

文章编号: 1000-0747(2022)04-0787-11

DOI: 10.11698/PED.20210470

# 油基钻井液体系轻烃组分分配系数计算及应用

ABDALLAH Bacem Rabie Ben<sup>1</sup>, AHMADI Riadh<sup>1</sup>, LYNEN Frederic<sup>2</sup>, REKHISS Farhat<sup>1</sup>

(1. 突尼斯斯法克斯国家工程学院 LR3E 实验室, 斯法克斯 3000, 突尼斯;

2. 比利时根特大学有机与高分子化学系, 根特 9000, 比利时)

**摘要:** 采用一种基于静态顶空气相色谱技术的热力学方法研究了油基钻井液、地层流体和钻井液气体之间的关系, 计算了两种油基钻井液-空气体系  $nC_5$ — $nC_8$  范围内 47 种轻烃组分的分配系数, 在热力学平衡条件下开展原始地层流体组分重构。研究表明, 油基钻井液对钻井液气体中  $nC_5$ — $nC_8$  范围内的地层流体组分的影响很小, 对于低毒性合成油基钻井液, 影响小于 1%, 对于柴油基钻井液, 影响小于 10%。对于多数轻烃组分, 采用气相校准法和直接定量法确定的分配系数的误差小于 10%, 直接定量法计算的分配系数更准确。两种原油样品重构组分与真实组分之间的匹配度分别为 91% 和 89%, 证明利用  $nC_5$ — $nC_8$  范围内轻烃组分分配系数通过静态顶空分析重构原始地层流体组分的可行性和准确性较高。

**关键词:** 油基钻井液; 钻井液气体; 轻烃组分; 分配系数; 地层流体

中图分类号: TE142

文献标识码: A

## Calculation and application of partition coefficients of light hydrocarbons in oil-based mud system

ABDALLAH Bacem Rabie Ben<sup>1</sup>, AHMADI Riadh<sup>1</sup>, LYNEN Frederic<sup>2</sup>, REKHISS Farhat<sup>1</sup>

(1. Laboratoire LR3E. Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Rte Soukra km 3, Sfax, Tunisia; 2. Separation Science Group, Department of Organic and Macromolecular Chemistry, Ghent University, Krijgslaan 281-S4, B-9000 Ghent, Belgium)

**Abstract:** To find out the relationship between the oil-based mud, the formation fluid and the extracted gas, we use a thermodynamic approach based on static headspace gas chromatography technique to calculate the partition coefficients of 47 kinds of light hydrocarbons compounds between  $nC_5$  and  $nC_8$  in two kinds of oil-based mud-air systems, and reconstruct the original formation fluid composition under thermodynamic equilibrium. The oil-based drilling mud has little effect on the formation fluid compositions in the range of  $nC_5$ — $nC_8$  (less than 1% for low-toxicity oil-based mud and less than 10% for oil-based mud). For most light hydrocarbon compositions, the partition coefficients obtained by vapor phase calibration and the direct quantitative methods have errors of less than 10%, and the partition coefficients obtained by direct quantitative method are more accurate. The reconstructed compositions of the two kinds of crude oil have match degrees of 91% and 89% with their real compositions, proving the feasibility and accuracy of reconstructing the composition of original formation fluid by using partition coefficients of light hydrocarbon compositions between  $nC_5$  and  $nC_8$ .

**Key words:** oil-based mud; drilling mud gas; light hydrocarbon compositions; partition coefficients; reservoir fluid

引用: ABDALLAH B R B, AHMADI R, LYNEN F, 等. 油基钻井液体系轻烃组分分配系数计算及应用[J]. 石油勘探与开发, 2022, 49(4): 787-797.

ABDALLAH B R B, AHMADI R, LYNEN F, et al. Calculation and application of partition coefficients of light hydrocarbons in oil-based mud system[J]. Petroleum Exploration and Development, 2022, 49(4): 787-797.

## 0 引言

在油气地球化学领域, 轻烃组分作为烃源岩成熟度和物源、原油类型和衍生物、石油蚀变状态、油-油对比、气油比估算甚至烃源岩岩相影响分析的指标一直应用广泛<sup>[1-8]</sup>。虽然钻井液中轻烃组分提取与分析技术取得了进步, 但在使用钻井液气测数据时大多仅局限于  $C_1$ — $nC_5$  数据, 而没有使用  $nC_5$ — $nC_8$  数据。钻井液气测数据解释采用传统的 Pixler 图方法<sup>[9]</sup>、湿度平衡特性方法<sup>[10-11]</sup>和随钻气测方法<sup>[12]</sup>等, 这些方法不适用

于目前以高质量提取的数据, 如采用恒温定容设备提取的数据。尽管近几年钻井液气测数据解释方法有所发展, 但仍局限于使用  $C_1$ — $nC_5$  数据预测烃源岩成熟度<sup>[13]</sup>、天然气成因<sup>[14]</sup>以及在常规油气勘探过程中进行相关研究<sup>[15-16]</sup>。研究者尝试了许多定量方法来确定钻井液中气体的真实含量, 这些方法主要基于钻井液脱气装置提取系数的计算<sup>[17-21]</sup>。还有一些研究者采用了热力学方法, 这些研究也仅限于使用  $C_1$ — $nC_5$  数据<sup>[22-23]</sup>。然而  $C_1$ — $nC_5$  数据不足以表征地层流体, 尤其是原油。为了明确钻井液中提取的轻烃组分在地层流体评价中

的重要性以及油基钻井液对钻井液气测数据的影响,有必要采用封闭系统热力学方法开展研究。这种方法是在热力学平衡条件下对液相(钻井液和原油的混合物)和气相(从钻井液中提取的气体)之间的轻烃组分差异进行分析。热力学平衡条件下轻烃组分在气液两相中的分布用分配系数来表示。分配系数对于了解油基钻井液、地层流体和钻井液气体之间的真实关系至关重要。研究人员使用不同方法来确定分配系数,例如采用经验关系式<sup>[24]</sup>、改进的 Redlich-Kwong 状态方程<sup>[25]</sup>,或者使用顶空气相色谱技术通过实验来测定分配系数<sup>[26-27]</sup>。

本文旨在揭示钻井液对地层原油轻烃组分( $nC_5$ — $nC_8$ )的影响。此外,利用热力学方法,通过确定不同油基钻井液-空气体系中 47 种轻烃化合物( $nC_5$ — $nC_8$ )的分配系数,建立地层流体组分与地面钻井液轻烃组分之间的关系。基于两种原油样品,探讨分配系数在根据顶空轻烃组分进行原始地层流体组分重构中的应用潜力。

## 1 材料及方法

### 1.1 化学剂

从 Sigma-Aldrich 化学剂公司获取了正戊烷( $nC_5$ ,

相对密度 0.626,纯度 99%) 正己烷( $nC_6$ ,相对密度 0.66,纯度 99%) 苯(Benz,相对密度 0.879,纯度 99%) 环己烷(CH,相对密度 0.78,纯度 99%) 正庚烷( $nC_7$ ,相对密度 0.68,纯度 99%) 2,2,4-三甲基戊烷(TMP,相对密度 0.692,纯度 99%) 甲基环己烷(MCH,相对密度 0.77,纯度 99%) 甲苯(TOL,相对密度 0.865,纯度 99.8%) 正辛烷( $nC_8$ ,相对密度 0.703,纯度 99%)。

使用  $nC_5$ 、 $nC_6$ 、Benz、CH、TMP、 $nC_7$ 、MCH、TOL 和  $nC_8$  制备两种混合原液(STK1 和 STK2)。原液中各轻烃组分含量如表 1 所示。两种原液均存储于 4 °C 环境。然后,使用甲醇和乙醇的混合物(两者体积比为 2 : 1)对 STK1 和 STK2 进行稀释,分别得到标准溶液 ESTD1 和 ESTD2-L1—ESTD2-L10。利用四步多重顶空提取技术<sup>[28]</sup>在 140 °C 下使不同体积的 ESTD1 实现完全蒸发,制备用于顶空定量分析的标准蒸气 EVST1—EVST6。ESTD1 及不同标准蒸气中各轻烃组分含量如表 1 所示。标准溶液 ESTD2-L1—ESTD2-L10 的质量浓度分别为 10,50,100,250,500,1 000,2 500,5 000,8 000,10 000 mg/L,每种溶液中各轻烃组分的含量相同。

表 1 原液、标准溶液和标准蒸气中各轻烃组分的含量

| 溶液   |       | 不同溶液中某组分的含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) |               |               |               |               |               |               |               |               |
|------|-------|-------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 类型   | 编号    | $nC_5$                                          | $nC_6$        | Benz          | CH            | TMP           | $nC_7$        | MCH           | TOL           | $nC_8$        |
| 原液   | STK2  | 44 900 000.00                                   | 44 900 000.00 | 44 900 000.00 | 44 900 000.00 | 44 900 000.00 | 44 900 000.00 | 44 900 000.00 | 44 900 000.00 | 44 900 000.00 |
|      | STK1  | 69 600 000.00                                   | 73 300 000.00 | 97 700 000.00 | 86 700 000.00 | 76 900 000.00 | 75 600 000.00 | 85 600 000.00 | 96 100 000.00 | 78 100 000.00 |
| 标准溶液 | ESTD1 | 278 220.00                                      | 293 330.00    | 390 670.00    | 346 670.00    | 307 560.00    | 302 220.00    | 342 220.00    | 384 440.00    | 312 440.00    |
|      | EVST1 | 14.06                                           | 14.82         | 19.74         | 17.51         | 15.54         | 15.27         | 17.29         | 19.42         | 15.78         |
| 标准蒸气 | EVST2 | 42.19                                           | 44.48         | 59.25         | 52.57         | 46.64         | 45.83         | 51.90         | 58.30         | 47.38         |
|      | EVST3 | 168.98                                          | 178.16        | 237.28        | 210.55        | 186.80        | 183.56        | 207.85        | 233.50        | 189.77        |
|      | EVST4 | 380.21                                          | 400.86        | 533.87        | 473.74        | 420.29        | 413.00        | 467.67        | 525.37        | 426.97        |
|      | EVST5 | 1 284.18                                        | 1 353.93      | 1 803.18      | 1 600.10      | 1 419.57      | 1 394.96      | 1 579.58      | 1 774.46      | 1 442.14      |
|      | EVST6 | 2 562.16                                        | 2 701.32      | 3 597.67      | 3 192.47      | 2 832.30      | 2 783.18      | 3 151.54      | 3 540.37      | 2 877.32      |

