

海洋油气勘探中高灵敏度气态烃 现场探测系统的研制

王维熙^{1,2}, 孙春岩¹, 杨 慧², 王 海¹, 牛滨华¹

1. 中国地质大学海洋地质研究中心, 北京 100083

2. 甘肃有色地质研究所, 甘肃兰州 710000

摘要: 为了提高灵敏度、选择性及扩大气体检测组分, 化学气体传感器被研究并应用于海洋油气勘查。这种传感器灵敏度高、体积小、重量轻、功耗低、易操作, 并能在海洋恶劣的条件下工作。不同的传感器能够被集成在一个芯片上, 同时测定多种化学物质。传感器可以与计算机相连, 直接提供数据处理。因此, 特别适宜于海洋油气勘查。这是世界上第一套成功研制出的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, 用于现场测定样品中的超微量甲烷、乙烷、丙烷及氢气的含量, 检测限低达 10^{-10} g, 选择性、重现性、稳定性和寿命都达到世界先进水平。不仅可用于海洋油气勘查, 而且可用于其他需要进行超微量气体现场检测的领域。

关键词: 痕量; 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: P736

文章编号: 1000-2383(2004)02-0163-06

收稿日期: 2003-10-15

Investigation to On-Site Detection System for Gaseous Hydrocarbon with High Sensitivity Be Used to Explore Gas and Oil in Sea

WANG Wei-xi^{1,2}, SUN Chun-yan¹, YANG Hui², WANG Hai¹, NIU Bin-hua¹

1. Institute of Marine Geology and Geophysics, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Gansu Institute of Geology for Nonferrous Metals, Lanzhou 710000, China

Abstract: In order to improve the sensitivity and selectivity and to increase the detectable gas compositions, the chemical gas sensor is investigated and applied to explore natural gas and oil in sea. The sensor has the advantage over the traditional equipments, including high sensitivity, small magnitude, low weight, low power, easy manipulation, and also being able to work under the worst condition in sea. Different kinds of sensors are able to be installed on a chip, simultaneously testing diverse chemicals. The sensor can also be connected to the computer, directly process the data. Thus, it is specially suitable for exploring gas and oil in sea. Based on the chemical sensors, this sensor is the first detection system successfully investigated for the gaseous hydrocarbon and hydrogen in the world, which is able to be easily carried with high sensitivity. The sensor can directly measure the quantities of the over-trace methane, ethane, propane and hydrogen in the sample. The detection limit is 10^{-10} g. Its selectivity, repeatability, stability and life-time have reached to the advanced level in the world. Not only can the sensor be used to explore gas and oil in sea, but also can be used to test other over-trace gases in any field.

Key words: over-trace; gaseous hydrocarbon; chemical sensor; gas and oil in sea; gas hydrate; quickly geochemical exploration.

油气地球化学勘探, 主要是通过各种检测手段在浅部介质中发现由地下深部油气藏中的烃类微渗漏引起的地球化学异常, 来寻找矿产资源的一种经济、快速、有效的勘探方法。其关键的分析技术在地球化学勘探中有着举足轻重的地位。与陆上相比海上化探工作特别需要高水平的现场分析手段, 因为海洋地球化学的野外工作首先需要有相应的航次配合, 重复样品采集的几率很小, 另外海上的工作条件

和环境都比陆上困难和复杂得多,因此对现场技术也就提出了更高的要求(牛滨华和孙春岩,1996)。

目前限制海洋油气化探开展的因素主要有:(1)海上采集的样品送回实验室需要一定的时间,在样品保存运输的过程中,烃类等挥发物质易发生逸散,或在细菌、微生物的作用下发生变化。这些干扰因素带来的误差很难定量预测或估算,因而降低了室内测试数据结果的准确性,最终影响地质成果的精度;(2)常规化探方法由于样品采样分析的周期比较长,现场不能及时得到地质数据,因而有可能错过野外地质工作的最佳时机,客观上也影响了最好成果的获得;(3)常规技术在海上进行地球化学勘探工作要比陆上成本高得多,这也是影响其大规模开展的原因。因此对于海洋油气化探来说,迫切需要一种能满足地质任务精度要求的方便、简单、快速的具有高技术特色的车载现场探测系统,以适应海上勘查工作的需要。

