气体快速监测系统的组建及其在漠河冻土区 天然气水合物钻探工程 MK-2 孔中的应用

李松¹⁾, 刘晨¹⁾, 饶竹¹⁾, 赵省民²⁾, 佟柏龄¹⁾, 邓坚²⁾, 杨峰³⁾

1) 国家地质实验测试中心,北京,100037;2) 中国地质调查局油气资源调查中心,北京,100029;
 3) 新疆维吾尔自治区煤田地质局综合实验室,乌鲁木齐,830000

内容提要:本文结合非动力型脱气器与动力型脱气器的优点,研制出一种适用于低流量、低流速等小型钻探工程的飞溅离心式钻井泥浆脱气设备,并组建一套陆域天然气水合物钻井气体的快速监测系统。此套系统中,钻井泥浆在脱气筒内自动采集气体并将气体样本通过导管引入实验室,通过阀切换、多柱分离、双检测器的气相色谱分析系统,可同时检测 CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₃H₈、C₃H₆、n-C₄H₁₀、i-C₄H₁₀、n-C₅H₁₂、i-C₅H₁₂、O₂、N₂、CO₂、CO等多种气体。其中,烃类气体的方法检出限为 0.10~1.00 μ L/L,非烃气体的检出限为 100 μ L/L~0.01%,方法精密度为 1.65%~11.6%,样品分析周期约 10 min。该系统通过在黑龙江省漠河盆地开展的东北冻土区天然气水合物科学钻探工程 MK-2 孔的试运行,实现了钻井气体的在线快速监测,方法灵敏、稳定可靠,具有较好的精密度和较低的检出限,能够基本满足天然气水合物等气体钻探现场检测的需要。

关键词:天然气水合物;钻井泥浆脱气设备;气体快速监测系统;在线分析;野外实验室

地下烃类、非烃类流体信息的异常监测是发现 天然气水合物存在的最直接证据。天然气水合物属 于一种被称为笼形结构的非化学计量结晶固体化合 物,是一种规模巨大、能量密度高的潜在新型能源 (Zhang Ling et al., 2009; Boswell et al., 2011; He Xingliang et al., 2011, 2012; Fu Xiugen et al., 2013; Su Ming et al., 2014; Wen Yonggang et al., 2014; Han Jianguang et al., 2016)。目前认为 自然界中形成水合物的气体有两种来源:一是生物 成因气;另一种是热解成因气。生物成因气基本上 以 CH₄ 构成,热解成因气中除 CH₄ 外,还可能含有 少量其他气体,如 C₂H₆、CO₂、N₂ 和 H₂S 等(He Yong et al., 2012)。因此,天然气水合物钻井中的 监测对象一般都是烃类与非烃类气体同时检测,以 便开展更深入的研究。

天然气水合物在特定的温度和压力条件下比较稳定,当温度、压力受外界环境变化而破坏其相应的临界点时,水合物便会分解成气体和水(He Xingliang et al., 2013)。在采用常规钻探取样时,钻进过程产生的热以及钻具震动都会使其原始气体

组成可能发生较大改变,最终通过钻井泥浆被携带 至地面得以监控分析。黑龙江省漠河盆地的东北冻 土区天然气水合物科学钻探工程 MK-2 孔,位于多 年永久冻结区(Zhang Hongtao et al., 2007; Zhu Youhai et al., 2009; Lu Zhenquan et al., 2010). 盆地早期的裂陷作用、晚期的褶皱作用以及构造推 覆作用构成了漠河盆地发育史,对盆地内烃类气体 的生成、运移和保存条件均有一定的影响,从而具备 了天然气水合物存在的自然条件(Zhao Xingmin et al., 2012)。为配合东北冻土区天然气水合物 MK-2孔钻探,本课题组研制了一套天然气水合物钻井 气体快速监测系统。该系统利用循环泥浆携带地下 气态流体至地面,经飞溅离心式泥浆脱气后进行气 相色谱(GC)分析,从而获得烃类、非烃类流体信息, 实现实时、连续、直接、定量监测的目的(Erzinger et al., 2006; Zhang Wei et al., 2011; Tang Lijun et al., 2011; Wiersberg et al., 2011).

泥浆脱气装置是钻井气体快速监测系统中气液 分离过程最关键部件之一。不同的结构设计决定了 在线泥浆的脱气方式和脱气效率,并影响了气体样

注:本文为中国地质调查局地质调查项目(编号 GZH201400303)和中国地质科学院基本科研业务费项目(编号 YYWF201618)共同资助成果。

收稿日期:2016-03-07;改回日期:2017-02-13;责任编辑:周健。

作者简介:李松,男,1978年生。高级工程师,从事分析化学专业。通讯地址:100037,北京市西城区百万庄大街 26号; Email: ls@cags. ac. cn。通讯作者:饶竹,女,1962年生。研究员,从事有机地球化学研究。Email: raozhu@126. com。

