

油气化探游离烃类富集技术与应用

伍思杭 魏梅华

(地质矿产部石油化探中心, 合肥 230022)

作者根据热力学和动力学的原理,自行设计和研制了游离烃类气体的浓缩富集装置。该装置可将空气中的游离烃类的浓度提高若干个数量级,无疑为油气化探痕量烃类样品的分析开辟了前景。它不仅解决了油气藏上方地表气层的空气和土壤中空气样品痕量烃类($C_1 \sim C_7$)的分析,同时还可应用于罐顶气、水溶气的分析和海域油气化探。

关键词 油气化探 游离烃类 浓缩富集

作者简介 伍思杭 男 55岁 工程师 分析化学

油气垂直向上运移理论,已被各国石油地质科学工作者认识并得到证实。根据这一理论,油气藏中的烃类气体穿过上覆的沉积层到达地表后,在油气藏上方近地表的土壤中以及近地表上方的大气层中,普遍存在烃类分子和极其微弱烃类气体扩散晕。

对于赋存于土壤中的烃类物质,通常是用盐酸或磷酸分解土壤样品,然后解析并收集酸解后的烃类气体,用气相色谱法测定。但这种分析方法往往受到土壤岩性、样品处理及其它分析条件等影响,容易造成分析的烃类组成失真。

本方法是直接抽取地表上方的大气,注入气相色谱仪进行测定。该法是剖析油气运移产物最直接的方法,它真实地反映下伏油气向上运移的原始成分,为世人所注目。近年来在美国、加那大等国家的一些油田和公司,将游离烃作为油气化探唯一的指标加以运用,取得良好的效果。

1 痕迹量烃类富集技术简述

我们自行设计与安装的游离烃浓缩富集装置如图1所示。

该装置分两个部分。第一部分是样品浓缩富集部分,它由气体样品预处理色谱柱、冷阱-热脱装置、载气净化装置和热恒温进样系统等组成;第二部分为气相色谱仪(日本岛津GC-RIA)与数据处理机和绘图仪等组成。

进样后,先将大量空气分离,然后将烃类气体浓缩,再切换到气相色谱仪测定。为防止 $C_1 \sim C_3$ 给份的散失,也考虑到化探的快速、经济的特点,尽量缩短分析周期,采用填充色谱柱分离,FID检定器测定。自动数据处理并计算含量。

游离烃取样方法,是直接用玻璃注射器或其它取样器吸取地表上方空气或吸取地表土壤中空气。这些空气样品中烃类物质含量甚微,只是痕迹,常规的色谱技术是不可能准确无误测得从 $C_1 \sim C_7$ 烃类成分。为此,必须先将气体样品中烃类组份进行浓缩富集,本装置视样

品烃类浓度,进样量从1微升到几十万微升(几百毫升)。必须说明对于极微含量样品,如果大体积进样将大量空气分离掉,再以瞬时的速度切换到气相色谱进入气化室,又将引起气体遇高温体积骤然膨胀,柱前压力超高,同时还造成谱峰相互遮盖和干扰等问题。因此,本装置另一特点是根据热力学与动力学相结合的原理,利用二维色谱使游离烃类气体浓缩富集完满地得以解决。

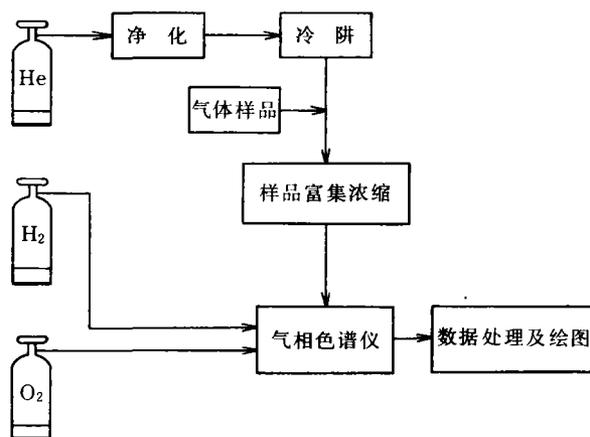


图1 游离烃类浓缩富集和分析装置示意图

2 在油气化探中的应用和前景

游离烃是一种最直接的指标,它不经任何化学处理,也不经过任何改造,又能定性和定量。经过上述装置处理游离烃浓度可提高若干个数量级,其应用价值范围,笔者认为,可以在下述几个领域中推广和应用。

2.1 直接用于游离烃分析测试

以往由于受仪器分析灵敏度和分析精度的限制,研究人员普遍认为在非油气区上方的大气成分,其烃类只有甲烷成分,而这种甲烷主要来源于生物成因,然而本方法所测得的结果并非如此。