“九五”期间,在国家“863”计划海洋领域 820 主题的支持下,“海底矿产资源的地球化学快速探查技术”课题组,选择研制以化学传感器为技术突破的气态烃现场测试系统就是为了解决上述问题。气态烃传感装置,可在现场将经过处理、从海底沉积物中脱解出的各种相态烃类气体,一次快速完成分析。为了保证数据的精度,传感器能够达到较高的灵敏度,并能在恶劣海况下连续完成对样品的测试工作,而后将数据自动传输到计算机处理系统及时进行地质成果解释。虽然国外海上油气快速探查系统研制得比较早,但由于仪器性能的原因,目前基本处于弃置状态。国内外现有的甲烷、丁烷等少数气态烃传感器的报道,也多用于环保报警装置,灵敏度和选择性等都达不到我们研制装置的精度、灵敏度等性能指标(Schiener *et al.*, 1985; Maekawa and Tamaki, 1992; Yama and Miura, 1994; Jae and Hee, 1998)。

气态烃传感器装置与常规分析方法相比的另一个突出的优点是:单个传感器可以制得体积很小,这样可以将不同种类的传感器集成在一个芯片上,从而在一台仪器上同时测定多种化学组分和多种参数,既提高了工作效率又便于现场化和自动化。鉴于这些优点,国家“863”计划课题评审会认为:该装置对于海洋油气化探快速探查十分重要,是一种与国外同类仪器相比处于技术领先的带有首创性质的高技术装置。

本文首先介绍海洋油气化探现场快速测试系统

的国内外研究现状,然后详细介绍作为气态烃现场测试系统的核心技术的气态烃传感器装置的整体结构、工作流程、气敏元件选择研制、信号保真、混合气体分离等各项技术,最后展示海上勘查实测效果。

1 海洋油气资源现场快速探测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 20 世纪 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;(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。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,重量仍有 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(周蒂和孙春岩,2001)。

此次研制的气态烃现场测试系统,仪器的主要技术指标与国内外气态烃现场测定系统技术指标比较见表 1。由表 1 可见高灵敏度气态烃现场测定系统与国外同类仪器相比在灵敏度、检测参数、主机重量、主机体积、整机功耗、称样量、主机售价等方面处于优势。

2 高灵敏度气态烃传感器装置的研制

2.1 高灵敏度气态烃传感器装置的结构

高灵敏度气态烃传感器装置可以制成由多个高灵敏气体敏感元件组成的化学传感器、混合气体色谱分离柱、用于信号保真的电子放大器、电子信号处理器、色谱数据工作站组成仪器。工作时,被分析的气体样品经注射口注入,然后由载气带入色谱分

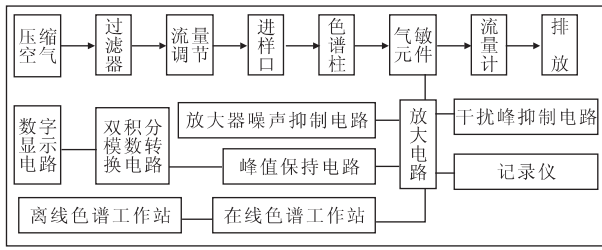


图 1 高灵敏度气态烃传感器装置结构

Fig. 1 Instrumental structure of gaseous hydrocarbon sensor with high sensitivity

离柱。被测物质经色谱柱分离后,进入气体传感器,在这里进行组分识别和信号转换后,所形成的电子电流经放大和处理后经色谱工作站处理输入到计算机显示和存储。

仪器所使用的载气是随处可见的廉价压缩空气,载气进入色谱柱之前需经净化,除去其中的微量有机物质。从进样到色谱峰之间的时间叫保留时间,不同组分保留时间不同,因此可用于定性分析。峰高或峰面积与相应的组分浓度成正比,可用于定量分析。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。仪器的基本结构如图 1 所示。在线、离线色谱工作站 N2000 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 组成传感器的半导体气敏元件的研究

2.2.1 金属氧化物半导体气体敏感元件的工作机理 金属氧化物半导体气体敏感元件是以金属氧化物半导体材料为敏感材料制成的一种传感元件或装置。作为敏感材料,金属氧化物半导体气体敏感元件主要以 SnO₂、ZnO 等较难还原的氧化物为材料,制成多孔陶瓷烧结体或薄、厚膜电阻,这种电阻在清洁空气中电导率很低,当它暴露在液化石油气、CO、H₂、烃类等还原性气体中时,电导率会明显增加。利