品异常监测的灵敏程度。根据钻探工程的性质不 同,需要的泥浆量、泥浆流速以及采用泥浆脱气装置 的脱气原理也会有所不同。对于大型钻井工程,如 位于江苏省东海县的中国大陆科学钻探工程,由于 泥浆流量较大、泥浆流速较快,循环泥浆一般会采用 单独并联出一路的方式导流至泥浆池,并使用罩式 电动脱气设备(泥浆进入脱气器为下进下出式流路) 完成气液分离(Tang Lijun et al., 2006)。由于 MK-2 孔属于天然气水合物钻探研究井,该工程规 模偏小,钻井泥浆流量较小,泥浆流速较慢,且泥浆 温度需控制在4℃左右以保持天然气水合物的稳定 存在。若采用传统电动脱气装置仅对部分泥浆溶液 进行脱气收集,获取的气量样本较少,且泥浆在泥浆 池中循环周期较慢,实时采样代表性受到影响,故不 能满足实验型钻探工程的需要。本文参考前人研究 的成果,结合非动力型脱气器与动力型脱气器的优 点(Zhang Wei et al., 2006),研制了一套飞溅离心 式钻井泥浆脱气设备,使泥浆上进下出基本实现全 脱气。脱气后的气体利用导管引入实验室,通过阀 切换、多柱分离、双检测器的 GC 分析系统,可以同 时检测 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 C_3H_6 、 $n-C_4H_{10}$ 、i- $C_4 H_{10}$ 、 $n-C_5 H_{12}$ 、 $i-C_5 H_{12}$ 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 、CO 等多种 气体,实现了多种钻井气体快速监测系统在 MK-2 孔的有效应用。

飞溅离心式泥浆脱气设备的研制和 特点

钻井泥浆携带的吸附或溶解气体实现在线监测,需要由泥浆传输、泥浆脱气、气体传输、气体检测、数据识别等流程组成。钻井泥浆脱气设备,是泥浆脱气过程的核心技术。地层深处的地下气体,被循环的钻井泥浆携带至地面经脱气设备有效脱气后传送到 GC 进行实时检测。

本课题组研制的飞溅离心式泥浆脱气设备如图 1 所示。借鉴非动力型脱气器的特点,将泥浆液输 入口设计在脱气设备侧面上部,使钻井过程中的泥 浆流路通过输入口全部导入脱气机内,并通过自身 重力在脱气机内实现自上而下流动。设备内壁中部 与搅拌轴中部分别设有坡度阻尼板以适应阻尼不同 流速的泥浆,有效增加泥浆脱气面积。钻井泥浆通 过自身重力与不同位置的阻尼板进行冲击碰撞实现 泥浆在脱气机内的均匀分散,提高了在线泥浆的脱 气效率。借鉴动力型脱气器的特点,在脱气设备底 部的泥浆输出口位置增加了电动搅拌功能。搅拌器 由电机、搅拌轴和搅拌头组成。变频搅拌器的电机 固定在外桶盖顶部,搅拌轴伸入外桶内并延伸至外 桶下部。搅拌轴的下端设有双层搅拌头,上层搅拌 头扇叶半径小于下层搅拌头扇叶半径。在高速旋转 的电机作用下,扇叶可对钻井液搅拌,提高泥浆的脱 气效率。双层搅拌头位置,可根据工作需要分别调 节高度。

飞溅离心式钻井泥浆脱气设备的主要特点是: 可使钻井循环泥浆通过密闭管路全部导入脱气机的 空腔内进行比较完全的气液分离,最大程度地收集 地下气态流体信息。



Fig. 1 Drilling mud degassing equipment
1—外桶;2—桶盖;3—排气孔;4—电机;5—搅拌轴;
6—上层搅拌头;7—下层搅拌头;8—内壁中部的坡度阻尼板;
9—搅拌轴中部的坡度阻尼板

1—Tub; 2—barrelhead; 3—gas vent; 4—motor;
5—agitating shaft; 6—upper stirring head; 7—under stirring head;
8—the slope damped plate in the middle of tub inwall;
9—the slope damped plate in the middle of agitating shaft

2 气体快速监测系统的在线检测方法

2.1 仪器与主要试剂

GC-7890A型气相色谱仪配氢火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD):美国 Agilent 公司产品。飞溅离心式钻井泥浆脱气设备(自主研发,专利

号 ZL201220507842.2)。隔膜真空泵(型号 DAP-12S,北京利朋优有限公司)。硅橡胶管(规格 3 mm ×5 mm,北京市房山区黎明橡胶制品厂)。氢气发生 器与空气发生器(北京中兴汇利科技发展有限公司)。

CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₃H₈、C₃H₆、*n*-C₄H₁₀、 *i*-C₄H₁₀、*n*-C₅H₁₂、*i*-C₅H₁₂、O₂、N₂、CO₂、CO标准气体(北京市华元气体化工有限公司),各组分标准浓度范围分别为:21.4~350000 μ L/L、8.05~100000 μ L/L、9.20~972 μ L/L、8.70~100000 μ L/L、8.30 ~982 μ L/L、7.65~928 μ L/L、9.15~962 μ L/L、 10.5~1060 μ L/L、10.4~995 μ L/L、995~199000 μ L/L、9980~599000 μ L/L、4980~49800 μ L/L、 993~9930 μ L/L。