本装置对甲烷测定的最小检出限 $\leq 0.0001\mu\text{l}$ 。以50ml这样体积计算,最低检测浓度为 2×10^{-9} 。任意吸取60ml空气注入分析装置,经浓缩富集分离后,能测得 $C_1 \sim C_4$ 各个烃类气体组份(图2)。

由此可见,本分析技术灵敏度之高,是一般色谱分析无法相比的,无疑对油气化探有着重要意义。实践证明,我们分析化探空气样品已检出 $C_1 \sim C_7$ 的游离烃组份,为直接应用游离

烃找油找气开辟了前景。

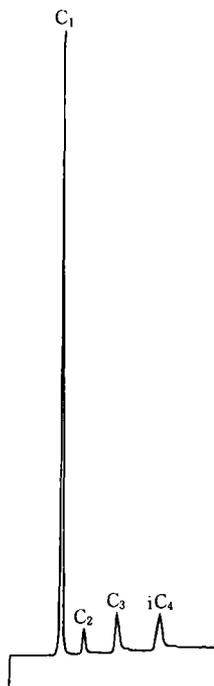


图2 60ml 空气富集后的色谱图
(样品采自合肥化探中心)

2.2 用于罐顶气分析

罐顶气分土壤罐顶气和水样罐顶气两种。土壤罐顶气只要在野外化探布点取一定数量的土壤样品放入250或500ml洁净的玻璃盐水瓶中,加入饱和氧化钠溶液,玻璃瓶上端留30~50ml空间,用翻口橡皮塞塞紧。瓶中的样品不断释放出样品所吸附的烃类气体,最后达到某温度下的动态平衡。可视该地区含量高低,用玻璃注射器抽取1~20ml罐顶气,注进上述装置即可分析 $C_1 \sim C_7$ 各种烃类气体成分。同一方法和原理,将野外采集水样于玻璃瓶中,取其玻璃瓶上方的气体,亦可分析水样上方罐顶气(图3)。

我单位已将罐顶气法用于全国很多地区。在新疆塔北某构造上布置南北方向的两条测线,其圈定异常与已知含油区构造相一致;在四川西部某地区,根据罐顶气分析结果所圈定的环状异常,已被以后的钻井打到工业气藏所证实等等。

由于被测得烃类物质成份的增多和分离度的提高,本法为进一步探索与开发不同组

合指标,区别热成因与生物成因,油源与气源,成熟程度,油气运移轨迹等研究工作提供更多应用参数和佐证,剖析不同组合的价值有待进一步开发。

2.3 扩大水溶烃应用范围

地下水与油气的生成、运移、储集过程有着密切的联系,反馈到地表水中可溶气态烃的成分和浓度,但由于地质条件的差异,各有区别,总的来说其含量较低,尤其当上覆盖层很厚或某些特殊地质条件的限制,有些地区地表水样含烃量极其微弱。过去我们分析的大庆、胜利油田的某些地区及天津地区的化探水样,采用通常的负压热脱方法所测得的水中溶解烃类气体(即平时所说的水溶烃)只有甲烷,有些样品中连甲烷也未能检出。同一样品如果采用本富集浓缩技术,就可检测到 $C_1 \sim C_7$ 很多烃类组份。图4~8是同一水样未经富集与经过富集浓缩处理后所测得的相应对比谱图,由此看出效果完全不一样。

近年来由于一些地区水中溶解烃含量过低,很难检出不同组份的烃类气体,迫使我们放弃对一些地区水中溶解烃化探方法的研究。本方法建立以后,对一些痕迹量级的水中溶解气信息具有明显的鉴别能力,有可能重新评价水化学方法在油气化探的地位。

对于埋藏很深的油层水,埋深越深地层内压就越大,在此条件下,烃类气体在水中的溶解度与常压下的溶解度完全不一样。在深井钻进过程中,当这种水体随着泥浆循环流到井口,因摆脱地层压力,原来所溶解的烃类气体迅速逸出(如平时人们打开饮料瓶所释放出的