用这种现象,可以研制气态烃气体敏感元件。这类元件的气敏机理可用图 2 作简要说明。

器件由 N 型金属氧化物半导体晶粒构成,在空气中晶粒表面吸附了氧,形成各种状态的吸附氧离子(主要是带一个电子电荷的 O'),同时在晶粒表面形成了宽为 L 的耗尽区,当器件暴露在还原性气氛如 H₂ 中时,H₂ 与表面吸附的 O' 发生反应:



生成水和自由电子 e',电子进入材料的导带,器件电导率升高。这说明气体敏感元件对待测气体的识别是材料表面化学反应的过程,检测信号的产生则是靠电传输的物理过程。

2.2.2 半导体气敏材料的选择 通过 SnO₂、ZnO 等 10 种氧化物半导体对被测气体灵敏度的对比,发现 SnO₂ 对 CH₄、C₂H₆、H₂ 有较高的灵敏度(表 2)。表 2 中氧化物半导体对被测气体的灵敏度(R₀/R)指的是金属氧化物半导体气敏元件在纯净空气中的阻值 R₀ 和元件处于待测气体中的电阻 R 之比。

2.2.3 不同工艺的比较 (1)烧结型。根据气体敏感元件加热装置的位置,烧结型气敏元件可分为直热式和旁热式 2 种(图 3),直热式烧结型气敏元件是将加热元件与测量电极一同烧结在氧化物材料和催化添加剂的混合体内,加热元件直接对氧化物气敏元件加热。旁热式烧结型气敏元件采用陶瓷管作基底,将加热元件装入陶瓷管内,而测量电极、氧

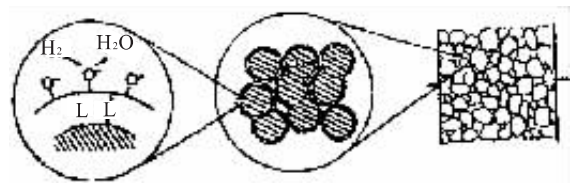


图 2 半导体气敏元件工作机理

Fig. 2 Working mechanism of semiconductor gas-sensitive components

表 1 国内外气态烃现场测定系统技术指标比较

Table 1 Comparison of technical parameters from on-site detection system of gaseous hydrocarbon between inside and outside China

仪器	检测限/g	检测参数	主机重量/kg	主机体积/m ³	整机功耗/W	分析一次所需样品重量/g	主机购买费用
挪威 MEDUSA 系统	3×10 ⁻¹¹	CH ₄	2 600	2.01	4 000	6 L/min×6 36 000	>40 万美元
美国 Sniffer 嗅测系统	1×10 ⁻¹⁰	C ₁ -C ₄					40 万美元
高灵敏度气态烃现场测定系统	1×10 ⁻¹¹	H ₂ CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈	4.5	0.017	<10	2	10 万人民币

表 2 各种氧化物半导体的感气特性(厚膜)

Table 2 Sensing characteristics of various oxide semiconductor (thick membrane)

材料	类型	电阻值/ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	对气体的灵敏度(R_0/R)		
			CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂
ZnO	n	6.3×10^3	1	1.1	1.9
NiO	p	1.1×10^4	1	1	0.48
Co ₃ O ₄	p	4.5×10^2	1	1	0.99
Fe ₂ O ₃	n	2.2×10^3	1	1.1	1.1
TiO ₂	p	2.1×10^7	1	0.96	0.71
ZrO ₂	n×p	5.1×10^8	1	1	1.1
SnO ₂	n	1.0×10^5	1.2	3.6	5.6
Ta ₂ O ₅	n	5.1×10^7	1	1.2	3.6
WO ₃	n	1.0×10^4	1	1.1	6.7
LaNO ₃	p	1.1×10^2	1	1	1