Hayesep Q 填充柱,长 1.83 m,80~100 目;5A 分子筛填充柱,长 1.83 m,60~80 目;Hayesep Q 填 充柱,长 0.91 m,80~100 目;GS-gaspro 毛细管色 谱柱,15 m×0.32 mm。

2.2 GC 工作条件

自动采样条件:0.20 min,开阀 1;0.20 min,开 阀 3;5.00 min,关阀 1;8.00 min,关阀 3;2.50 min, 开阀 2;4.50 min,关阀 2;12.0 min,重复分析流程; 定量阀体积 250 μL。

烃类气体分析条件:载气(N₂)压力 41.37 kPa, 汽化室温度 180℃。

非 烃 类 气 体 分 析 条 件:载 气 (He) 压 力 206.85 kPa。

色谱柱温条件:50℃保持1min,10℃/min 升至 120℃,20℃/min 升至 160℃。FID 温度:250℃; TCD 温度:200℃。

2.3 烃类气体和非烃类气体的采样

2.3.1 泥浆气体在线采样

利用飞溅离心式钻井泥浆脱气设备进行全泥浆 在线脱气,脱出气体由图 1 中的排气孔排出。排出 的气体利用隔膜真空泵的负压吸引作用通过长约 10 m 的硅橡胶管引入实验室,气体流速设定为 0.60 mL/min。硅橡胶管分别与 GC 系统的六通阀 和十通阀连接,利用阀切换实现自动进样。气体经 色谱柱分离后进行 FID 和 TCD 同时检测,可分别 实现对烃类气体(CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₃H₈、C₃H₆、n-C₄H₁₀、i-C₄H₁₀、n-C₅H₁₂、i-C₅H₁₂)和非烃类气体 (O₂、N₂、CO₂、CO)的实时监测。

2.3.2 岩芯或岩屑样品气体采样

岩芯或岩屑样品放入密闭的岩芯罐中,经加热 后收集释放出的气体,依据 GC 仪器工作条件手动 进样分析。

3 气体快速监测系统的可行性评价

3.1 气体在线监测系统的技术优势

C1~C5 烃类与非烃类气体对天然气水合物的 形成和稳定具有重要作用,因此天然气水合物钻探, 一般是上述两类气体同时检测。本文研究的泥浆在 线监测系统不仅在 MK-2 孔中承担了泥浆脱气组分 的监测,还可以对该孔部分岩芯、岩屑所脱出的气体 进行独立检测。表1是建立的天然气水合物现场快 速监测系统与常规油气勘探气测录井在主要技术参 数上的对比结果。可以看出,该系统在监测对象、泥 浆脱气方式、仪器配置和检测指标等方面均有异于 气测录井。这种设计在监测对象方面应用范围较 广,且检测指标较多,可以为追踪天然气水合物的成 矿气源提供数据支撑。

为了实现烃类气体、非烃类气体同时在线监测, 该系统通过隔膜真空泵将泥浆脱气后的混合气体导 入GC进行分离与检测,实现了实时在线监测的目 的。图2为GC检测系统流程图,其中阀1、阀2和 阀3在实线位置为进样分析状态。系统配有2个检 测器,其中一个为通用型检测器TCD,用于检测 O₂、N₂、CO₂、CO气体;另一个为高灵敏检测器 FID,用于检测CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₃H₈、C₃H₆、*n*-C₄H₁₀、*i*-C₄H₁₀、*n*-C₅H₁₂、*i*-C₅H₁₂气体。系统采用 双通道色谱工作站采集数据,通过阀控制模式,实现 了气体采集的自动化分析。其中,样品气体在TCD 检测通道中,通过阀3时间程序的切换,将大部分烃 类气体排出色谱系统。飞溅离心式钻井泥浆脱气设 备,可以视为钻井泥浆流路的一部分,根据钻探工程

衣」	大然气水宫初现场快速监测系统与飞测束开的比较	

Table 1	The difference between gas	hydrates rapid	monitoring system a	and gas logging
---------	----------------------------	----------------	---------------------	-----------------

技术参数	天然气水合物气体快速监测系统	气测录井监测系统
监测对象	泥浆气、岩芯气、岩屑气、井口游离气	泥浆气
泥浆脱气方式	全脱气方式	部分泥浆脱气方式
仪器配置	3阀4柱,氢火焰检测器,热导检测器	双柱,氢火焰检测器
 か 测 北 圬	CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , n - C_4H_{10} ,	CH. CoHe CoH. CoHe CoHe "-C. H. i-C. H.
1997日1月1	i-C ₄ H ₁₀ , n -C ₅ H ₁₂ , i -C ₅ H ₁₂ ,O ₂ ,N ₂ ,CO ₂ ,CO	C_{114} C_{2} C_{16} C_{2} C_{14} C_{3} C_{3} C_{3} C_{6} C_{4}

