

资源勘查

气态烃快速探测系统在海洋油气勘探中的应用

孙春岩¹, 王维熙^{1,2}, 牛滨华¹, 王宏语¹

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 甘肃有色地质研究所, 甘肃 730000)

[摘 要] 气态烃快速探测系统以高灵敏度化学传感器为技术突破, 与其配套装置可实现海洋烃类快速探测与现场处理一体化; 可实现对不同层次、不同尺度、不同精度数据的综合解释和烃类异常的现场圈定。研制出的化学传感器及其配套装置具有: 高灵敏度、高稳定性、小型轻便、低功耗、易操作、能适应恶劣海况条件, 同时测定痕量气态烃和多种参数的特点。这种基于化学传感器原理的便携式高灵敏度气态烃现场测定系统, 可以现场快速测定样品中的超微量甲烷、乙烷、丙烷及氢气的组分含量, 并通过引入气体色谱柱和信号保真处理, 使整个系统具有较好的选择性, 从而实现了混合气体的高灵敏度快速分析。

[关键词] 气态烃 化学传感器 海洋油气资源 天然气水合物 快速地球化学勘查

[中图分类号] P74; P618.13 [文献标识码] A [文章编号] 0495-5331(2003)06-0049-04

1 海洋油气资源现场快速测试技术的国内外研究现状

国外早在 20 世纪 60 年代就开始了海洋油气化探现场快速测试技术的研究, 主要成果有: (1) 德克萨斯农工大学的嗅测系统 (Sniffer)。制成于 70 年代初, 能在船只航行时用装在拖鱼上的泵连续抽取底层海水, 通过真空或惰性气体 (如氦气) 提取其中的轻烃, 用气相色谱仪进行现场测定, 灵敏度对 $C_1 - C_4$ 为 10^{-10} 升气/升水, 对 $C_5 - C_8$ 为 5×10^{-13} 升气/升水; (2) 日本国家石油公司技术中心应用喷射脱气法和吸附法较有效地脱出了水溶甲烷、重烃 ($C_8 - C_{10}$) 和芳香烃 (Takayama, 1994); (3) 挪威研制出 MEDUSA 系统, 可吸取海水中的甲烷气体, 在现场用激光吸收光谱测定气相中的甲烷, 灵敏度达到 30×10^{12} 。用这种装置在北海检测渗漏区, 获得较好效果 (Werneck 等, 1994)。上述这些现场采测对象仅局限于海水这一种介质, 而且测试分析装置复杂、体积大、拖体笨、成本高、效果不甚理想。如 Sniffer 系统, 售价 40 万美元以上, 而且笨重, 采测成本高。最新研制的 MEDUSA 系统, 质量仍有 2.6 t, 长 4 m, 直径 0.8 m, 功耗 4 kW, 其采测成本和售价也可想而知^[1]。

2 海上气态烃现场快速探测系统

2.1 气态烃探测系统的结构

系统由酸解烃脱气装置、气态烃传感装置和计算机数据处理软件组成。其中由多个高灵敏度气体传感元件组成的化学传感器是系统的核心部分。工作时, 脱出的气体样品经注射口注入, 然后由载气带入色谱分离柱。被测物质经色谱柱分离后, 进入高灵敏气体传感器, 在这里进行组分识别和信号转换后, 所形成的电子电流经色谱工作站处理输出到计算机显示和存储。

N2000 在线、离线色谱工作站将数据计算处理后绘出曲线、显示分析数据和实验结果。系统的基本结构和海上工作框图如图 1 所示。在线、离线色谱工作站 N2000 和化探数据处理解释软件系统大大提高了仪器的自动化程度, 提高了工作效率, 也提高了分析精度。

2.2 气态烃传感装置

作为系统核心的传感装置由多个对不同烃类敏感的气敏元件组成。由于气敏元件上, 有效面积不到 0.5 cm^2 , 而气体样品的体积却很大, 因此当气体在一定的流速下通过气敏元件表面时, 如何使气体中的被测组分尽可能多地被气敏元件所吸附, 就是提高仪器灵敏度的关键。为了使放置气敏元件的容器, 能够保证被测气体与气敏元件有最大的接触, 系统设计研制了用不吸附气态烃又耐较高温度的聚四