### 1.2 钻井液

本文选取两种常用的油基钻井液:一种是柴油基钻井液,另一种是低毒性合成油基钻井液。其组成和性质如表 2 所示。使用的原油为科罗拉多轻质原油 COL1,相对密度为 0.825,轻烃( $nC_5$ — $nC_8$ )含量超过 23%。

采用以下方法制备两类样品,以模拟钻井作业期间的真实油基钻井液。①将 455  $\mu\text{L}$  的 ESTD1 或原油注入装有 45.5 mL 钻井液(柴油基钻井液或低毒性合成油基钻井液)的容积为 93 mL 的不锈钢气密反应容器中,则 ESTD1 或原油的体积分数为 1%,对应的相比值(气相、液相体积比)为 1.041。将 ESTD1 或原油注入钻井液后,立即密封气密反应容器,然后使用磁

力搅拌棒在 20 °C 下以 250 r/min 的转速搅拌 10 min,直到混合物达到平衡状态,从而制备得到钻井液溶液样品。②将 46 mL 钻井液加入容积为 93 mL 的气密反应容器中,不添加 ESTD1 或原油。然后,立即密封气密反应容器,使用磁力搅拌棒在 20 °C 下以 250 r/min 的转速搅拌 10 min,直到混合物达到平衡状态,从而制备得到钻井液背景样品。

### 1.3 静态顶空提取流程

采用自主设计的半自动顶空采样系统(见图 1)提取和注入顶空气体。该系统基于压力/回路系统设计,可以在气密反应容器中处理较大体积(高达 70 mL)的钻井液溶液。基于该系统,使用了两种不同的顶空采样技术:对于钻井液溶液样品和钻井液背景样品,

表 2 钻井液物性

| 种类             | 密度/<br>( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | 漏斗<br>黏度/s | 塑性黏度/<br>( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) | 动切<br>力/Pa | 初切<br>(终切)/Pa | 固体体积<br>分数/% | 油水比   | 氯含量/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 石灰含量/<br>( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 重晶石体积<br>分数/% | 乳化<br>稳定性/% | 含砂<br>量/% | 润滑剂<br>含量/% |
|----------------|------------------------------------------|------------|----------------------------------------|------------|---------------|--------------|-------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|-------------|-----------|-------------|
| 柴油基<br>钻井液     | 1.36<br>(28 °C)                          | 43         | 15                                     | 7.6        | 5.3<br>(6.2)  | 13.76        | 81 19 | 81 521                                    |                                            | 18.24         | 950         | 0.2       |             |
| 低毒性合成<br>油基钻井液 | 1.23<br>(23 °C)                          | 75         | 23                                     | 5.3        | 6.7<br>(5.3)  | 14.52        | 79 21 | 37 500                                    | 6.65                                       |               | 646         | 0.1       | 2.7         |

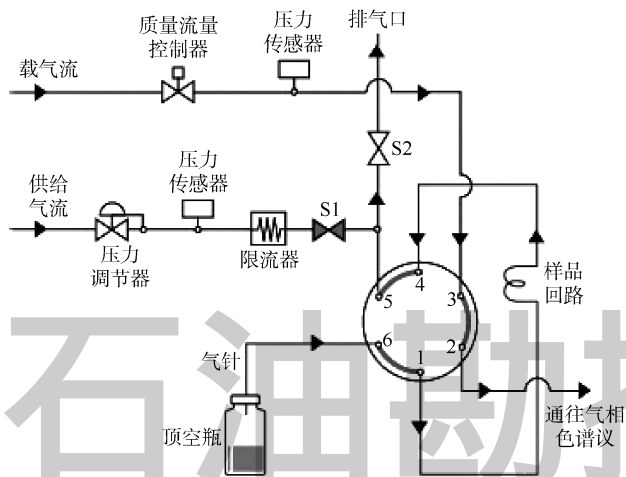


图 1 基于压力/回路系统的半自动顶空采样系统示意图

采用静态顶空单次提取技术<sup>[26]</sup>，对于标准溶液 ESTD1，采用四步多重顶空提取技术<sup>[28]</sup>制备标准蒸气。两种技术应用的静态顶空条件相同，但在恒温温度、磁控和提取次数方面存在差异。在 30 min 的平衡时间内，装有样品的容器会自动加热到预设的恒温温度，静态顶空单次提取技术为 40, 60, 80, 90 °C，多重顶空提取技术为 140 °C。静态顶空单次提取技术以 1 200 r/min 的转速进行磁导向提取，多重顶空提取技术不进行磁导向提取。顶空压力读数稳定后，即达到热力学平衡，使用载气将容器加压至 200 kPa，低于进样器的入口压力。然后打开排气阀，在大气压下填充 1 mL 样品回路，将压力阀和排气阀关闭 3 min，使样品回路达到平衡。最后，使用载气将样品注入气相色谱仪，整个系统排气至大气压。至此，单次提取过程结束。多重顶空提取时，再次关闭排气阀，使容器在相同的顶空条件下再次重新平衡，即开始新的提取过程，重复操作 4 次。

#### 1.4 气相色谱法

根据样品类型，将不同体积的样品注入气相色谱仪进样口。对于液体样品，通过配有 10  $\mu\text{L}$  注射器的 Agilent 7683B 系列自动进样器，将 0.2  $\mu\text{L}$  样品直接注入气相色谱仪进样口，且事先无需稀释。对于所有轻烃组分峰面积相对标准偏差小于 1% 的液体样品，按以上操作流程进样 3 次。对于所有轻烃组分峰面积相对标准偏差小于 5% 的气体样品，使用半自动顶空采样系

统将 1 mL 气体样品注入气相色谱仪入口，进样两次。气体和液体进样采用相同的气相色谱分析条件。使用配备分流/不分流进样器、1 mL 衬管、HP-PONA 熔融石英毛细管 (50 m $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.50  $\mu\text{m}$ ) 和火焰离子化检测器的 Hewlett-Packard 6890 系列气相色谱仪进行气相色谱分析。进样器和检测器的温度均设置为 300 °C。使用氦气作为载气，流量为 1.0 mL/min，流速为 25 cm/s。入口压力在 35 °C 时为 219 kPa，在 300 °C 时为 420 kPa。液体和气体样品的分流比均为 50 : 1，样品传输时间为 2 min。烘箱温度最初设置为 35 °C，保持 5 min，然后以 3.5 °C/min 的速率升温至 70 °C，再以 4.5 °C/min 的速率升温至 160 °C，最后以 50 °C/min 的速率升温至 300 °C，气体样品保持 5 min，液体样品保持 10 min。火焰离子化检测器空气流量设定为 300 mL/min，氦气流量设定为 40 mL/min。

使用 ASTM-D5134 标准中的 KOVATS 保留指数对  $\text{nC}_5$ — $\text{nC}_8$  组分进行了鉴定，鉴定结果与已发表文献中的数据<sup>[29]</sup>吻合，文中不再详述。

利用预制的标准溶液 ESTD2-L1—ESTD2-L10，结合液体样品的峰面积之和，对轻烃组分  $\text{nC}_5$ — $\text{nC}_8$  进行定量分析。为液体样品的每个轻烃组分建立多重顶空校准曲线。顶空定量分析时，基于表 1 所示的 6 种不同标准蒸气，使用四步多重顶空提取技术在 140 °C 条件下进行校准。利用 McAuliffe<sup>[30]</sup>和 Suzuki 等<sup>[31]</sup>最初提出且后期由 Kolb 和 Ettre<sup>[28]</sup>验证的数学模型计算峰面积之和（对应各组分的总量）：

$$\sum_{i=1}^{\infty} A_i = \frac{A_1^*}{1 - e^{-q}} = \frac{A_1^*}{1 - Q} \quad (1)$$

(1) 式中， $q$  是  $\ln A_i$  与  $i-1$  关系曲线的斜率， $A_1^*$  是  $\ln A_i$  与  $i-1$  关系曲线的截距， $Q = e^{-q}$ 。 $\ln A_i$  与  $i-1$  关系曲线即为多重顶空校准曲线。

计算体积校正系数<sup>[26]</sup>并应用其校正多重顶空提取获得的峰面积之和，并将校正后的峰面积之和用于定量分析。本文计算的体积校正系数为 1.960 21。为每个主要轻烃组分 ( $\text{nC}_5$ 、 $\text{nC}_6$ 、Benz、CH、 $\text{nC}_7$ 、MCH、TOL、 $\text{nC}_8$ ) 建立多重顶空校准曲线。

对于异构体的校准，计算了两个响应因子 ( $F_1$  和  $F_2$ )， $F_1$  为 MCH 峰面积与  $\text{nC}_7$  峰面积的比值， $F_2$  为 TMP

峰面积与  $nC_8$  峰面积的比值。利用  $F_1$  和  $F_2$ , 即可基于具有相同碳数的正构烷烃的校准曲线估算支链烷烃或支链烷烃的含量。本文计算的  $F_1$  为 1.034 1,  $F_2$  为 0.951 336。

### 1.5 分配系数确定方法

分配系数是静态顶空理论中的一个基本参数。它描述了在热力学平衡条件下挥发性化合物在气相和液相中的分布。本文使用两种方法确定分配系数, 即直接定量法和气液相平衡法。

#### 1.5.1 直接定量法

该方法基于 Rohrschneider 方法<sup>[32]</sup>, 使用下式计算分配系数:

$$K_j = \frac{1}{V_1} \left( \frac{m_{0j}}{C_{gj}} - V_g \right) \quad (2)$$

实际操作中, 使用真实原油样品 COL1 作为计算过程的参考标准。由于钻井液中的原油注入量已知, 可以计算出 COL1 中每个轻烃组分的初始质量 ( $m_{0j}$ )。然后, 分别使用柴油基钻井液和低毒性合成油基钻井液制备两种钻井液背景样品, 其相比值与钻井液溶液样品相同。再将体积分数为 1% 的 COL1 原油分别注入柴油基钻井液和低毒性合成油基钻井液, 得到两种钻井液溶液样品。两种钻井液溶液样品都在 80 °C 下采用相同的顶空提取条件和气相色谱分析条件进行热力学平衡。达到热力学平衡后, 用钻井液溶液样品某一组分的峰面积减去钻井液背景样品该组分的峰面积, 即可进一步计算得到该组分的质量浓度 ( $C_{gj}$ )。由于容器体积已知, 即可根据 (2) 式计算分配系数。