的实际需要进行调整结构或尺寸。当脱气设备的直 径变小或桶内顶空间体积变小,泥浆脱气后的气体 会被快速引入实验室进行检测,从而提高了气体样 品在泥浆脱气监测系统中的检测灵敏度。图3是钻 井泥浆脱气设备桶状直径为20 cm(图3A)和40 cm (图3B)的脱气效果对比结果,可以从色谱图上看出 由于该设备直径变小而使顶空间体积显著减小,泥 浆瞬时脱气采集浓度提高,分析灵敏性显著增加。

由于 MK-2 孔位于漠河盆地山林野外环境,昼 夜温差较大,天然气水合物钻探过程中泥浆脱出气 体常伴有一定水分存在。为了减少环境温度与水蒸 气等因素对气体导人实验室的影响,采用抗热防冻 胶管传输气体。气体在导管传输过程中,还利用冰 箱低温冷却除水与无水 CaCO3 吸附除水的串联方 式,减少气体中水蒸气对色谱柱和检测器的损坏,同 时避免水蒸气对色谱结果产生基体干扰现象(Luo Liqiang et al., 2004; Li Yingchun et al., 2008; Tang Lijun et al., 2010)。





图 3 钻井泥浆脱气设备顶空间体积不同的 脱气效果比较结果

Fig. 3 The compare the degassing effect results of the different top space volume for drilling mud degassing equipment

A-脱气桶直径为 20 cm;B-脱气桶直径为 40 cm

A—The degassing barrel diameter is 20-centimeter;

B—the degassing barrel diameter is 40-centimeter

3.2 烃类气体和非烃类气体分析流程设计

(1) 烃类气体:样品气体从图 2 中阀 1(六通阀) 的 250 μL 定量环进样,经 GS-gaspro 毛细管色谱柱 (图 2 中 Col 4 柱)分离后 FID 检测。由于烃类气体 的理化性质具有较大差异,采用程序升温实现各个 组分的有效分离。

9 种烃类气体的标准色谱图见图 4a,样品色谱 图见图 4b。



图 4 C1~C5 色谱图(FID) Fig. 4 Chromatograms of C1~C5 (a)—标准色谱图; (b)—样品色谱图;1—CH₄; 2—C₂H₆;3—C₂H₄;4—C₃H₈;5—C₃H₆;6—i-C₄H₁₀; 7—n-C₄H₁₀;8—i-C₅H₁₂;9—n-C₅H₁₂ (a)—Standard chromatogram; (b)—sample chromatogram

(2) 非烃类气体(CO₂、O₂、N₂、CO):由于 5A 分 子筛对 CO₂产生不可逆吸附,因此样品气体从图 2 中阀 3(十通阀)的 250 μ L 定量环进样,首先通过 HayeSep Q 色谱柱(图 2 中 Col 2 柱)进行预分离, 应用阀 2(六通阀)的适当时间切换,使 CO₂ 重组分 气体不通过 5A 分子筛柱(图 2 中 Col 3 柱)而快速 流入 TCD 检测。当阀 2 切换回原始状态后,其他气 体组分通过 5A 分子筛色谱柱再分离后进行 TCD 检测,即可实现 CO₂、O₂、N₂、CO 气体的较好分离。 CO₂、O₂、N₂、CO 气体的标准色谱图见图 5a,样品色 谱图见图 5b。

3.3 方法准确度、精密度和检出限

东北冻土区天然气水合物科学钻探工程主要监

测组分是以甲烷为主(Zhao Xingmin et al., 2011; Xiao Kun et al., 2013),且各待测气体组分分别在 FID 与 TCD 的线性范围较宽(Rao Zhu et al., 2004; Zhang Yueqin et al., 2005)。为了考察方法 灵敏度与精密度,分别选取 2 个与实际样品浓度相 接近的标准气体(水平 1 和水平 3)校准仪器,利用





(a)—Standard chromatogram; (b)—sample chromatogram

表 2 方法精密度及检出限

Table 2	The precision	on and detection	on limit of t	the method
---------	---------------	------------------	---------------	------------