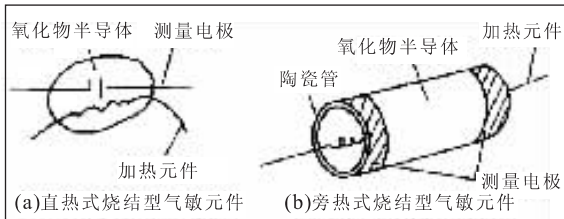


图 3 烧结型气敏元件

Fig. 3 Gas-sensitive components with sintered material

化物材料及催化添加剂则烧结在陶瓷管的外壁,加热元件经陶瓷管壁对氧化物敏感体加热。烧结型气敏元件通常具有较好的疏松表面,因此响应速度较快,但其机械强度差,各气敏元件之间的性能差异大。(2)薄膜型。薄膜型气敏元件的制作通常是以石英或陶瓷为绝缘基片,在基片的一面印上加热元件,如 RuO₂ 厚膜,在基片的另一面镀上测量电极及氧化物半导体薄膜。在绝缘基片上制作薄膜的方法很多,包括真空溅射、先蒸镀后氧化、化学气相沉积、喷雾热解等,薄膜气敏元件具有材料用量低、各气敏元件之间的重复性好、机械强度高优点,而且适宜于大批量工业生产。但薄膜型气敏元件的制造需要复杂、昂贵的工艺设备和严格的环境条件,因此成本较高。图 4 是以先蒸镀后氧化的方法制成的 ZnO 薄膜气敏元件。其制作工艺大致是:先在绝缘基片的适合位置上蒸镀金属 Zn 及金属电极膜(通常为 Pt),然后置于高温氧气环境中氧化,即可在绝缘基片上获得所需的 ZnO 薄膜元件。(3)厚膜型。厚膜型气敏元件同时具有烧结型和薄膜型气敏元件的优点,不仅机械强度高,各气敏元件间的重复性好、适合于大批量生产,而且生产工艺简单、成本低。图 5 为厚膜型

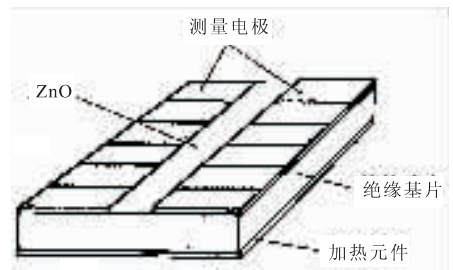


图 4 ZnO 薄膜气体气敏元件

Fig. 4 Gas-sensitive components with ZnO thin membrane

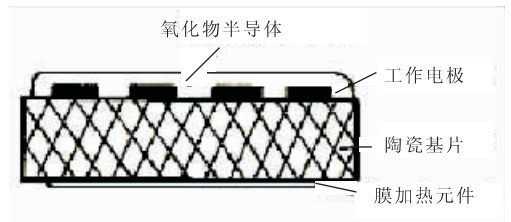


图 5 厚膜型气体气敏元件截面图

Fig. 5 Anatomical plane of gas-sensitive components with thick membrane



图 6 研制的部分气体敏感元件

Fig. 6 Part developed gas-sensitive components

气敏元件的截面图。其基本结构形式与薄膜型气敏元件相似,但制作工艺却大不相同。厚膜型气敏元件的制作是先将氧化物材料与一定比例的硅凝胶混合,并加入适量的催化剂制成糊状物,然后将该糊状混合物印刷到安装好加热元件和电极对的陶瓷基片上,待自然干燥后置于高温中煅烧而成。研制的部分气体敏感元件成品实物见图 6。

2.3 传感器中的气体传感装置

在气敏元件上,有效面积不到 0.5 cm^2 ,而气体样品的体积却很大。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乃是提高仪器灵敏度的关键。



图 7 研制的部分气体传感装置

Fig. 7 Part developed apparatus for gas sensors

因此,放置气敏元件的容器必须保证被测气体与气敏元件有最大的接触.设计研制的传感装置是用不吸附气态烃和氢气、又耐较高温度的聚四氟乙烯、紫铜、黄铜、ABS 高强度尼龙等材料制成的.传感装置的特殊结构可以使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,吸附率达 95% 以上.部分传感装置如图 7.

3 用于混合气体分离的气体色谱柱

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含量相差悬殊(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.

本系统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 3 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 m 到几十 m),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变成电讯号而加以记录,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.实践证明达到了气体有效分离的目的.