#### 1.5.2 气液相平衡法

气液相平衡法使用相同的顶空采样技术, 因此可以用来计算分配系数。Jalbert 等<sup>[27]</sup>对比分析了 3 种气液相平衡法, 发现气相校准法在测量油中溶解气的分配系数时总体精度和准确度最高。因此, 本文选用气相校准法。Kolb 等<sup>[26]</sup>的研究指出, 对于在特定溶剂中具有高溶解度的分析物 (如油基钻井液中的轻烃组分), 其分配系数可根据下式计算:

$$K_j = \frac{V_t A_{c,j} r - A_{s,j} V_g}{A_{s,j} V_l} \quad (3)$$

其中

$$r = \frac{V_s}{V_c}$$

实验过程中, 对气相校准法进行了两次修正, 以确保结果的准确性。第 1 次修正与校准瓶制备有关。由于标准溶液的蒸气压超过了饱和蒸气压, 且轻烃组分不可能完全蒸发, 因此在制备校准瓶时使用了多重顶空提取技术, 而非全气化技术。第 2 次修正与样品

瓶实验和计算有关。在计算分配系数时, 不直接使用钻井液溶液样品的峰面积, 而是达到热力学平衡后用钻井液溶液样品组分  $j$  的峰面积 ( $A_{g,j}$ ) 减去钻井液背景样品中该组分的峰面积 ( $A_{m,j}$ ), 则 (3) 式变为:

$$K_j = \frac{V_t A_{c,j} r - (A_{g,j} - A_{m,j}) V_g}{(A_{g,j} - A_{m,j}) V_l} \quad (4)$$

在应用修正气相校准法时, 按照以下流程分别制备两种试剂瓶。

①样品瓶。针对每种钻井液, 制备钻井液背景样品和钻井液溶液样品。制备钻井液溶液样品时, 注入体积分数为 1% 的标准溶液 ESTD1。两种钻井液样品在不同温度 (40, 60, 80, 90 °C) 下达到平衡。在每个温度条件下, 使用两个样品瓶, 分别装钻井液背景样品和钻井液溶液样品。在分析结束时, 对于每个温度, 获得了每个轻烃组分  $j$  的两个峰面积, 即钻井液溶液样品峰面积 ( $A_{g,j}$ ) 和钻井液背景样品峰面积 ( $A_{m,j}$ )。

②校准瓶。将 60  $\mu$ L 标准溶液 ESTD1 加入 93 mL 的空瓶中, 在 140 °C 下使用四步多重顶空提取技术提取顶空气体。根据 (1) 式计算每个轻烃组分  $j$  的峰面积之和, 即得到  $A_{c,j0}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 油基钻井液-空气体系中 $nC_5$ — $nC_8$ 组分的分配系数

在确定分配系数之前, 首先按照前文的样品制备流程, 将体积分数为 1% 的标准溶液 ESTD1 与柴油基钻井液混合, 制成 5 个钻井液溶液样品, 然后利用这 5 个钻井液溶液样品检验半自动顶空采样系统的可重复性。根据重复性测试结果, 除  $nC_5$  峰面积的相对标准偏差为 6.5% 外, 其余 8 种组分峰面积的相对标准偏差均小于 3.0%, 平均为 2.28%。本文规定所有轻烃组分重复测试的相对标准偏差必须不超过 10% 才能视为结果合格, 因此半自动顶空采样系统的可重复性合格。

气相校准法校准瓶阶段每个提取步骤的峰面积计算结果如表 3 所示, 对应的  $\ln A_i$  与  $i-1$  关系曲线的线性回归分析结果如图 2 所示。可以看出, 各组分的  $\ln A_i$  与  $i-1$  线性相关性较好 ( $0.970 < R^2 < 0.999$ )。因此, 根据斜率和截距可以确定  $q$  和  $A_1^*$ , 然后根据 (1) 式求得  $A_{c,j}$ , 对应于样品中组分  $j$  的总量。此外, 根据  $q$  可以求得  $Q$ , 而  $1-Q$  即为提取效率。由表 3 可知, 各组分的 4 次连续提取的平均提取效率在 65%~75%。这意味着每次提取后, 各组分仍有 25%~35% 处于液相。这种部分蒸发现象可以通过轻烃组分在气相中的部分冷凝原理解释<sup>[26]</sup>。因此, 对于多组分混合物, 在气

表 3 140 ℃下 93 mL 容器中 60 μL 标准溶液 ESTD1 多重顶空提取测量和分析结果

| 组分              | ESTD1 中某组分的              | 顶空气体中某组分的                | 保留时间/<br>min | 不同提取步骤的峰面积 |       |       |      | $q$   | $A_i^*$ | $Q$  | 提取效率<br>(1-Q)/% | $R^2$   | $A_c$  |
|-----------------|--------------------------|--------------------------|--------------|------------|-------|-------|------|-------|---------|------|-----------------|---------|--------|
|                 | 含量/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 含量/(μg·L <sup>-1</sup> ) |              | 1          | 2     | 3     | 4    |       |         |      |                 |         |        |
| nC <sub>5</sub> | 278.22                   | 187.57                   | 5.17         | 47.65      | 8.46  | 2.68  | 0.93 | -1.30 | 39.30   | 0.27 | 72.61           | 0.985 3 | 54.12  |
| nC <sub>6</sub> | 293.33                   | 195.81                   | 8.04         | 58.60      | 7.48  | 2.39  | 0.85 | -1.39 | 43.58   | 0.25 | 74.96           | 0.970 2 | 58.13  |
| Benz            | 390.67                   | 260.78                   | 10.26        | 101.35     | 25.02 | 8.82  | 3.40 | -1.12 | 89.47   | 0.33 | 67.47           | 0.991 7 | 132.62 |
| CH              | 346.67                   | 231.41                   | 10.72        | 77.60      | 11.93 | 3.90  | 1.40 | -1.32 | 60.73   | 0.27 | 73.19           | 0.977 2 | 82.98  |
| TMP             | 307.56                   | 205.31                   | 12.34        | 70.11      | 11.53 | 3.79  | 1.36 | -1.29 | 55.95   | 0.27 | 72.57           | 0.980 0 | 77.10  |
| nC <sub>7</sub> | 302.22                   | 201.74                   | 12.93        | 68.50      | 11.55 | 3.84  | 1.42 | -1.27 | 54.73   | 0.28 | 72.02           | 0.979 5 | 75.99  |
| MCH             | 342.22                   | 228.45                   | 14.09        | 81.32      | 15.47 | 5.23  | 1.95 | -1.23 | 67.15   | 0.29 | 70.72           | 0.983 9 | 94.95  |
| TOL             | 384.44                   | 256.63                   | 16.09        | 101.06     | 39.53 | 15.42 | 6.29 | -0.93 | 100.24  | 0.40 | 60.43           | 0.999 9 | 165.87 |
| nC <sub>8</sub> | 312.44                   | 208.57                   | 18.83        | 74.88      | 17.93 | 6.44  | 2.50 | -1.12 | 65.26   | 0.33 | 67.43           | 0.989 9 | 96.79  |

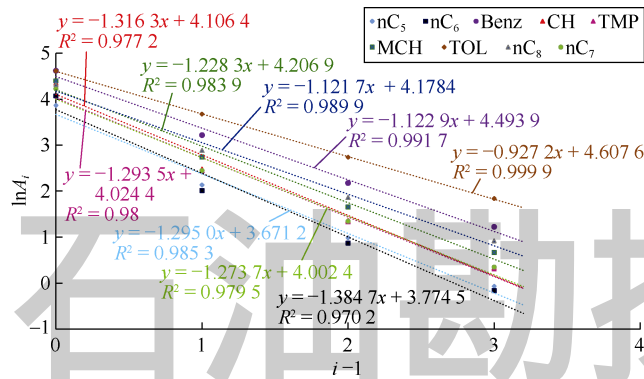


图 2 气相校准法校准瓶阶段主要轻烃组分多重顶空提取线性回归

相校准法的校准瓶阶段或制备标准蒸气时应该使用多重顶空提取技术，而非全气化技术。

在气相校准法的样品瓶阶段，不同恒温温度（40，60，80，90 ℃）和钻井液类型（柴油基钻井液和低毒性合成油基钻井液）下（4）式中各参数的测量结果如表 4、表 5 所示，根据（4）式计算的分配系数如表 6 所示。各温度条件下，柴油基钻井液各轻烃组分峰面积的相对标准偏差为 0.5%~8.0%，低毒性合成油基钻井液各轻烃

表 4 气相校准法中各类体积参数的测量结果

| 钻井液类型      | 温度/℃ | $V_l$ /mL | $V_g$ /mL | $V_l/V_g$ | $V_l/\mu\text{L}$ | $V_g/\mu\text{L}$ | $r$   |
|------------|------|-----------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|-------|
| 柴油基钻井液     | 40   | 91.87     | 46.863    | 45.003    | 449.56            | 60                | 7.493 |
|            | 60   | 93.41     | 47.640    | 45.776    | 457.76            | 60                | 7.629 |
|            | 80   | 91.53     | 46.700    | 44.836    | 448.00            | 60                | 7.467 |
|            | 90   | 92.47     | 47.170    | 45.306    | 453.00            | 60                | 7.550 |
| 低毒性合成油基钻井液 | 40   | 91.87     | 46.863    | 45.003    | 449.56            | 60                | 7.493 |
|            | 60   | 93.00     | 47.430    | 45.570    | 455.70            | 60                | 7.595 |
|            | 80   | 91.94     | 46.897    | 45.038    | 449.00            | 60                | 7.483 |
|            | 90   | 94.36     | 48.110    | 46.249    | 462.00            | 60                | 7.700 |