	测完范围	水平 1(n=7)		水平 3(n=7)		检虫限
组分		标准气体	RSD	标准气体	RSD	
	$(\mu L/L)$	$(\mu L/L)$	(%)	$(\mu L/L)$	(%)	(µL/L)
CH_4	21.4~350000	21.4	7.30	4970	3.52	1.00
C_2H_6	8.05~100000	8.05	10.5	883	6.98	0.50
C_2H_4	9.20~972	9.20	10.0	972	6.67	0.50
$C_3 H_8$	8.70~100000	8.70	8.72	927	8.03	0.10
$C_3 H_6$	8.30~982	8.30	9.30	982	8.73	0.10
i-C ₄ H ₁₀	9.15~962	9.15	6.67	962	7.30	0.10
n-C ₄ H ₁₀	7.65~928	7.65	8.09	928	8.90	0.10
i-C ₅ H ₁₂	10.4~995	10.4	9.92	995	7.61	0.10
$n - C_5 H_{12}$	10.5~1060	10.5	11.2	1060	9.92	0.10
$\rm CO_2$	$4980 \sim 49800$	4980	3.87	49800	3.27	100
O_2	0.0995~19.9*	0.995*	11.6	19.9*	2.00	0.01*
N_2	0.998~59.9*	9.98*	8.17	59.9*	1.76	0.01*
CO	993~9930	9930	1.65	—	_	100

注:带"*"的数值单位为"%"。

阀进样方式平行进行 7 次 GC 测定,计算精密度。 方法检出限定义为各组分在保留时间处 3 倍于噪声 所对应的浓度。从表 2 得出,轻烃的方法检出限在 0.10~1.00 μ L/L之间,非烃的检出限在 100 μ L/L ~0.01%之间,方法精密度在 1.65%~11.6%之 间。本方法具有较好的精密度和较低的检出限,可 以满足天然气水合物及多能源气体钻探现场测定的 需要。

4 钻井气体快速监测系统在钻探工程 中的应用

岩芯或岩屑解吸气的特征组成,也是发现天然 气水合物存在的实物证据。若甲烷存在于岩芯或岩 屑解吸气中浓度异常,取芯钻进中的地层样本疑似 天然气水合物的可能性较大。钻井气体快速监测系 统,不仅可以对吸附或溶解在钻井泥浆中的气体进 行实时在线自动监测,还可以利用 GC 系统对岩芯 解吸气、岩屑解吸气等样品进行手动进样分析,扩宽 了钻井气体快速监测系统的应用范围和研究领域。 图 6 是 CH₄ 在 MK-2 孔 (井深为 400~1700 m)钻 进中岩屑、岩芯和泥浆相对应井深的解析气体分析 结果。从图中可以看到,来源于地层深部的 CH4 在 岩屑(图 6a)、岩芯(图 6b)和泥浆(图 6c)等不同载体 中的气体含量存在一定程度的相关性(如剖面图中 带有底纹区域分析结果)。故认为,岩屑、岩芯录井 技术在天然气水合物钻探工程中可以认为是对泥浆 录井技术的有效补充。Miao Zhongying et al. (2013)利用文中建立的气体快速监测系统得到的检 测结果认为,乙烯和丙烯的相对含量大于 0.1×



和泥浆(c)中的分析结果剖面图



10⁻⁶的样品数量分别在提供的样品检测结果中存在 100件和175件,这些烯烃的存在有可能是微生物 活动所致。

表 3 是建立的钻井气体快速监测系统在 MK-2 孔 1835~1836 m(871 钻井回次)连续钻进的实际 样品监测结果。从表中可以看出,CH4 浓度增高, C₂H₆、C₃H₈ 浓度也增高;CH4 浓度降低,C₂H₆、 C₃H₈ 浓度也降低,三者趋势基本一致。N₂则表现 为随 CH4 升高,略显升高,O₂ 则表现为与 N₂ 相反, 互为消长关系。CO₂ 则表现为与 CH4 相反的趋势。 该井段气体组成主要为低浓度轻烃类物质,非烃类 气体含量大多与空气浓度接近。

表 3 MK-2 孔中样品分析结果

	样品浓度(μL/L)				
组分名称	MK-2-	MK-2-	MK-2-	MK-2-	MK-2-
	871G-1	871G-2	871G-3	871G-4	871G-5
CH_4	2145	2726	2898	2968	4160
C_2H_6	34.0	40.5	41.6	45.2	64.7
C_2H_4	2.82	2.02	1.96	2.62	3.43
$C_3 H_8$	12.6	15.7	18.0	17.2	25.9
C_3H_6	3.49	3.49	3.65	3.65	4.12
i-C ₄ H ₁₀	0.86	0.92	1.02	1.19	1.62
n-C ₄ H ₁₀	1.70	1.84	2.12	2.27	3.12
i-C ₅ H ₁₂	2.39	2.69	2.69	2.39	4.03
n-C ₅ H ₁₂	2.66	3.01	3.54	3.01	4.96
$\rm CO_2$	787	815	808	777	766
O_2	19.9*	19.4*	19.1*	18.6*	14.6*
N_2	78.3*	78.5*	78.0*	78.0*	81.2*
CO	<100	<100	<100	<100	<100