[收稿日期] 2003-09-09; [责任编辑] 余大良。

[第一作者简介] 孙春岩 (1954 年-), 女, 1985 年毕业于长春地质学院, 获硕士学位, 教授, 现主要从事综合物化探研究工作。

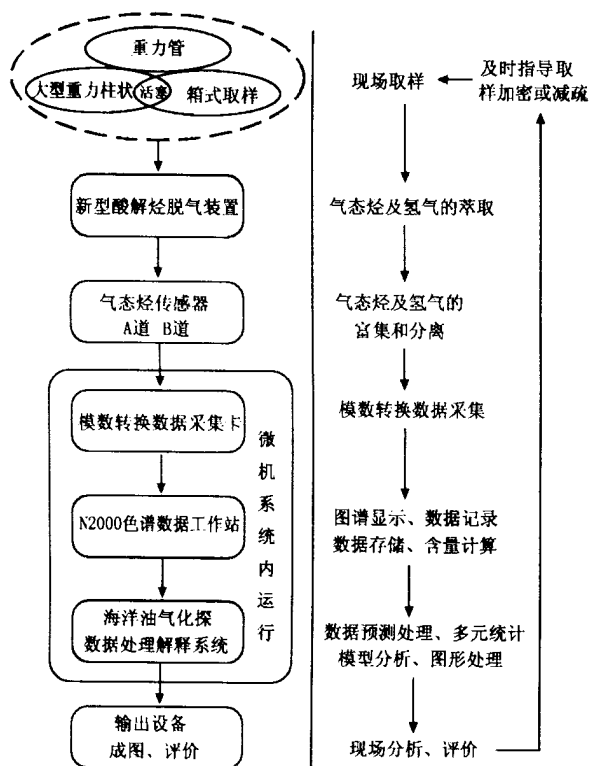


图1 海上高灵敏度气态烃快速探测系统工作框图

氟乙烯、紫铜、黄铜、ABS 高强度尼龙等材料制成的传感装置。传感装置的特殊结构可以使得被测气体在气敏元件表面形成湍流,并且当被测气体经过气敏元件与容器之间狭窄的通道时,几乎是摩擦着气态烃气敏元件的表面过去的,因而使气敏元件对被测气体的吸附效率大大提高,吸附效率达 95% 以上,大大提高了仪器的性能。部分传感装置如照片(图 2)。

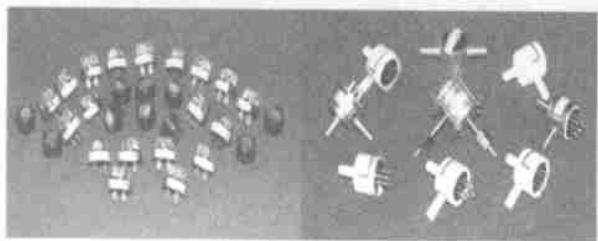


图2 研制的部分气体敏感元件

2.3 用于混合气体分离气体色谱柱

选择性是检验化学传感器是否具有实用价值的重要尺度、欲从复杂的气体混合物中识别出某种气体,就要求该传感器具有很好的气敏选择性。氧化物半导体气敏传感器的敏感对象主要是还原性气体,如:一氧化碳、氢气、甲烷、乙烷、丙烷、乙炔、乙烯等。为了能有效地将这些性质相似的还原性气体

彼此区分开,达到有选择地检测其中某一种气体的目的。必须通过改变传感器的外在使用条件和材料自身的物理及化学性质来实现。油气区地表或海底沉积物样品的组分较复杂,被测组分中,氢气和甲烷与乙烷及丙烷的组分浓度含量相差又很悬殊(甲烷的含量是丙烷含量的近百倍),给检测工作造成很大困难。

本装置利用气相色谱法的气体分离技术来解决这一难题。气相色谱法是分析各种混合气体的较成熟的方法。它主要由三部分组成:载气、分离柱和检测器。载气是一股流速严格控制的纯净而无反应的气体,例如 He 、 N_2 、 Ar 、 H_2 等,它的作用是携带待测气体样品使其通过分离柱。分离柱的作用是将混合气体的各组分加以分离。使它们流出分离柱的时间错开。分离柱好比跑道(长度从几米到几十米),待测组分在载气驱动下好比长跑运动员,检测器设置在跑道出口,将到达终点的待测组分成分电讯号而加以记录,一次分析结束,就得到一条色谱曲线。

通过选择固定相、选择色谱柱的内径与长度、改进工作方法,还有利用柱切换技术从大量组分中分离出痕量组分等方法,使油气区样品的被测组分得到了较好的分离。用自制的 TDX-01 内热式富集管,分离 H_2 和 CH_4 ,同时富集 C_2H_6 和 C_3H_8 ,这种方法也是混合气体分离的有效方法。

3 海上沉积物样品酸解烃制备装置

海上化探工作中,首先要从海底沉积物样品中脱解出各种相态的烃类气体。酸解烃法是比较常用的气体制备方法。针对目前常规酸解烃制样过程中经常出现的质量不稳定(如酸解气体体积一致性较差,少则几毫升,多达几十毫升,重现性较差等),酸解烃制样装置容易破损甚至爆炸等问题,研制成功了新型酸解烃气体制备装置。