表 5 气相校准法中各类峰面积的测量结果

| 组分              | $A_m$ (柴油基钻井液)     |        |        |        | $A_m$ (低毒性合成油基钻井液) |        |        |        | $A_g$ (柴油基钻井液)         |        |        |        |
|-----------------|--------------------|--------|--------|--------|--------------------|--------|--------|--------|------------------------|--------|--------|--------|
|                 | 40 ℃               | 60 ℃   | 80 ℃   | 90 ℃   | 40 ℃               | 60 ℃   | 80 ℃   | 90 ℃   | 40 ℃                   | 60 ℃   | 80 ℃   | 90 ℃   |
| nC <sub>5</sub> | 0.181              | 0.304  | 13.738 | 23.072 | 42.835             | 58.402 | 1.403  | 1.956  | 13.738                 | 23.072 | 42.835 | 58.402 |
| nC <sub>6</sub> | 0.829              | 1.581  | 6.119  | 11.673 | 25.117             | 35.378 | 1.351  | 1.908  | 6.119                  | 11.673 | 25.117 | 35.378 |
| Benz            | 0.123              | 0.239  | 5.305  | 10.260 | 23.678             | 33.155 | 21.669 | 27.320 | 5.305                  | 10.260 | 23.678 | 33.155 |
| CH              | 1.683              | 3.266  | 4.618  | 8.963  | 19.403             | 27.216 | 0.529  | 0.723  | 4.618                  | 8.963  | 19.403 | 27.216 |
| TMP             | 0.265              | 0.502  | 2.623  | 4.978  | 11.852             | 16.511 | 0.520  | 0.697  | 2.623                  | 4.978  | 11.852 | 16.511 |
| nC <sub>7</sub> | 2.354              | 5.115  | 3.478  | 7.557  | 18.844             | 26.680 | 1.633  | 2.207  | 3.478                  | 7.557  | 18.844 | 26.680 |
| MCH             | 2.820              | 5.618  | 4.031  | 8.030  | 19.602             | 26.999 | 1.487  | 1.960  | 4.031                  | 8.030  | 19.602 | 26.999 |
| TOL             | 0.716              | 1.902  | 1.679  | 4.460  | 13.373             | 17.868 | 0.958  | 1.278  | 1.679                  | 4.460  | 13.373 | 17.868 |
| nC <sub>8</sub> | 4.355              | 10.290 | 4.668  | 11.028 | 30.915             | 40.789 | 1.842  | 2.415  | 4.668                  | 11.028 | 30.915 | 40.789 |
| 组分              | $A_g$ (低毒性合成油基钻井液) |        |        |        | $A_g-A_m$ (柴油基钻井液) |        |        |        | $A_g-A_m$ (低毒性合成油基钻井液) |        |        |        |
|                 | 40 ℃               | 60 ℃   | 80 ℃   | 90 ℃   | 40 ℃               | 60 ℃   | 80 ℃   | 90 ℃   | 40 ℃                   | 60 ℃   | 80 ℃   | 90 ℃   |
| nC <sub>5</sub> | 16.611             | 23.933 | 39.034 | 54.422 | 13.556             | 22.768 | 42.271 | 57.632 | 16.014                 | 23.073 | 37.631 | 52.467 |
| nC <sub>6</sub> | 6.304              | 11.391 | 22.252 | 31.440 | 5.290              | 10.091 | 21.714 | 30.585 | 5.921                  | 10.700 | 20.901 | 29.532 |
| Benz            | 9.569              | 29.081 | 47.416 | 59.780 | 5.182              | 10.021 | 23.127 | 32.383 | 5.196                  | 15.791 | 25.746 | 32.460 |
| CH              | 4.626              | 8.779  | 17.568 | 23.997 | 2.935              | 5.697  | 12.333 | 17.299 | 4.487                  | 8.515  | 17.039 | 23.275 |
| TMP             | 2.632              | 5.448  | 11.507 | 15.423 | 2.358              | 4.476  | 10.655 | 14.844 | 2.513                  | 5.202  | 10.986 | 14.726 |
| nC <sub>7</sub> | 2.065              | 5.033  | 11.273 | 15.236 | 1.124              | 2.441  | 6.088  | 8.619  | 1.765                  | 4.304  | 9.640  | 13.029 |
| MCH             | 2.368              | 5.034  | 10.640 | 14.018 | 1.211              | 2.412  | 5.887  | 8.109  | 2.037                  | 4.330  | 9.153  | 12.058 |
| TOL             | 0.911              | 3.130  | 7.707  | 10.284 | 0.963              | 2.558  | 7.669  | 10.248 | 0.798                  | 2.741  | 6.750  | 9.007  |
| nC <sub>8</sub> | 0.631              | 1.942  | 5.025  | 6.586  | 0.312              | 0.738  | 2.069  | 2.729  | 0.400                  | 1.230  | 3.183  | 4.172  |

表 6 气相校准法分配系数的计算结果

| 组分              | 柴油基钻井液-空气体系分配系数 |           |         |         | 低毒性合成油基钻井液-空气体系分配系数 |           |         |         |
|-----------------|-----------------|-----------|---------|---------|---------------------|-----------|---------|---------|
|                 | 40 ℃            | 60 ℃      | 80 ℃    | 90 ℃    | 40 ℃                | 60 ℃      | 80 ℃    | 90 ℃    |
| nC <sub>5</sub> | 60.025          | 35.968    | 18.475  | 13.430  | 50.652              | 35.318    | 20.930  | 15.166  |
| nC <sub>6</sub> | 167.054         | 88.642    | 39.766  | 28.248  | 149.130             | 83.171    | 41.447  | 29.885  |
| Benz            | 390.397         | 204.983   | 86.363  | 62.064  | 389.344             | 129.131   | 77.645  | 63.142  |
| CH              | 431.362         | 225.703   | 101.512 | 72.873  | 281.817             | 150.002   | 73.351  | 54.967  |
| TMP             | 498.966         | 267.117   | 109.245 | 78.990  | 468.200             | 228.687   | 106.159 | 81.209  |
| nC <sub>7</sub> | 1 033.444       | 483.558   | 189.219 | 134.812 | 657.303             | 272.623   | 119.378 | 90.584  |
| MCH             | 1 198.617       | 611.899   | 244.793 | 179.393 | 711.883             | 338.831   | 157.433 | 122.663 |
| TOL             | 2 633.512       | 1 008.526 | 328.624 | 248.386 | 3 179.988           | 936.942   | 374.368 | 288.285 |
| nC <sub>8</sub> | 4 738.876       | 2 040.979 | 712.151 | 545.420 | 3 702.688           | 1 218.460 | 463.519 | 363.474 |

组分峰面积的相对标准偏差为 0.25%~10.0%。这些相对标准偏差都满足样品提取装置的重复性要求。使用(4)式计算的两种钻井液体系各轻烃组分的分配系数均较高(远大于1),尤其是在低温条件下。这主要与不同轻烃组分(溶质)在油基钻井液(有机溶剂)中的溶解度有关。

从柴油基钻井液-空气体系和低毒性合成油基钻井液-空气体系各轻烃组分分配系数与恒温温度的关系曲线(见图3)可知,各轻烃组分的分配系数均随着恒温温度的升高呈指数下降,对于大多数轻烃组分,恒温温度每升高 20 °C,分配系数下降近 50%。根据道尔顿定律、拉乌尔定律和亨利定律<sup>[26]</sup>,认为分配系数的这种指数效应与恒温温度升高引起的蒸气压指数增加

有关,特别是对于同类型的烃<sup>[33]</sup>。由于分配系数与分析物蒸气压的倒数和活度系数成正比,蒸气压指数增加时,分配系数指数减小,则气相中分析物的浓度(或称顶空灵敏度)将增加。Kolb 和 Ettre<sup>[26]</sup>研究指出,顶空灵敏度取决于分配系数与相比值的相对值:如果分配系数远大于相比值(如柴油基钻井液/低毒性合成油基钻井液-空气体系),则温度对顶空灵敏度的影响很大,而相比值的影响很小或没有影响。因此,分配系数计算结果及其随恒温温度的升高呈指数下降的现象完全符合气液平衡物理化学关系的基本理论。这些结果也决定了优化柴油基钻井液/低毒性合成油基钻井液-空气体系顶空提取方法的最有效策略。

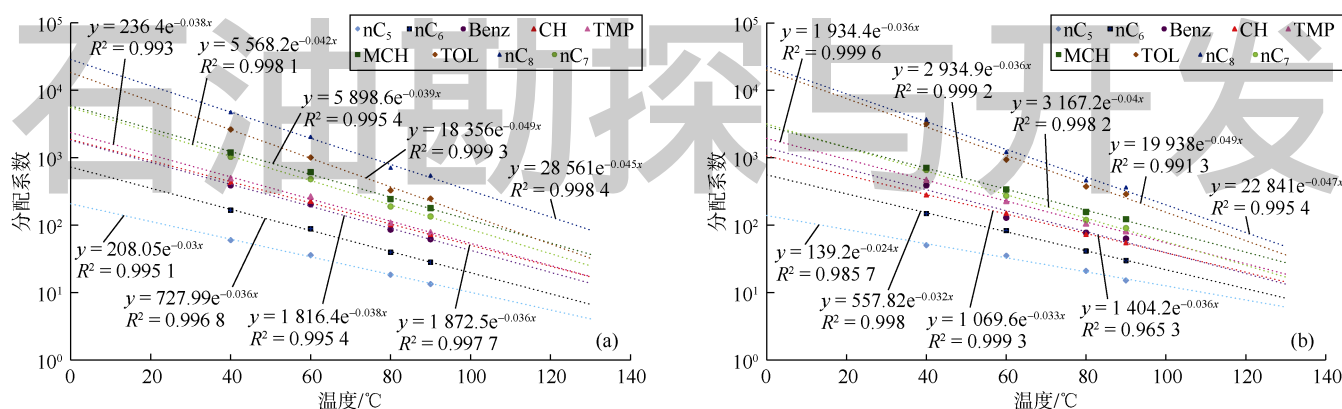


图3 不同温度下柴油基钻井液-空气体系(a)和低毒性合成油基钻井液-空气体系(b)主要轻烃组分分配系数与恒温温度的关系曲线

两种钻井液体系 9 种主要轻烃组分分配系数与恒温温度之间的相关性方程如表 7 所示。这些方程显示了分配系数和恒温温度之间的指数关系。对于柴油基钻井液-空气体系的轻烃组分,这种指数关系的相关系数( $R^2$ )为 0.993~0.998,而对于低毒性合成油基钻井液-空气体系,相关系数为 0.952~0.999。当钻井现场没有可用的特定钻井液类型分配系数数据时,可以利用这些方程进行预测。然而,应尽可能采用气相校准法或直接定量法确定分配系数。