Table 3 The analytical results of sample in well MK-2

注:带"*"的数值单位为"%"。

5 结语

本文结合非动力型脱气器与动力型脱气器的各 自优点,研制出一种使钻井泥浆液自上而下在脱气 筒内流路的全脱气方式脱气设备。泥浆通过与阻尼 板的相互撞击以及电机的主动搅拌作用,提高了在 线泥浆的脱气效率。脱气后的气体样本经GC阀自 动进样、色谱柱分离和双检测器同时检测,共同组建 成钻井气体快速监测系统。该系统在天然气水合物 钻探工程MK-2孔中的应用,解决了低流量、低流速 等特定钻探条件下的泥浆录井工作,实现了对 CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₃H₈、C₃H₆、n-C₄H₁₀、i-C₄H₁₀、n-C₅H₁₂、i-C₅H₁₂、O₂、N₂、CO₂、CO等多种气体的在 线同时监测,各组分方法精密度均小于11.6%,检 出限为0.10~100 μ L/L,方法准确、可靠。

References

- Boswell R, Rose K, Collett T S, Lee M, Winters W, Lewis K A, Agena W. 2011. Geologic controls on gas hydrate occurrence in the Mount Elbert prospect, Alaska North Slope. Marine and Petroleum Geology, 28: 589~607.
- Erzinger J, Wiersberg T, Zimmer M. 2006. Real-time mud gas logging and sampling during drilling. Geofluids, 6:225~233.
- Fu Xiugen, Wang Jian, Tan Fuwen, Feng Xinglei, Wang Dong, He Jianglin. 2013. Gas hydrate formation and accumulation potential in Qiangtang Basin, northern Tibet, China. Energy Conversion and Management, 73:186~194.
- Han Jianguang, Yu Changqing, Zhang Xiaobo, GuBingluo, Wang Yun, Chen Peng. 2016. Multiwave seismic numerical simulation study on terrestrial gas hydrate in permafrost area. Acta Geologica Sinica, 90(9): 2502 ~ 2512 (in Chinese with English abstract).
- He Xingliang, Liu Changling, Wang Jiangtao, Meng Qingguo, Xia Ning, Ye Yuguang. 2011. An overview of analytical techniques for composition of hydrates-bound gas. Marine Geology Frontiers, 27 (6): 65 ~ 73 (in Chinese with English abstract).
- He Xingliang, Xia Ning, Liu Changling, Wang Jiangtao, Meng Qingguo. 2012. Compositional analysis of gases in natural gas hydrates by GC-FID/TCD. Journal of Instrumental Analysis, 31(2):206~210(in Chinese with English abstract).
- He Xingliang, Liu Changling, Wang Jiangtao, Meng Qingguo.
 2013. Sample pre-treatment technologies for gas composition analysis of natural gas hydrates. Rock and Mineral Analysis.32
 (2):284~289(in Chinese with English abstract).
- He Yong, Su Zheng, WuNengyou. 2012. Factors influencing the thickness of gas hydrate stability zone in marine sediments. Marine Geology Frontiers, $28(5): 43 \sim 47$ (in Chinese with English abstract).
- Li Yingchun, Tang Lijun, Wang Jian, Zhang Baoke, Li Song, Zhan Xiuchun, Luo Liqiang. 2008. Application of miniature gas mass spectrometer in on-line analysis of gases in onsite Chinese Continental Scientific Drilling mud. Rock and Mineral Analysis,27(1):1~4(in Chinese with English abstract).
- Lu Zhenquan, Zhu Youhai, Zhang Yongqin, Wen Huaijun, LiYonghong, Jia Zhiyao, Liu ChangLing, Wang Pingkang, Li Qinghai. 2010. Basic geological characteristics of gas hydrates in Qilian Mountain permafrost area, Qinghai Province. Mineral Deposits,29(1):182~191(in Chinese with English abstract).
- Luo Liqiang, Wang Jian, Li Song, Zhang Yueqing, Zhang Baoke, LiYingchun, Tang Lijun, Zhan Xiuchun. 2004. On-line analysis of gases in Chinese continental science drilling project and identification of fluids from the earth crust. Rock and Mineral Analysis, 23 (2): 81 ~ 86 (in Chinese with English abstract).
- Miao Zhongying, Wang Jing, Pan Chunfu, He Daxiang, Zhao Xingqi. 2013. Formation conditions and existing evidences of

biogenic gas in the Mohe basin, China. Nutural Gas Geoscience, 24 (3): 512 \sim 519 (in Chinese with English abstract).

Rao Zhu, Wang Yaping, Li Song, Qi Peng. 2004. The analysis of light hydrocarbons in marine sediments by gas chromatography. Rock and Mineral Analysis,23(4):256~259 (in Chinese with English abstract).