4 高灵敏度气态烃现场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

为了验证装置的测试效果,用 2 种方法测量了 86 个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和 18 个长庆油田油气化探面积样品.与权威实验室的同步测试结果对比显示,传感器分析的结果完全达到了规定.具体结果见图 8 气态烃传感器与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 月参加了在西沙海槽进行的天然气水合物调查.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酸解全烃甲烷(游离、热释、酸解甲烷之和)重复分析.分析结果表明,室内分析结果值大致为现场用气态烃传感系统分析结果值的 3 倍,和现场分析结果之间变

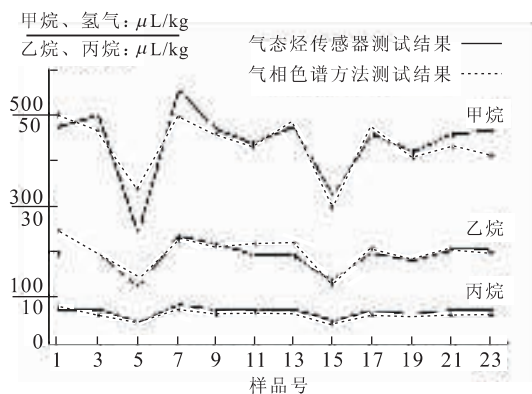


图 8 气态烃传感器与气相色谱测试结果对比

Fig. 8 Comparison of detected results between gaseous hydrocarbon sensor and gas chromatography

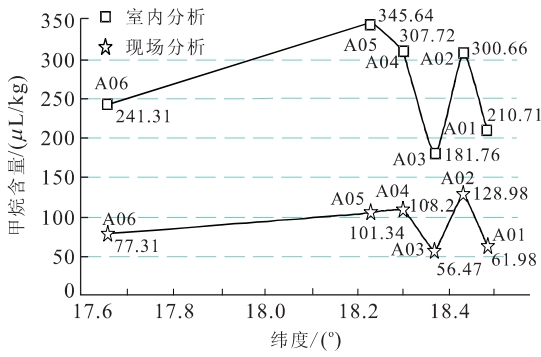


图 9 室内外酸解烃分析结果对比

Fig. 9 Comparison of analytical results from hydrocarbon of acid extracting between indoor and outdoor

化趋势吻合较好(图 9),说明了现场分析结果的可靠性(王宏宇等,2002).

5 结论

基于化学传感原理的 LGC II * 气敏元件对甲烷、乙烷、丙烷及氢气的检测限达到 10^{-10} g, 选择性、重现性、稳定性和寿命都达到较高水平, 是高灵敏度气态烃现场测试系统攻克的关键技术. 研制的现场气态烃快速探测系统具有高灵敏度、高稳定性、小型轻便、低功耗、易操作、能适应恶劣海况条件, 具有可同时测定痕量气态烃和多种参数的特点, 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. 这种能满足地质任务精度的方便、简单、快速的船载现场快速探测系统非常适应于海洋石油天然气资源和天然气水合物勘查工作的需要, 具有广泛的产业化前景.

References

- Jae, C. K., Hee, K. J., 1998. Tin oxide-based methane gas sensor promoted by alumina-supported Pd catalyst. *Sensors and Actuators B. :Chemical*, 45(3):271-277.
- Maekawa, T., Tamaki, J., 1992. Gold-loaded tungsten oxide sensor for detection of ammonia in air. *Ehem. Lett.*, 5: 639-642.
- Niu, B. H., Sun, C. Y., 1996. Chemical detection techniques of oil and natural gas and exploration of oil and gas in eastern Jilin. Central South University of Technology Press, Changsha (in Chinese).
- Schiener, E. J., Stober, G., Faber, E., 1985. Surface geochemical exploration for hydrocarbon in offshore area's principles, methods and results. In: *Petroleum geochemistry in exploraton of Norwagian shelf*. Norwaygian Petroleum Society, 223-238.
- Wang, H. Y., Sun, C. Y., Huang, Y. Y., 2002. The rapid detection of gaseous hydrocarbon in sea and the resource exploration of gas-hydrate in the seabed of Xisha. *Geoscience*, 16(2): 186-190 (in Chinese with English abstract).
- Yama, Z. N., Miura, N., 1994. Environmental gas sensing. *Sensors and Actuators B.*, 20:95-102.
- Zhou, D., Sun, C. Y., 2001. A key technology to develop the chemical detection of oceanic oil and gas: The techniques of oceanic investigation and resource exploration. Ocean Press, Beijing, 73-76 (in Chinese).

附中文参考文献

- 牛滨华, 孙春岩, 1996. 石油天然气物化探技术及吉林东部油气勘探. 长沙: 中南工业大学出版社.
- 王宏宇, 孙春岩, 黄永祥, 2002. 海上气态烃快速测试与西沙海槽天然气水合物资源勘查. *现代地质*, 16(2): 186-190.
- 周蒂, 孙春岩, 2001. 发展海洋油气化探的一个关键技术: 海洋探查与资源开发技术. 北京: 海洋出版社, 73-76.