表 8 为恒温温度 80 °C 条件下两种钻井液体系 9

种主要轻烃组分分配系数直接定量法的计算参数和计算结果及其与气相校准法计算结果的对比。对于两种钻井液体系,大多数组分两种方法计算结果相近。除了  $nC_5$  的相对标准偏差超过 30%,其他组分的相对标准偏差均小于 10%,属于可接受范围。 $nC_5$  两种方法的分配系数计算结果差异较大,主要与气相校准法中标准溶液 ESTD1 制备和注入时的实验误差有关。 $nC_5$  在室温下具有高挥发性,这增加了气相校准法  $nC_5$  计算结果的不确定性。而在直接定量法中,脱气原油样品含有低浓度的  $nC_5$ ,由于原油中不同烃类化合物之间的分子间相互作用力较大, $nC_5$  在液相中保持相对稳定。因此,使用直接定量法计算的  $nC_5$  分配系数更准确。

实验温度由 60 °C 提高到 80 °C 时, $C_7$ — $C_8$  峰面积增加明显(200%~300%),而温度由 80 °C 提高到 90 °C,峰面积增加不明显,仅为 30%~40%,因而,取 80 °C 为最佳提取温度。鉴于上述分析,本文采用直接定量法确定最佳提取温度 80 °C 下柴油基钻井液-空气体系和低毒性合成油基钻井液-空气体系中  $nC_5$ —

表 7 与恒温温度和钻井液类型有关的分配系数预测方程

| 组分     | 柴油基钻井液-空气体系              |         | 低毒性合成油基钻井液-空气体系          |         |
|--------|--------------------------|---------|--------------------------|---------|
|        | 方程                       | $R^2$   | 方程                       | $R^2$   |
| $nC_5$ | $K=208.05 e^{-0.0307T}$  | 0.996 3 | $K=139.20 e^{-0.0247T}$  | 0.987 2 |
| $nC_6$ | $K=727.99 e^{-0.0367T}$  | 0.997 5 | $K=557.82 e^{-0.0327T}$  | 0.998 5 |
| Benz   | $K=1 816.4 e^{-0.0387T}$ | 0.996 1 | $K=1 404.2 e^{-0.0367T}$ | 0.952 4 |
| CH     | $K=1 872.5 e^{-0.0367T}$ | 0.998 0 | $K=1 069.6 e^{-0.0337T}$ | 0.999 0 |
| TMP    | $K=2 364.0 e^{-0.0387T}$ | 0.994 3 | $K=1 934.4 e^{-0.0367T}$ | 0.997 8 |
| $nC_7$ | $K=5 568.2 e^{-0.0427T}$ | 0.997 4 | $K=3 167.2 e^{-0.0407T}$ | 0.995 5 |
| MCH    | $K=5 898.6 e^{-0.0397T}$ | 0.995 2 | $K=2 934.9 e^{-0.0367T}$ | 0.996 7 |
| TOL    | $K=18 356 e^{-0.0497T}$  | 0.993 5 | $K=19 938 e^{-0.0497T}$  | 0.983 5 |
| $nC_8$ | $K=28 561 e^{-0.0457T}$  | 0.993 5 | $K=22 841 e^{-0.0477T}$  | 0.988 0 |

表 8 恒温温度 80 °C 下气相校准法与直接定量法分配系数计算结果对比

| 组分              | 柴油基钻井液-空气体系             |             |             |        |           |              | 低毒性合成油基钻井液-空气体系         |             |             |        |           |              |
|-----------------|-------------------------|-------------|-------------|--------|-----------|--------------|-------------------------|-------------|-------------|--------|-----------|--------------|
|                 | $C_g/(mg \cdot L^{-1})$ | $m_g/\mu g$ | $m_o/\mu g$ | $K_Q$  | $K_{VPC}$ | 相对标准<br>偏差/% | $C_g/(mg \cdot L^{-1})$ | $m_g/\mu g$ | $m_o/\mu g$ | $K_Q$  | $K_{VPC}$ | 相对标准<br>偏差/% |
| nC <sub>5</sub> | 3.95                    | 190.17      | 2 061.99    | 10.24  | 18.48     | 31.52        | 4.87                    | 231.09      | 2 028.59    | 8.10   | 20.93     | 43.36        |
| nC <sub>6</sub> | 0.93                    | 44.57       | 1 602.05    | 36.36  | 39.77     | 6.06         | 0.90                    | 42.53       | 1 576.10    | 37.53  | 41.45     | 6.69         |
| Benz            | 0.06                    | 2.70        | 239.76      | 91.21  | 86.36     | 3.97         | 0.07                    | 3.51        | 235.88      | 68.89  | 77.64     | 7.97         |
| CH              | 0.17                    | 8.28        | 870.90      | 108.32 | 101.51    | 4.74         | 0.23                    | 10.98       | 856.79      | 80.20  | 73.35     | 6.60         |
| nC <sub>7</sub> | 0.23                    | 10.92       | 2 199.69    | 208.52 | 189.22    | 7.21         | 0.35                    | 16.71       | 2 164.06    | 133.78 | 119.38    | 8.53         |
| MCH             | 0.24                    | 11.49       | 2 997.57    | 270.45 | 244.79    | 7.41         | 0.37                    | 17.41       | 2 949.01    | 175.28 | 157.43    | 8.02         |
| TOL             | 0.06                    | 2.97        | 858.07      | 299.38 | 328.62    | 6.29         | 0.05                    | 2.55        | 844.17      | 343.26 | 374.37    | 5.88         |
| nC <sub>8</sub> | 0.06                    | 2.93        | 1786.51     | 633.14 | 712.15    | 7.84         | 0.08                    | 3.87        | 1 757.57    | 471.77 | 463.52    | 1.26         |

nC<sub>8</sub> 范围内其他 38 种轻烃组分的分配系数。

采用直接进样-气相色谱法测定 COL1 原油 nC<sub>5</sub>—nC<sub>8</sub> 组分, 气相色谱图如图 4 所示。首先, 利用多重顶空校准曲线获得 COL1 原油 nC<sub>5</sub>—nC<sub>8</sub> 组分初始质量浓度 ( $C_{0,j}$ ), 如表 9 所示。然后, 结合注入钻井液溶液样品中的 COL1 原油的实际体积 (约 455  $\mu L$ ), 即可确定各组分的初始质量 ( $m_{0,j}$ )。最后, 在 80 °C 热力学平衡条件下对顶空中所有轻烃组分的质量浓度 ( $C_{g,j}$ ) 进行定量计算后, 使用 (2) 式计算各组分的分配系数, 结果如表 9 所示。可以看出, 分配系数与碳数之间存在明显的相关性。对于同一类型轻烃, 分配系数随着碳数和沸点的增加而增加。沸点与相对分子质量有关, 能够表征将轻烃分子从液相中分离出来所需的能量。这解释了轻烃类型相同时分配系数随着相对分子质量的增加而增加以及随着碳数的增加顶空灵敏度降低的原因。

从表 9 还可以看出, 与具有相同碳数的其他类型轻烃相比, 芳香烃和环烷烃的分配系数较高。因此, 可以推断芳香烃和环烷烃在油基钻井液中的溶解度较高。而异构烷烃的分配系数较低, 最易蒸发或最易形成气相。针对 C<sub>7</sub> 异构体, Thompson<sup>[2]</sup>也得出了相同结论, 且得到了 Cañipa-Morales 等<sup>[34]</sup>的证实。本文关于分配系数与烃类型关系的研究结果与前人研究和基本理论一致。

对于异构烷烃或环烷烃, 增加甲基支链的数量会使其分配系数降低, 提高它们在气相中的挥发性。例如, 在低毒性合成油基钻井液-空气体系中, 正庚烷 (编号 22) 的分配系数为 134, 3-甲基己烷 (编号 18) 的分配系数为 115, 2, 2-二甲基戊烷 (编号 8) 的分配系数为 110, 而 2, 2, 3-三甲基丁烷 (编号 11) 的分配系数为 54 (见表 9)。这些结论与 Cañipa-Morales 等<sup>[34]</sup>对 C<sub>7</sub> 异构体的研究结论一致。化合物的支链越多, 其形态越接近球形, 因而表面积越小, 分子间吸引力越小。因此, 三支链异构体比双支链和单支链异构体更易蒸发。

综合上述分析, 使用直接定量法计算的分配系数结果符合分子化学的基本理论。47 种 nC<sub>5</sub>—nC<sub>8</sub> 组分的

图 4 COL1 原油样品中 nC<sub>5</sub>—nC<sub>8</sub> 组分的气相色谱

分配系数与其沸点、碳数、烃类型之间的关系具有一致性。通过与气相校准法计算结果的对比可以看出, 直接定量法计算精度也在可接受范围内。表 9 所示的柴油基钻井液-空气体系和低毒性合成油基钻井液-空气体系 nC<sub>5</sub>—nC<sub>8</sub> 组分分配系数可用作钻井现场相似钻井液体系的分配系数估算。如果使用其他类型钻井液, 为了确保结果的准确性, 需要按照本文中方法确定特定钻井液体系的轻烃组分分配系数。分配系数有多种用途, 特别是可在钻井期间使用钻井液气测数据进行地层流体评价。若钻井液体系分配系数已知, 则可以实现井场随钻气测数据的校正。此外, 使用基于分配系数的热力学方法代替通常用于钻井液气测数据定量

