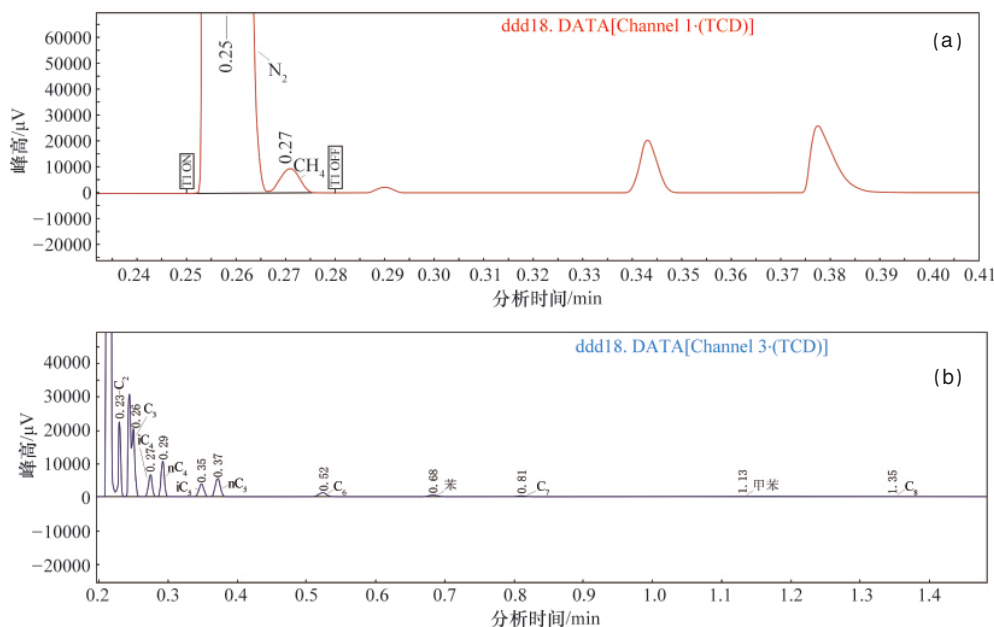


图 6 C₁—C₈ 组分图谱

Fig. 6 Chromatography plot of analysis C₁—C₈

4 结论

通过对半透膜的研究以及对制备的半透膜油气分离装置的响应时间、分离效率、气体衰减、C₁—C₈(包括苯、甲苯)组分响应等一系列的性能测试,得出以下结果:(1)基于半透膜结构的钻井液油气分离装置,能有效分离 C₁—C₈(包括苯、甲苯)烃类组分;(2)基于半透膜结构的钻井液油气分离达到了钻井现场在油气检测中对样品取样的技术要求,可以用于钻井现场油气检测。

参考文献 (References)

- [1] 严国平, 武庆河. 脱气器的现状及发展趋势探讨 [J]. 录井技术, 1999, 10(1): 10-14.
Yan Guoping, Wu Qinghe. *Mud Logging Engineering*, 1999, 10(1): 10-14.
- [2] 陈相国, 姜和兴. 一种新型的定量气体脱气器 [J]. 录井技术, 1997, 8(4): 10-16.
Chen Xiangguo, Jiang Hexing. *Mud Logging Engineering*, 1997, 8(4): 10-16.
- [3] 张卫. 钻井过程油气快速定量检测技术及应用研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
Zhang Wei. Research on fast and quantitative oil and gas measurement for in-situ well drilling monitoring [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2007.
- [4] 何宏. 气测录井检测评价油气储层技术研究 [D]. 天津: 天津大学, 2003.

- He Hong. Study on gas logging detection and evaluation techniques for oil gas reservoir[D]. Tianjin: Tianjin University, 2003.
- [5] 张卫, 慈兴华, 张光华, 等. 钻井液气体分析检测技术研究 [J]. 天然气工业, 2006, 26(5): 64-66.
Zhang Wei, Ci Xinghua, Zhang Guanghua, et al. *Natural Gas Industry*, 2006, 26(5): 64-66.
- [6] Fain D E. Mixed gas separation technology using inorganic membrane[J]. *Membrane Tech*, 2000, 2000(120): 9-13.
- [7] 陈欢林. 新型分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Chen Huanlin. New separation technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [8] Jimmy L. Detecting gas compounds for downhole fluid analysis: US, 2010/ 0050761 A1[P]. 2010.
- [9] 黄润, 戴飞鸿, 陈少瑾. PDMS 半透膜采样装置的制作研究 [J]. 生态环境, 2008, 17(2): 95-99.
Huang Run, Dai Feihong, Cheng Shaojin. *Ecology and Environment*, 2008, 17(2): 95-99.
- [10] Brumboiu A, Hawker D, Norquay D, et al. Advances in chromatographic analysis of hydrocarbon gases in drilling fluid-The application of semi-permeable membrane technology to high speed TCD gas chromatography [C]. SPWLA 46th Annual Logging Symposium. New Orleans, LA, US, 26-29 June, 2005.
- [11] 孙琳. 基于美学原理的石油机械设备外观设计方法 [J]. 石油天然气学报, 2011, 33(2): 158-160.
Sun Lin. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2011, 33(2): 158-160.

(责任编辑 岳臣)