第9期

- Su Ming, Yang Rui, Wu Nengyou, Wang Hongbin, Liang Jinqiang, Sha Zhibin, Cong Xiaorong, QiaoShaohua. 2014. Structural characteristics in the Shenhu area, northern continental slope of south china sea, and their influences on gas hydrate. Acta Geologica Sinica, 88(3): 318 ~ 326 (in Chinese with English abstract).
- Tang Lijun, Li Yingchun, Wang Jian, Zhang Baoke, Li Song. Sampling and fluid sample treatment in the field lab of the Chinese continental scientific drilling project. 2006. Geology in China, 33(5):1174~1179(in Chinese with English abstract).
- Tang Lijun, Wang Jian, Wang Xiaochun, Li Yingchun, Wang Guang, Fan Xingtao, Min Qu. 2010. Real-time fluid analysis instruments and their applications in Wenchuan earthquake scientific drilling. Analytical Instrumentation, (2):11~16(in Chinese with English abstract).
- Tang Lijun, Wang Xiaochun, Wang Jian, Li Yingchun, Wang Guang. 2011. Real-time fluid analysis in the scientific drilling project. Rock and Mineral Analysis, 30 (5): 637 ~ 643 (in Chinese with English abstract).
- Wen Yonggang, Chen Qiuxiong, Chen Yunwen, Fan Shuanshi, Lang Xuemei, Wang yanhong. 2014. Research progress in anomalous self-preservation effect of natural gas hydrate and its application. Natural Gas Chemical Industry, 39(1):82~87(in Chinese with English abstract).
- Wiersberg T, Erzinger J. 2011. Chemical and isotope compositions of drilling mud gas from the San Andreas Fault Observatory at Depth (ASFOD) boreholes. Implications on gas migration and the permeability structure of the San Andreas Fault. Chemical Geology,284:148~159.
- Xiao Kun, Zou Changchun, Qiu Liquan, Gao Wenli, Xiang Biao. 2013. Well-log lithology identification in well MK-2 for scientific drilling and exploration of gas hydrate in Mohe permafrost, China. Natural Gas Industry, $33(5): 46 \sim 50$ (in Chinese with English abstract).
- Zhang Hongtao, Zhang Haiqi, Zhu Youhai. 2007. Gas hydrate investigation and research in China: Present status and progress. Geology in China, 34(6):953~961(in Chinese with English abstract).
- Zhang Ling, JiangGuosheng, Ning Fulong, Wu Xiang, Dou Bin, Tu yunzhong. 2009. An Overview of overseas technologies of gas hydrate core handling and analysing. Geological Science and Technology Information, 28 (1): 123 ~ 126 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Wei, CiXinghua, Zhang Guanghua, Xiong Jiyou. 2006. Study on gasometry technology for drilling fluids. Natural Gas

Industry, $26(5):64 \sim 66$ (in Chinese with English abstract).

- Zhang Wei, LiSanguo. The development of a new drilling liquid-gas logging system. 2011. China Petroleum Machinery,39(11):33 ~36(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yueqin, Li Song, Wang Jian, Li Yingchun, Zhang Baoke. 2005. Gas chromatographic analysis of multigases in geology. Journal of Instrumental Analysis, 24(2): 63 ~ 66 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Xingmin, Deng Jian, Li Jinping, Lu Cheng, Song Jian. 2011. Gas hydrate formation and Its accumulation potential in Mohe permafrost area, China. Acta Geologica Sinica,85(9):1536~ 1550(in Chinese with English abstract).
- Zhao Xingmin, Deng Jian, Li Jinping, Lu Cheng, Song Jian. 2012. Gas hydrate formation and its accumulation potential in Mohe permafrost, China. Marine and Petroleum Geology, 35: 166 ~175.
- Zhu Youhai, Zhang Yongqin, Wen Haijun, Lu Zhenquan, Jia Zhiyao, Li Yonghong, Li Qinghai, Liu Changling, Wang Pingkang, Guo Xingwang. 2009. Gas hydrates in the Qilian Mountain permafrost, Qinghai, Northwest China. Acta Geologica Sinica.83(11):1762~1771(in Chinese with English abstract).

参考文献

- 韩建光,于常青,张晓波,谷丙洛,王赟,陈鹏.2016.陆域冻土区天然 气水合物多波地震数值模拟研究.地质学报,90(9):2502 ~2512.
- 何勇,苏正,吴能友.2012.海底天然气水合物稳定带厚度的影响因素.海洋地质前沿,28(5):43~47.
- 贺行良,刘昌岭,王江涛,孟庆国,夏宁,业渝光.2011.天然气水合物 气体组成分析技术.海洋地质前沿,27(6):65~73.
- 贺行良,夏宁,刘昌岭,王江涛,孟庆国.2012. FID/TCD 并联气相色 谱法测定天然气水合物的气体组成.分析测试学报,31(2):206 ~210.
- 贺行良,刘昌岭,王江涛,孟庆国.2013.天然气水合物气体组成分析 的样品前处理技术.岩矿测试,32(2):284~289.
- 李迎春,唐力君,王健,张宝科,李松,詹秀春,罗立强.2008.小型气体质谱仪在中国大陆科学钻探钻井现场泥浆中气体的在线分析应用.岩矿测试,27(1):1~4.
- 卢振权,祝有海,张永勤,文怀军,李永红,贾志耀,刘昌岭,王平康, 李清海.2010.青海省祁连山冻土区天然气水合物基本地质特 征.矿床地质,29(1):182~191.
- 罗立强,王健,李松,张月琴,张保科,李迎春,唐力君,詹秀春.2004. 中国大陆科学钻探现场分析与地下流体异常识别.岩矿测试, 23(2):81~86.
- 苗忠英,王晶,潘春孚,何大祥,赵兴齐.2013. 漠河盆地生物气形成 条件及存在证据.天然气地球科学,24(3):512~519.
- 饶竹,王亚平,李松,祁鹏.2004.海洋沉积物中吸附态轻烃的气相色 谱分析.岩矿测试,23(4):256~259.
- 苏明,杨睿,吴能友,王宏斌,梁金强,沙志彬,丛晓荣,乔少华.2014. 南海北部陆坡区神狐海域构造特征及对水合物的控制.地质学 报,88(3):318~326.