表9 采用直接定量法得到的 80 °C 下两种油基钻井液-空气体系 nC<sub>5</sub>—nC<sub>8</sub> 组分分配系数

| 组分<br>编号 | 轻烃<br>类型 | 沸点/<br>°C | C <sub>0</sub> /<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | K <sub>0</sub>  |                     |
|----------|----------|-----------|-------------------------------------------|-----------------|---------------------|
|          |          |           |                                           | 柴油基钻井液-<br>空气体系 | 低毒性合成油基<br>钻井液-空气体系 |
| 1        | P5       | 36.07     | 4 453.55                                  | 10.24           | 8.10                |
| 2        | I6       | 49.73     | 26.74                                     | 32.65           | 29.88               |
| 3        | N5       | 49.26     | 502.07                                    | 38.87           | 31.79               |
| 4        | I6       | 57.98     | 173.19                                    | 32.83           | 28.33               |
| 5        | I6       | 60.26     | 2 001.47                                  | 35.13           | 27.86               |
| 6        | I6       | 63.27     | 1 211.54                                  | 50.06           | 37.28               |
| 7        | P6       | 68.73     | 3 460.15                                  | 36.36           | 37.53               |
| 8        | I7       | 79.19     | 43.47                                     | 128.29          | 109.91              |
| 9        | N6       | 71.81     | 2 724.69                                  | 65.59           | 49.82               |
| 10       | I7       | 80.49     | 154.74                                    | 128.18          | 108.41              |
| 11       | I7       | 80.88     | 3.11                                      | 61.97           | 53.76               |
| 12       | A6       | 80.09     | 517.84                                    | 91.21           | 68.89               |
| 13       | I7       | 86.06     | 25.91                                     | 126.16          | 72.52               |
| 14       | N6       | 80.72     | 1 880.99                                  | 108.32          | 80.20               |
| 15       | I7       | 90.05     | 1 099.60                                  | 129.53          | 106.90              |
| 16       | I7       | 91.31     | 412.38                                    | 162.48          | 103.27              |
| 17       | N7       | 87.84     | 432.87                                    | 142.16          | 116.71              |
| 18       | I7       | 91.84     | 1 261.37                                  | 128.08          | 115.40              |
| 19       | N7       | 90.77     | 758.35                                    | 140.89          | 116.31              |
| 20       | N7       | 91.72     | 822.61                                    | 146.93          | 120.55              |
| 21       | N7       | 91.87     | 1 119.32                                  | 153.70          | 126.29              |
| 22       | P7       | 98.43     | 4 750.95                                  | 208.52          | 133.78              |
| 23       | N7       | 96.01     | 6 474.23                                  | 270.45          | 175.28              |
| 24       | I8       | 106.84    | 482.07                                    | 380.61          | 307.50              |
| 25       | N7       | 103.47    | 292.60                                    | 365.89          | 278.91              |
| 26       | I8       | 109.11    | 196.25                                    | 376.56          | 295.40              |
| 27       | N8       | 109.11    | 445.15                                    | 490.00          | 388.30              |
| 28       | I8       | 112.70    | 33.01                                     | 128.51          | 334.77              |
| 29       | N8       | 116.85    | 423.96                                    | 528.41          | 409.68              |
| 30       | I8       | 113.50    | 50.27                                     | 413.15          | 349.32              |
| 31       | A7       | 110.62    | 1 853.27                                  | 299.38          | 343.26              |
| 32       | N8       | 113.75    | 149.67                                    | 518.56          | 388.66              |
| 33       | I8       | 115.61    | 177.50                                    | 515.66          | 387.09              |
| 34       | I8       | 116.80    | 1 482.88                                  | 382.48          | 279.12              |
| 35       | I8       | 116.80    | 344.66                                    | 604.96          | 450.46              |
| 36       | N8       | 116.85    | 86.70                                     | 534.88          | 389.64              |
| 37       | N8       | 120.00    | 930.53                                    | 699.94          | 467.72              |
| 38       | N8       | 118 或 120 | 85.96                                     | 539.85          | 389.27              |
| 39       | N8       | 119.41    | 1 708.94                                  | 503.93          | 345.03              |
| 40       | N8       | 121.52    | 717.46                                    | 783.81          | 603.82              |
| 41       | N8       | 123.42    | 178.63                                    | 647.09          | 490.48              |
| 42       | N8       | 123.00    | 72.19                                     | 494.67          | 439.17              |
| 43       | N8       | 121.45    | 65.40                                     | 501.88          | 420.66              |
| 44       | N8       | 123.47    | 145.48                                    | 678.11          | 442.70              |
| 45       | N8       | 123.47    | 44.44                                     | 538.45          | 551.79              |
| 46       | N8       | 122.45    | 879.05                                    | 765.32          | 718.33              |
| 47       | P8       | 125.67    | 3 858.55                                  | 633.14          | 471.77              |

注：P5，P6，P7，P8—碳数为 5，6，7，8 的正构烷烃；I6，I7，I8—碳数为 6，7，8 的异构烷烃；N5，N6，N7，N8—碳数为 5，6，7，8 的环烷烃；A6，A7—碳数为 6，7 的芳香烃

校正的脱气装置提取效率系数<sup>[17-21]</sup>，结果将更加直接、准确。根据 Rohrschneider<sup>[32]</sup>以及 Kolb 和 Ettre<sup>[26]</sup>的研究结果，基于（2）式，可以利用分配系数重构原始地层流体组分，如（5）式所示。在分离器条件下，重构的流体 nC<sub>5</sub>—nC<sub>8</sub> 组分与真实原油相当。这些发现可以为适用于原油的地球化学解释模型开辟新的应用领域。

$$m_{0j} = \frac{(K_j + \beta)m_{gj}}{\beta} \quad (5)$$

## 2.2 钻井液对地层流体和钻井液气测数据的影响

尽管分配系数应用效果较好，但钻井液对地层流体组分的影响尚不清楚。因此，首先分析了两种钻井

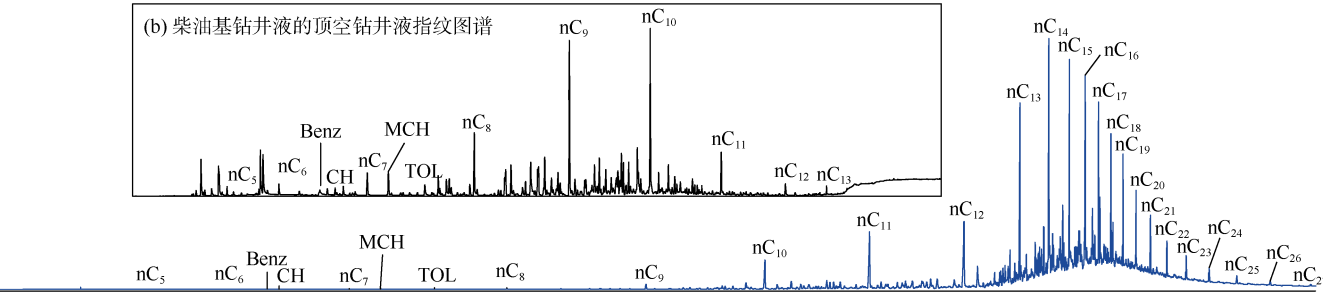
液的油相组分。使用离心机以 10 000 r/min 的转速运转 10 min，分别从柴油基钻井液和低毒性合成油基钻井液中提取油相。在前文所述的气相色谱分析条件下，将提取的油相直接注入气相色谱-火焰离子化检测器。两种油相的气相色谱如图 5a 和图 5c 所示，可以看出，这两种钻井液的油相主要由 C<sub>9</sub> 以上的烃类组成。柴油基钻井液油相富含 nC<sub>12</sub>—nC<sub>23</sub> 组分，而低毒性合成油基钻井液油相主要含 nC<sub>11</sub>—nC<sub>14</sub> 组分。两种钻井液油相中 C<sub>5</sub>—C<sub>9</sub> 组分的含量都比 C<sub>11</sub>—C<sub>23</sub> 组分低。两种钻井液中 C<sub>11+</sub> 的存在使油相具有较好的稳定性，从而使整个钻井液系统具有较好的稳定性。这主要是由于较高的沸点使 C<sub>11</sub>—C<sub>23</sub> 组分能够在地面和井下（高压高温）条件下保持液态。因此，用于油藏钻井作业的大多数油基钻井液具有类似的 C<sub>11</sub>—C<sub>23</sub> 组分。此外，在两种油基钻井液中，C<sub>5</sub>—C<sub>9</sub> 组分含量较低，在钻遇含油气储集层时钻井液与油气间干扰较小。

在 80 °C 条件下使用静态顶空气相色谱法对两种钻井液的钻井液背景样品指纹图谱进行研究，提取和分析条件与前文相同。柴油基钻井液和低毒性合成油基钻井液的顶空钻井液指纹图谱分别如图 5b 和图 5d 所示。在热力学平衡条件下，顶空中的钻井液气相仅包含 nC<sub>5</sub>—nC<sub>13</sub> 组分。柴油基钻井液的 nC<sub>9</sub> 和 nC<sub>10</sub>、低毒性合成油基钻井液的苯信号幅度最高。nC<sub>13+</sub> 组分的沸点非常高，保留在液相中，在气相中未发现 nC<sub>13+</sub> 组分。

图 6 对比了恒温温度 80 °C 下原油体积分数为 1% 的柴油基钻井液溶液样品与柴油基钻井液背景样品的静态顶空组成。可以清楚地看出，钻井液背景样品的 C<sub>5</sub>—C<sub>8</sub> 组分逐渐增加（见图 6a），在 nC<sub>9</sub> 之后钻井液背景样品与钻井液溶液样品的静态顶空的烃峰逐渐重叠（见图 6b）。对图 6 中各组分进行定量分析（见表 10），发现在原油体积分数为 1% 时，对于最易挥发的组分（nC<sub>5</sub>—nC<sub>6</sub>），钻井液背景样品静态顶空中该组分的峰面积与钻井液溶液样品静态顶空中该组分的峰面积的重叠率（简称重叠率）低于 1%，中间的 C<sub>6</sub>—C<sub>7</sub> 组分重叠率在 2%~10%，从 nC<sub>8</sub> 的 32% 开始，重叠率呈指数增加，直到 nC<sub>10</sub> 的 87%。此外，在原油体积分数较低（0.1%）时，重叠率较高，C<sub>9</sub> 以上组分完全重叠，但 C<sub>8</sub> 以下组分重叠率仍低于 10%。对于低毒性合成油基钻井液，也对比了恒温温度 80 °C 下原油体积分数为 1% 的钻井液溶液样品与钻井液背景样品的静态顶空组成。结果显示，C<sub>5</sub>—C<sub>8</sub> 组分重叠率低于 1%，nC<sub>9</sub> 的重叠率为 20%，nC<sub>10</sub> 的重叠率为 63%。