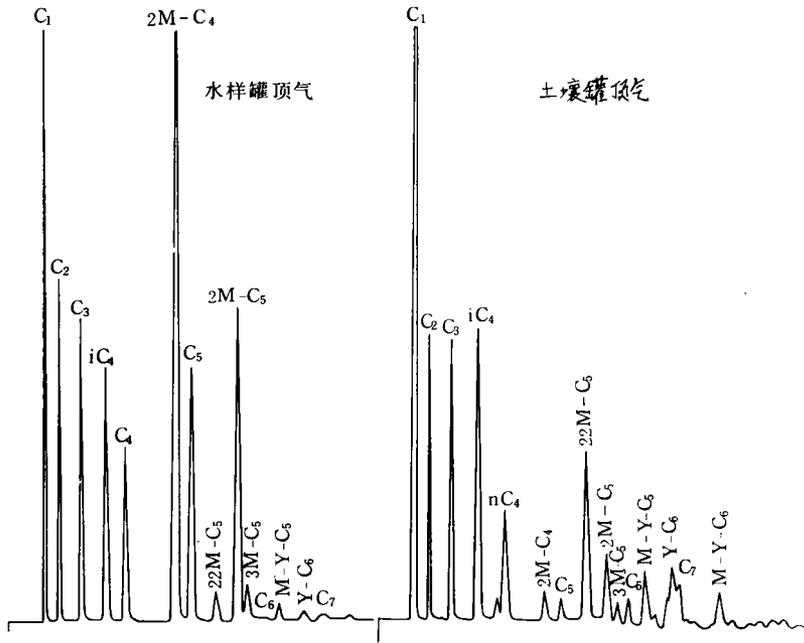


图3 某地土壤、水样罐顶气分析谱图

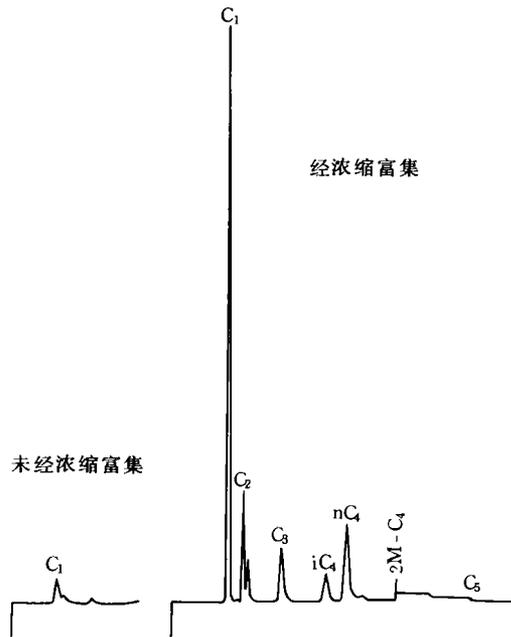


图4 某水溶烃样品浓缩富集前后对比谱图

CO₂ 气体那种现象), 如果不及及时采集油层水(或泥浆), 有可能使原来溶解极其丰富的烃类气体在水体中所剩无几。所以在井口应立即采集并封存作罐顶气分析, 有时这种水体的部分

的气体浓度高达百分之几十。图5是我国东部某油田深井井口所采集的油层水样用罐顶气分析的谱图。值得注意的是,在这种情况下,分析罐顶气比分析水溶烃意义就大得多了。表1为某油田钻探过程所取得的油层(田)水的分析数据,这些水样分别取其瓶中上方空间作罐顶气分析和瓶中的油层(田)水作常规负压热解脱气分析。从表1可以看出,两种结果论其含量相差多达千倍,其烃类组成面貌也完全不同。因此研究深井中的水样(或者泥浆)的罐顶气,也许比其它方法更能反映地层深处的实际情况。

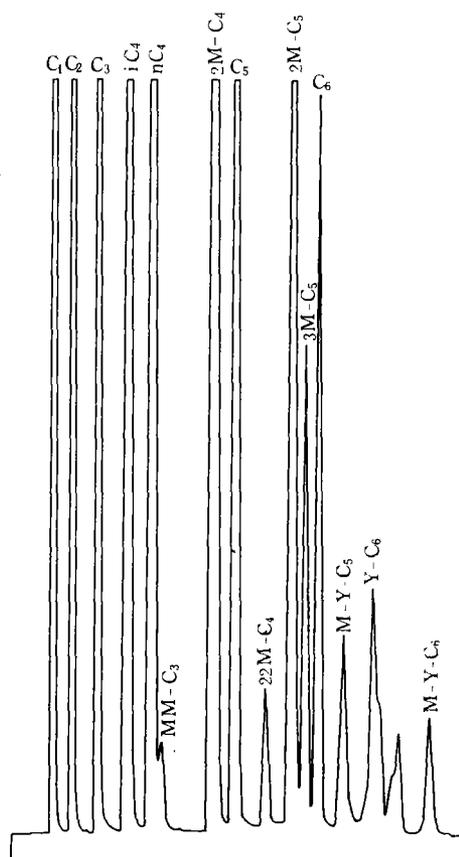


图5 我国东部油田深井水罐顶气谱图

2.4 开辟海域油气化探设想

海洋深部埋藏油气田的烃类物质,以微气泡形式从海底通过海水向上渗透,使其上覆的海水中保持一定浓度的烃类气体。尽管大海表面风大浪急,似乎海水不稳定,但是根据海洋潮涌动力现象,水深约30m以下及海深30m海底沉积物上方5m处的海水是相对稳定的,海洋潮涌对它影响很小。它相对陆地上地面气体要稳定得多,地表气体易受大气流、风力、雨水以及城市与农村排污的影响。