- 唐力君,李迎春,王健,张保科,李松.2006.中国大陆科学钻探工程 现场实验室采样及样品处理方法探讨.中国地质,33(5):1174 ~1179.
- 唐力君,王健,王晓春,李迎春,王广,樊兴涛,闵诎.2010.汶川地震 科学钻探实时流体分析仪器及应用.分析仪器,(2):11~16.
- 唐力君,王晓春,王健,李迎春,王广.2011.科学钻探工程中的随钻 实时流体分析.岩矿测试,30(5):637~643.
- 温永刚,陈秋雄,陈运文,樊栓狮,郎雪梅,王燕鸿.2014.天然气水合物奇异自保护效应研究发展及其应用.天然气化工(C1化学与 化工),39(1):82~87.
- 肖昆,邹长春,邱礼泉,高文利,项彪. 2013. 漠河冻土区天然气水合 物科学钻探 MK-2 孔地层岩性的测井识别. 天然气工业,33(5): 46~50.
- 张洪涛,张海启,祝有海.2007.中国天然气水合物调查研究现状及 其进展.中国地质,34(6):953~961.

- 张凌,蒋国盛,宁伏龙,吴翔,窦斌,涂运中.2009.国外天然气水合物 岩芯处理分析技术综述.地质科技情报,28(1):123~126.
- 张卫,慈兴华,张光华,熊继有.2006.钻井液气体分析检测技术研 究.天然气工业,26(5):64~66.
- 张卫,李三国.2011. 新型钻井液气测录井系统的设计开发. 石油机 械,39(11):33~36.
- 张月琴,李松,王健,李迎春,张保科.2005.多组分地质气样的气相 色谱分析.分析测试学报,24(2):63~66.
- 赵省民,邓坚,李锦平,陆程,宋健. 2011. 漠河多年冻土区天然气水 合物的形成条件及成藏潜力研究. 地质学报,85(9):1536 ~1550.
- 祝有海,张永勤,文怀军,卢振权,贾志耀,李永红,李清海,刘昌岭, 王平康,郭星旺.2009.青海祁连山冻土区发现天然气水合物. 地质学报,83(11):1762~1771.

Establishment of Gas Rapid Monitoring System and Its Application in Well MK-2 for Scientific Drilling and Exploration of Gas Hydrates in Mohe Permafrost, China

LI Song¹⁾, LIU Chen¹⁾, RAO Zhu¹⁾, ZHAO Xingmin²⁾, TONG Bailing¹⁾,

DEN Jian²⁾, YANG Feng³⁾

1) National Research Center for Geoanalysis, Beijing, 100037;

2) Oil & Gas Survey, China Geological Survey, Beijing, 100029;

3) Comprehensive Laboratory of Xinjiang Geological Mine Bureau, Wulumuqi, 830000

Abstract

This study, combined with the advantages of both non-dynamic degasser and dynamic degasser, developed a small-sized centrifugal splash degasser characterized by low flow amount and low flow velocity, and thus established a set of fast monitoring system which can be used for monitoring drilling gas of continental gas hydrate. In this system, gases is collected automatically from drilling mud in a degassing tube, inlet into field laboratory using tubes, and analyzed with the gas chromatographic analyzing system. This system can analyze a wide range of gases, such as CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , $n-C_4H_{10}$, $i-C_4H_{10}$, $n-C_5H_{12}$, $i-C_5H_{12}$, O_2 , N_2 , CO_2 and CO. Among them, the low limits for hydrocarbon gases and non-hydrocarbon gases are 0.1 to 1.00 μ L/L and 100 μ L/L to 0.01 %, respectively. The gas monitoring precision is lower than 11.6 with the detection limits ranging between 0.10 \sim 100 μ L/L, and an analysis cycle of about 10 minutes. This rapid gas monitoring system has passed through the trial run in Well MK-2 for Scientific Drilling and Exploration of Gas Hydrates in the Mohe permafrost, thus realizing the live fast monitoring for drilling gas. The results show that this system is sensitive, stable and reliable, and is of better precision and low detection limit. Therefore, this system can basically meet the requirement of on-site monitoring.

Key words: gas hydrate; drilling mud degasser device; gas rapid monitoring system; on-line analysis; field laboratory