定量分析结果表明：两种类型的油基钻井液都不会显著地污染顶空中的原油组分；对于同一轻烃组分，

(a) 柴油基钻井液中提取的油相的气相色谱



(c) 低毒性合成油基钻井液中提取的油相的气相色谱

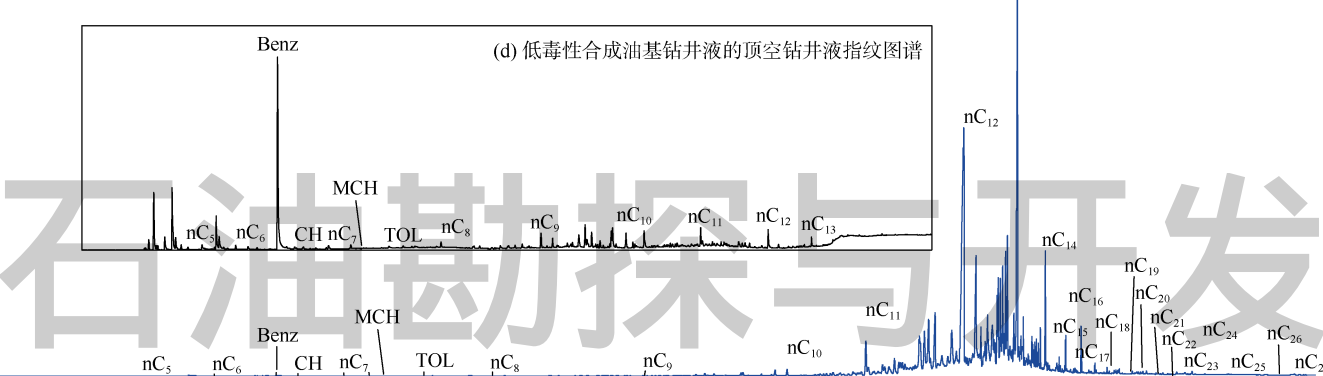


图 5 两种油基钻井液的烃组分分析

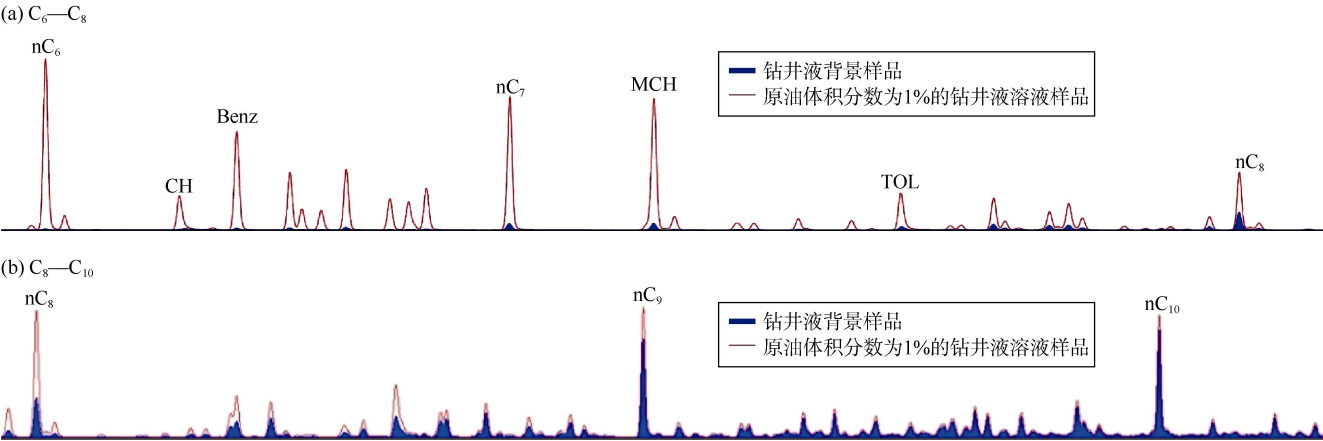


图 6 恒温温度 80 °C 下原油体积分数为 1% 的柴油基钻井液溶液样品与柴油基钻井液背景样品的静态顶空组成对比

表 10 图 6 中各组分的定量分析统计

| 组分               | 钻井液背景样品静态<br>顶空中某组分的峰面积 | 钻井液溶液样品静态<br>顶空中某组分的峰面积 | 两个峰面积<br>重叠率/% |
|------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| nC <sub>5</sub>  | 2.5                     | 875.4                   | 0.29           |
| nC <sub>6</sub>  | 3.4                     | 373.4                   | 0.91           |
| Benz             | 2.5                     | 114.3                   | 2.19           |
| CH               | 2.1                     | 45.5                    | 4.62           |
| nC <sub>7</sub>  | 7.7                     | 151.1                   | 5.10           |
| MCH              | 8.7                     | 164.0                   | 5.30           |
| TOL              | 4.7                     | 50.5                    | 9.31           |
| nC <sub>8</sub>  | 21.0                    | 64.7                    | 32.46          |
| nC <sub>9</sub>  | 48.4                    | 63.0                    | 76.83          |
| nC <sub>10</sub> | 57.4                    | 65.7                    | 87.37          |

通过简单地从该组分的钻井液溶液样品峰面积中减去钻井液背景样品峰面积，可以从顶空流体组分中去除钻井液背景气，从而准确地预测真实的地层流体组分；低毒性合成油基钻井液对地层流体 C<sub>5</sub>—C<sub>8</sub> 组分的污染

程度小于柴油基钻井液。  
定性和定量研究表明，两种油基钻井液均不会污染地层流体的 nC<sub>5</sub>—nC<sub>8</sub> 组分。油基钻井液似乎起到了有机溶剂的作用，在室温条件下将烃组分保留在液相中。改善提取条件可以提高顶空灵敏度，从而使更多地层流体轻烃组分存在于气相中。在热力学平衡状态下，顶空中轻烃组分的变化反映了地层流体轻烃组分的变化。研究也证实，油基钻井液对钻井液气组分影响不大，增强了钻井液气测数据轻烃解释的可信度。

2.3 分配系数的应用

确定钻井液-空气体系中的轻烃组分分配系数后，可以在钻井过程中根据 (5) 式进行原始地层流体轻烃组分的重构。使用两种真实原油样品制备了两种柴油

基钻井液溶液样品,两种原油分别为相对密度 0.802 的撒哈拉混合北非原油 NA10 和相对密度 0.835 的北海布伦特原油 NS20。按照与 COL1 原油样品相同的顶空条件,在 80 °C 下让两个钻井液溶液样品进行平衡。达到热力学平衡后,将顶空气体注入带有半自动顶空采样系统的气相色谱仪入口,气相色谱分析条件与前文相同。根据多级顶空校准曲线确定顶空中各轻烃组分质量浓度后,利用(5)式计算原油样品中各轻烃组分的初始质量。对比了顶空气体中各轻烃组分质量分数、重构出的原油样品中各轻烃组分质量分数以及真实原油样品中各轻烃组分的质量分数,如图 7 所示。可以看出,与真实原油样品相比,顶空中的  $nC_7$ — $nC_8$  组分

非常少。这可能与恒温温度和轻烃组分沸点之间的差值有关。该值为正,则轻烃组分更多地存在于顶空中;该值为负,则大部分轻烃组分仍处于液相中。因此,顶空中组分含量不仅取决于原始地层流体组分含量,还取决于提取条件,即恒温温度与轻烃组分沸点间差值。利用式(5)对顶空中组分含量进行热力学校正,重构出的原油轻烃组分与真实原油轻烃组成非常接近,NA10 和 NS20 原油样品重构组分与真实组分之间的匹配度分别为 91.35%和 88.76%。这证明了本文方法的有效性,也表明在钻井过程中需要采用热力学方法校正钻井液气测数据,从而确定地层流体轻烃组分的真实含量。

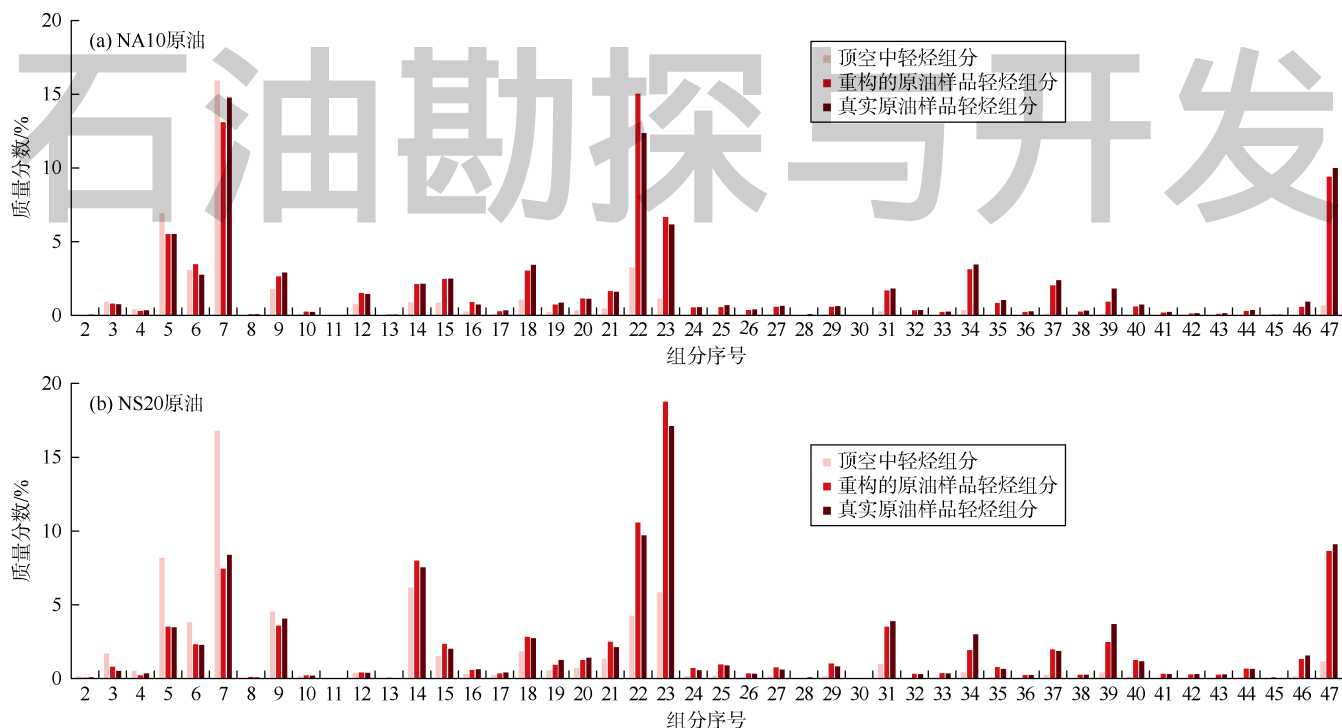


图7 重构的原油样品轻烃组分与钻井液溶液样品顶空中组分及真实原油样品中组分的对比  
(由于其计算结果不确定性高,图中不含编号为1的 $nC_5$ 组分)