如果说,海上淤泥采集困难的话,那么海水采集就不是那么困难了。目前我国在对海水中的烃类气体分析还是空白,因此当我们采集海域中上述层位海水样品进行分析测试,所获得油气信息,很可能比陆上效果要好。

富集装置的建立,意味着我们的分析技术已具备解决分析痕迹量海水溶解烃或游离烃的能力,为开辟海洋油气化探提供了新的手段和开发新项目,对开展海上油气化探具有一定现实意义。

2.5 与吸附丝方法互为补充互相配套

一种用活性炭粘附在铁镍丝材料的“吸附丝”,埋伏在野外化探布点上或将样品装在瓶内放入吸附丝以吸附烃成分,然后热解脱附后,经气相色谱仪或色谱-质谱或色谱-离子阱等手段测定其烃类组成的“吸附丝方法”(K-V技术),已在我单位和一些兄弟单位逐步建立,该法具有一定的优势,取得良好的效果。

因方法自身的原因,该法吸附容量很小,同时对烃类只能作选择吸收,容易造成丢失或部分丢失 $C_1 \sim C_3$ 烃类组份,使该法应用受到局限。如果将罐顶气富集法和吸附丝法配套使用,可以扬长避短互为补充,更有前景。

表1 某油田水样罐顶气与水溶烃含量(ppm)对比

成 分	01号样		02号样		03号样		04号样		08号样	
	罐顶气	水溶烃	罐顶气	水溶烃	罐顶气	水溶烃	罐顶气	水溶烃	罐顶气	水溶烃
甲烷	4374.41	18.79	50838.30	490.48	874.93	0.70	26567.01	32.22	241456.69	290.53
乙烷	771.97	3.34	3117.09	42.93	17.07	0.05	1138.89	2.44	3395.49	6.93
乙烯	22.82	0.30				0.05		0.03		
丙烷	948.61	3.51	118.85	2.17	20.14	0.02	140.09	0.32	4842.36	7.94
异丁烷	799.32	2.20	177.14	0.60	8.99	0.04	36.46	0.06	1229.43	1.23
正丁烷	997.43	4.61	39.27	0.30	77.32	0.48	124.99	0.05	435.40	0.59
2,2-二甲基丙烷									11.89	
2-甲基丁烷	3420.30	27.37	160.74		503.95	2.96	13.84		1569.57	1.60
正戊烷	1581.87	12.70	5.61		211.75	0.48	2.90		1461.75	0.94
2,2-二甲基丁烷					8.70	0.05	28.88		60.16	
2-甲基戊烷	2510.00		12.15		214.51		30.83		668.82	
3-甲基戊烷	524.29		6.96		8.72		14.61		61.29	
正己烷	178.35		15.32		2.27		3.38		324.57	
甲基环戊烷	777.31								51.80	
苯	25.15								22.68	
环己烷	753.09								57.41	
正庚烷	529.89								125.49	
甲基环己烷	570.96									

综上所述,痕迹量浓缩富装置的建立,为开辟新的化探项目,提供新的测试手段和更多更好更直接更精微的参数和新的油气信息。

参加该装置的研制有李贵友等,另外,程志纯同志曾审阅本稿,借此表示衷心感谢!

(收稿日期:1991年12月29日)

**AN ENRICHMENT TECHNIQUE OF FREE HYDROCARBONS
AND ITS APPLICATION IN
PETROLEUM GEOCHEMICAL EXPLORATION**

Wu Sihang Wei Meihua

(Petroleum Geochemical Exploration Centre, MGMR)

Abstract

Based on the principles of thermodynamics and dynamics, the authors designed and developed a new device for the concentration and enrichment of hydrocarbon gases. So that it can increase the concentration of free hydrocarbons in the air by several orders of magnitude, which certainly opens up the way to further the analysis of trace hydrocarbon in petroleum geochemical exploration. It can not only improve the analysis of trace hydrocarbon ($C_1 \sim C_7$) in air samples from the surface gas bearing beds and the soil above the oil/gas pools, but also be applied to analysing the tank-top gas and water-soluble gas as well as to petroleum chemical exploration in marine area.