该装置简单、合理,用全封闭管路取代磨口玻璃及真空活塞,避免了因漏气造成的影响;没有复杂的造型,因此不易破损、爆炸,材料易得,可以在实验室自己加工制作;经过与已知含量样品的对比试验,该装置能够符合分析质量要求。酸解烃制样的装置与工作方法描述见图 3。该装置包括 5 个阀门(编号为 V1 - V5)、一个真空泵、一个真空计、一个恒温水浴(水温 40)、一个带标准磨口的烧瓶(100 ~ 250ml)、一个 CO_2 吸收瓶。吸收瓶的上端带有刻度管,顶部为硅胶塞,可插入针头抽取制备好的气体,

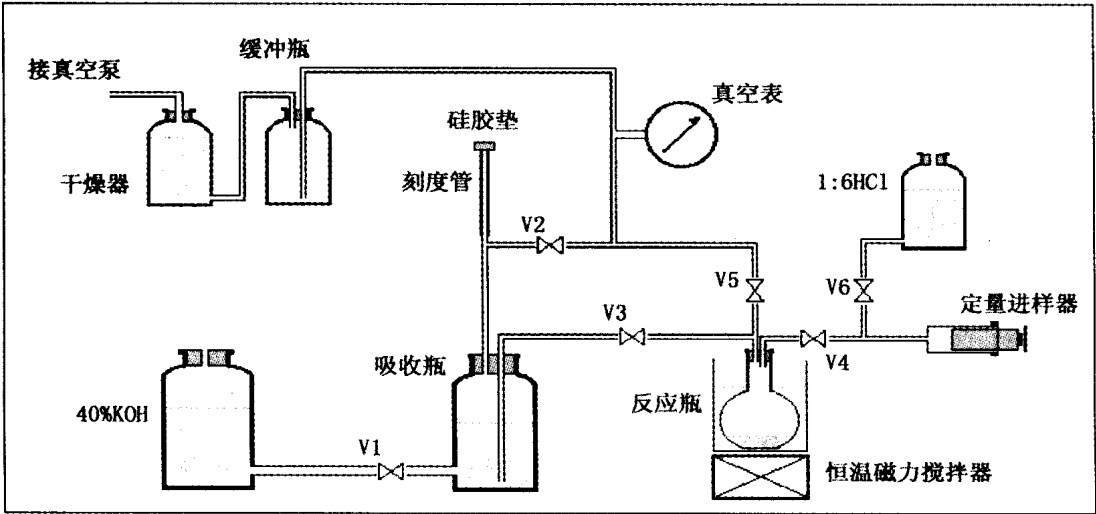


图 3 新型酸解烃制样装置

并读出体积。使用时首先通过 V1 加碱液 (40 % 的 NaOH 或 KOH) 到 A 处,此时 A 液面以上的所有空间都是连通的。然后将一定质量 (Q) 的样品 (2 ~ 100 g) 称入烧瓶,通过标准磨口接入测定系统。打开 V5 抽真空到机械泵的极限真空度,关闭 V5、V2, 打开 V3,此时样品上方与吸收瓶上方的两个真空空间被碱液所隔开。徐徐打开 V4,使酸液 (1 : 6 HCl 或 1 : 1 H₃PO₄) 与样品反应。因为所产生的气体以 CO₂ 为主,它起着一种搅拌和载气的作用。由于产气而升高的气压,使气体通过碱液障碍进入吸收瓶上部的真空区。此时,气体中的 CO₂ 大部分被 NaOH 所吸收,成为 Na₂CO₃。剩下的烃气、氢气及其他不溶于 NaOH 的气体则被收集起来。待反应完毕,小心打开 V1 不断补充碱液,直到恢复至一个大气压。读取样品的体积 V (ml),然后用针头抽取所收集的气体,注入气态烃现场测定系统测定。用 V1 放掉碱液,准备做下一个样品。要保证分析质量,必须保证整个系统的真空度,至少在两小时以内没有显著漏气现象,制得的酸解气体积在 1 ~ 2 ml 左右。如体积过大,说明系统的真空度没有保持。该测定方法的最大优点是操作可以标准化,所得结果在不同实验室之间可以对比。

4 高灵敏度气态烃现场快速探测系统的应用效果

4.1 陆上油气化探土壤样品的同步测试

为了验证系统的测试效果,用两种方法测量了陆上实验区新疆雅克拉—轮台地区的高异油气化探土壤样品 86 个,和长庆油田油气化探面积样品 (180 个)。与权威实验室的同步测试结果显示,传感器系