### 3 结论

利用气相校准法和直接定量法可确定油基钻井液-空气体系  $nC_5$ — $nC_8$  范围内 9 种主要轻烃组分的分配系数,其中直接定量法计算的  $nC_5$  分配系数更准确,更适用于油基钻井液-空气体系  $nC_5$ — $nC_8$  组分分配系数的计算。利用直接定量法计算了柴油基钻井液/低毒性合成油基钻井液-空气体系  $nC_5$ — $nC_8$  范围内 47 种轻烃组分的分配系数。两种油基钻井液对地层流体顶空气体  $nC_5$ — $nC_8$  组分影响很小。油基钻井液能对地层流体轻烃组分起到有机溶剂的作用。地层流体组分的变化会反映在顶空气体组成中。

基于油基钻井液-空气体系  $nC_5$ — $nC_8$  范围内 47 种轻烃组分的分配系数,可以通过静态顶空分析重构原始地层流体组分。NA10 和 NS20 原油样品重构组分与真实组分之间的匹配度分别为 91%和 89%。这些结果证实了地层流体组分和地面钻井液气体组分之间的相关性。这种相关性可以促进随钻钻井液气测数据在地层流体评价方面的应用。本文提出的地层流体组分重构方法为油气公司开展常规和非常规储集层地层流体实时评价提供了一种经济、高效的解决方案。

致谢:感谢 Frederic Lynen 教授对本研究的大力支持。感谢肯特大学有机与高分子化学系分离科学组为

本研究提供了所有实验材料、设备及标准。感谢 Pieter Surmont 先生为本研究实验过程提供的技术支持和建议,感谢 Ons Masmoudi 先生对本文英文的修改校正。

符号注释:

$A_i$ ——第  $i$  个提取步骤的峰面积;  $A_i^*$ —— $\ln A_i$  与  $i-1$  关系曲线的截距;  $A_{c,j}$ ,  $A_{s,j}$ ——校准瓶、样品瓶中组分  $j$  的峰面积;  $A_{g,j}$ ——钻井液溶液样品中组分  $j$  的峰面积;  $A_{m,j}$ ——钻井液背景样品中组分  $j$  的峰面积;  $C_{0,j}$ ——直接定量法注入原油中组分  $j$  的初始质量浓度, mg/L;  $C_{g,j}$ ——直接定量法中根据顶空校准曲线量化的气相中组分  $j$  的质量浓度, mg/L;  $F_1$ ,  $F_2$ ——响应因子;  $i$ ——提取步骤序号;  $j$ ——组分编号;  $K_j$ ——组分  $j$  的分配系数, 无因次;  $K_Q$ ,  $K_{VPC}$ ——由直接定量法、气相校准法确定的分配系数;  $m_{0,j}$ ——直接定量法由注入原油确定的组分  $j$  的初始质量,  $\mu\text{g}$ ;  $m_{g,j}$ ——直接定量法气相中组分  $j$  的质量,  $\mu\text{g}$ ;  $q$ —— $\ln A_i$  与  $i-1$  关系曲线的斜率;  $T$ ——恒温温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $V_c$ ,  $V_s$ ——校准瓶、样品瓶中分析物的体积,  $\mu\text{L}$ ;  $V_g$ ,  $V_l$ ——气相、液相的体积, mL;  $V_v$ ——空瓶的体积, mL;  $\beta$ ——相比值, 无因次。

参考文献:

- [1] THOMPSON K F M. Light hydrocarbons in subsurface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(5): 657-672.
- [2] THOMPSON K F M. Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic systems[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1988, 5(3): 237-246.
- [3] MANGO F D. The origin of light cycloalkanes in petroleum[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(1): 23-27.
- [4] MANGO F D. The light hydrocarbons in petroleum: A critical review[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7/8): 417-440.
- [5] MAGNIER C, TRINDADE L A F. Light hydrocarbon analyses in reservoir geochemistry[J]. *Revista Latino Americana de Geoquímica Organica*, 1999, 5(1): 25-37.
- [6] OBERMAJER M, OSADETZ K G, FOWLER M G, et al. Light hydrocarbon (gasoline range) parameter refinement of biomarker-based oil-oil correlation studies: An example from Williston Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(10): 959-976.
- [7] WEVER H E. Petroleum and source rock characterization based on  $C_7$  star plot results: Examples from Egypt[J]. *AAPG Bulletin*, 2000, 84(7): 1041-1054.
- [8] JARVIE D M. Williston Basin petroleum systems: Inferences from oil geochemistry and geology[J]. *The Mountain Geologist*, 2001, 38(1): 19-41.
- [9] PIXLER B O. Formation evaluation by analysis of hydrocarbon ratios[J]. *Journal of Petroleum Technology* 1969, 21(6): 665-670.
- [10] HAWORTH J H, SELLENS M, WHITTAKER A. Interpretation of hydrocarbon shows using light ( $C_1$ - $C_5$ ) hydrocarbon gases from mud-log data[J]. *AAPG Bulletin*, 1985, 69(8): 1305-1310.
- [11] WHITTAKER A, SELLENS G. Normalization of gas shows improves evaluation[J]. *Oil and Gas Journal*, 1987, 85(16): 26-32.
- [12] MITCHELL A, BARRAUD B, BEDA G, et al. Gas while drilling (GWD): A real time geologic and reservoir interpretation tool[R]. SPWLA 1999-D, 1999.
- [13] DADI K, AHMADI R, OUALI J A. The use of gas data while drilling for the assessment of organic matter in Ghadames Basin (North Africa)[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2021, 14(21): 2232.
- [14] MILKOV A V, ETIOPE G. Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples[J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 125: 109-120.
- [15] BAKLOUTI S, AHMADI R, BOUGI M S M, et al. Surface geochemical prospecting for hydrocarbons in the oriental platform: The case of Guebiba oilfield, Sfax region, Tunisia[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 159: 830-840.
- [16] MILKOV A V. Reporting the expected exploration outcome: When, why and how the probability of geological success and success-case volumes for the well differ from those for the prospect[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 204: 108754.
- [17] LESSI J. Method for determining the content of a plurality of compounds contained in a drilling fluid: US 2011/0303463 A1[P]. 2011-12-15.
- [18] GUERRIERO N, LESSI J. Method of calibration intended to be used in a process of determining the content of a plurality of compounds contained in a drilling fluid: US 2014/0067307 A1[P]. 2014-03-06.
- [19] PICKELL M D, LAW D, BRUMBOIU A, et al. Gas extraction calibration system and methods: US 2017/0268333[P]. 2017-09-21.
- [20] COLOMBEL E, GUERRIERO N, RINGER M. Real-time quantitative composition of formation fluids while drilling[R]. SPE 189688-MS, 2018.
- [21] MARUM D M, AFONSO M D, OCHOA B B. Optimization of the gas-extraction process in a new mud-logging system[J]. *SPE Drilling & Completion*, 2020, 35(1): 1-13.
- [22] DONINELLI D, RIZZOLA J, GRONCHI P, et al. Advances in the hydrocarbon gas-liquid equilibrium understanding in water and oil-based drilling fluids[R]. OMC 2015-262, 2015.
- [23] ROWE M, MUIRHEAD D. Dynamic and static extraction efficiency[R]. SPE 188067-MS, 2017.
- [24] GUO B Y, GHALAMBOR A. Natural gas engineering handbook[M]. 2nd ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2012.
- [25] SOAVE G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state[J]. *Chemical Engineering Science*, 1972, 27(6): 1197-1203.
- [26] KOLB B, ETTRE L S. Static headspace-gas chromatography: Theory and practice[M]. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [27] JALBERT J, GILBERT R, EL KHAKANI M A. Comparative study of vapor-liquid phase equilibrium methods to measure partitioning coefficients of dissolved gases in hydrocarbon oils[J]. *Chromatographia*, 2002, 56(9): 623-630.
- [28] KOLB B, ETTRE L S. Theory and practice of multiple headspace extraction[J]. *Chromatographia*, 1991, 32(11): 505-513.
- [29] SONG D F, WANG T G, DENG W L, et al. Application of light hydrocarbons ( $C_5$ - $C_7$ ) in Paleozoic marine petroleum of the Tarim Basin, NW China[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 140: 57-63.
- [30] MCAULIFFE C. Gas chromatographic determination of solutes by multiple phase equilibrium[J]. *Chemical Technology*, 1971, 1: 46-51.
- [31] SUZUKI M, TSUGE S, TAKEUCHI T. Gas chromatographic estimation of occluded solvents in adhesive tape by periodic introduction method[J]. *Analytical Chemistry*, 1970, 42(14): 1705-1708.
- [32] ROHRSCHEIDER L. Solvent characterization by gas-liquid partition coefficients of selected solutes[J]. *Analytical Chemistry*, 1973, 45(7): 1241-1247.
- [33] HERINGTON E F. Vapour phase chromatography[R]. London: 1956 London Symposium, 1956.
- [34] CAÑIPA-MORALES N K, GALÁN-VIDAL C A, GUZMÁN-VEGA M A, et al. Effect of evaporation on  $C_7$  light hydrocarbon parameters[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(6): 813-826.

第一作者简介: ABDALLAH Bacem Rabie Ben (1989-), 男, 突尼斯人, 斯法克斯国家工程学院在读博士研究生, 主要从事油气藏流体评价、岩石物理解释等方面的研究工作。地址: Laboratoire LR3E. Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Rte Soukra km 3, Sfax 3000, Tunisia. E-mail: bacem.benabdallah@outlook.com

收稿日期: 2021-07-13 修回日期: 2022-06-08

(编辑 胡苇玮)