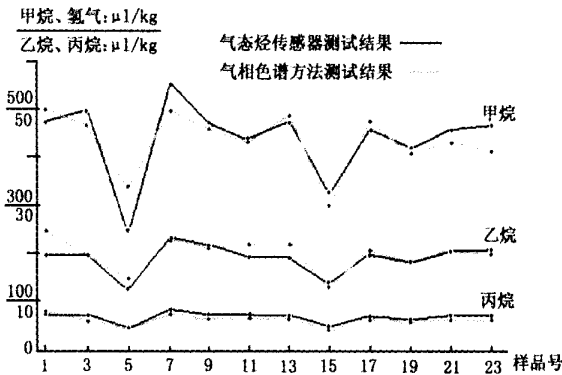


图 4 气态烃传感器与气相色谱测试结果对比

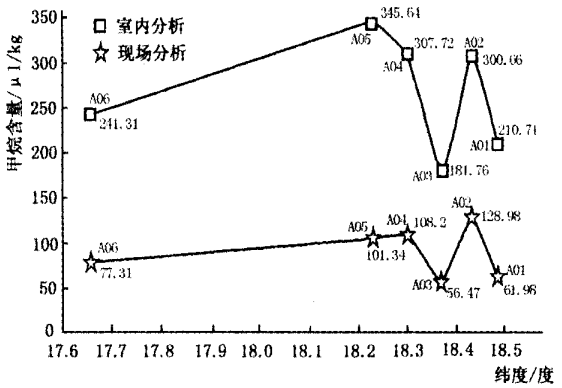


图 5 室内外酸解烃分析结果对比

统分析的结果完全达到了规定要求。具体结果见图 4 气态烃传系统与实验室气相色谱测试结果对比。

4.2 海上天然气水合物现场、室内分析对比

2000 年 9 月至 10 月用研制的系统和设备在西沙海槽进行了天然气水合物调查,现场获得气态烃测试数据。为检验现场测试数据的可靠性,样品带回陆上后迅速送实验室用气相色谱做了全烃重复分

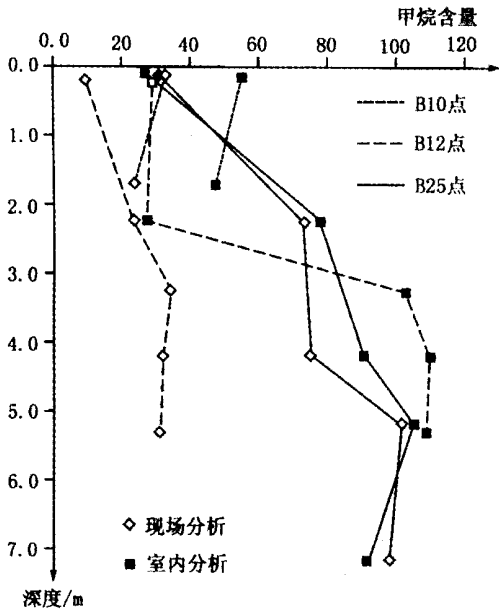


图 6 现场游离烃与室内酸解烃分析结果对比

析(全烃包括酸解、热释和游离甲烷含量之和)。分析结果表明,室内分析结果值大致为现场用快速测试结果值的 3 倍,虽然个别点位上室内外分析结果有一定变化,具体原因有待于研究,但总体室内和现场分析结果之间变化趋势吻合较好(图 5);说明了现场分析结果的可靠性。

图 6 是南海 2001 年现场游离烃与室内酸解烃分析结果对比。现场游离烃采用气相色谱仪,分析样品中的游离烃。由结果对比可见,室内外结果有较大的差异,规律性较差,因此海上沉积物的现场地球化学勘查中,酸解烃指标比较稳定,可信度高,宜选取采用。

[参考文献]

- [1] 周 蒂,孙春岩,等.发展海洋油气化探的一个关键技术[A].海洋探查与资源开发技术[C].北京:海洋出版社,2001,73~76.

APPLICATIONS OF ON- SITE DETECTION SYSTEM FOR THE OIL AND GAS RESOURCES IN OCEANS

SUN Chun - yan¹, WANG Wei - xi^{1,2}, NIU Bin - hua¹, WANG Hong - yu¹

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083; 2. Gansu Institute of Geology for Nonferrous Metals, Lanzhou 730000)

Abstract: The on - site detection system for gaseous hydrocarbon is the chemical sensor with high sensitivity. Together with its supplied set, the detection system can be used to quickly explore the hydrocarbon in ocean and to process the data on site. Meantime, the detection system can integrately explain the data in the different levels, sizes and accuracy. Therefore, it can be used to discover the anomaly of hydrocarbon on site. The chemical sensor investigated, with its supplied set, has the advantages over the other sensors, including high sensitivity, small magnitude, low weight, low power, easy manipulation, and also being able to work under the worst condition in ocean. The detection system includes several sensors. Different kinds of sensors are able to be installed on a chip, simultaneously testing diverse chemicals. Due to using chromatography columns and authentic signal - protection processing, the whole detection system has a good selectivity, hence making it possible to quickly analyze gas mixture with high sensitivity.

Key words: trace component, gaseous hydrocarbon, chemical sensors, gas and oil in ocean, gas - hydrate, quickly geochemical exploration