

岩屑气的测定方法

蒋梅先 陈伟钧

(地质矿产部石油地质中心实验室)

在天然气勘探中,利用残存在岩屑中的气体组份和含量分布判别气源岩的类型及演化程度等,具有重要意义。对于岩屑气的测定,我们自行设计研制了岩屑搅拌粉碎脱气装置,并利用HP-5880气相色谱仪进行了岩屑气定性定量测定方法的研究。

一、脱气装置及测试仪器

1.岩屑脱气装置和工作原理

(1)脱气装置(图1)

装置外形尺寸为 $20 \times 20 \times 45$ 厘米³,其筒内体积为95毫升,微型马达的功率为90瓦,转速为3000—4000转/分。

(2)工作原理

装置的工作原理是在密封筒内利用搅拌叶轮在高速旋转下,使岩屑样品和介质(水)一起剧烈运动,并与刀片、筒壁和顶盖等产生强烈碰撞,从而使岩屑粉碎和脱出气体。由于剧烈搅拌运动,粉碎的岩样和脱出的气体同介质(水)充分混合(包括溶解于水中的部分),因此当停止搅拌时,应静止片刻,在惯性力的作用下,悬浊液中的气体从水中逐步逸出。为了让气体能够较多较快地从悬浊液中逸出并集中在筒体顶部空间,起始时筒内顶端空间应处于低真空状态。

2.测试仪器

HP-5880A气相色谱仪,配有能自动进行数据处理、绘图和打印的微处理机。色谱柱为 $3\text{米} \times 2\text{毫米}$ 的不锈钢管,管内的填料是50—80目的Porapak Q。

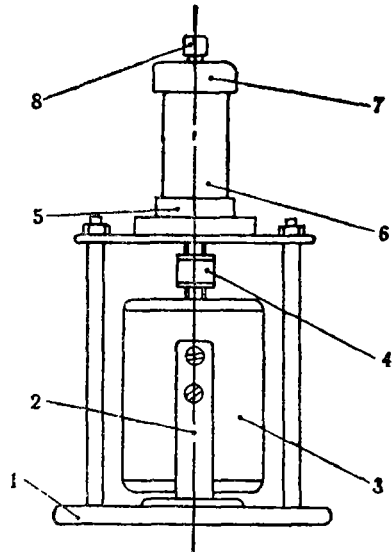


图1 脱气装置示意图

- 1.底座
- 2.电机固定架
- 3.调速微型电机
- 4.联轴器
- 5.筒体底座
- 6.脱气筒体
- 7.筒体螺母
- 8.抽气小螺母

二、脱气步骤和色谱分析

1. 脱气步骤

先把已称好的岩屑放入筒体内，倒入蒸馏水至筒口，盖上顶盖，旋紧筒体螺母使其密封，并在顶盖上部抽气口用注射器往筒体内继续注水至满，把抽气螺母旋上，再用注射器插入抽气螺母小口，从筒体内抽掉一定容积的水，使顶盖下部留有一定体积处于低真空状态的脱气平衡空间。然后打开电源，启动马达，搅拌若干分钟，最后静止平衡若干分钟，用微量进样器抽取气样，迅速注入气相色谱仪作色谱分析。

2. 色谱分析

载气为氮气，流量 23 毫升/分；燃烧气为氢气，流量 30 毫升/分；助燃气为空气，流量 460 毫升/分。柱子炉温初始值为 60℃，恒温 2 分钟，程序升温 8℃/分，终止温度为 210℃。检测器 FID 的温度为 220℃，进样口温度为 50℃。柱子顶先在通载气的情况下，逐段升温至 230℃ 后老化 48 小时。岩屑气各组份色谱图见图 2、岩屑气各组份的保留时间见表 1。

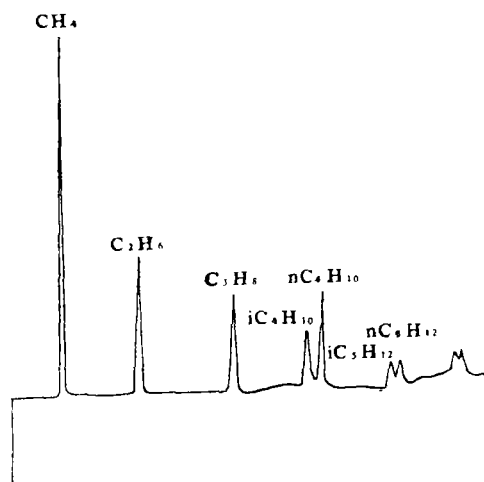


图 2 岩屑气色谱图（新疆钙质泥岩）

表 1 岩屑气各组份的保留时间表

样 品	组 份	实测保留时间(分)		差 值	相对误差 %
		最大值	最小值		
太原组灰	甲 烷	1.67	1.68	0.01	±0.30
黑色泥岩	乙 烷	4.24	4.25	0.01	±0.12
(陕西吴堡	丙 烷	8.97	8.98	0.01	±0.06
Zkq-1井	异丁烷	13.05	13.06	0.01	±0.04
井深 960 米)	正丁烷	13.96	13.99	0.03	±0.11

三、计算方法

岩屑气中烃类的定量测定，是在色谱条件相同的情况下，用标准气定性，以外标法定量，然后再按下式计算。

$$Y_n = \frac{A_n \cdot F_n \cdot V}{V_1 \cdot W}$$

式中： Y_n 为岩屑气中组份n的含量； A_n 为组份n的积分信号； F_n 为组份n的校正因子； V_1 为注射器抽气样注入色谱柱的体积； W 为岩屑重量； V 为脱气筒内顶部空间的体积（即岩屑气总体积）。

由于在注射器从筒体顶盖取样口慢慢抽取岩屑气的过程中，注射器和顶盖下部空间基本上处于同一压力下，气体密度基本相等，所以可以利用岩屑气的总体积 V 与取样体积 V_1 的比例来求出各个组份的含量。

四、条件试验及其结果

1. 样品用量的选择

对同一样品在同一条件下以不同样量分别作了试验，结果表明（表2），样品的用量不能少于5克，在5—20克之间对岩屑气的测定几乎无影响，但在一般情况下，样品重量在10克到15克之间较为适宜。

表2 样品用量的选择试验表

样 品	样品重量 (克)	各 组 份 含 量 (微 升 / 克)				
		甲 烷	乙 烷	丙 烷	异 丁 烷	加 丁 烷
山西组灰 黑色泥岩 (陕西吴堡 Zkq-1井 井深880米)	5	3.11	0.22	0.082	0.026	0.028
	10	3.44	0.21	0.070	0.022	0.021
	15	3.37	0.21	0.068	0.020	0.018
	20	3.45	0.22	0.072	0.022	0.019

2. 搅拌介质的选择

用普通自来水、饱和盐水及蒸馏水在相同条件下分别反复多次做了空白试验。结果发现普通自来水的杂质较丰富，其中甲烷的含量可达 6.0×10^{-3} 微升/克；饱和盐水中甲烷的含量也不少于 3.1×10^{-3} 微升/克；蒸馏水中甲烷的含量少于 2.6×10^{-4} 微升/克。因此选择蒸馏水作为搅拌介质较合适。

3. 搅拌时间的选择

将同一粒度为2—8毫米的灰黑色泥岩，重量均为15克的样品，以不同的时间搅拌，每个时间重复四次，搅拌后除了作气体分析之外又作了样品粉碎程度的分析（以通过80目筛网的颗粒所占的百分比表示）。从表3和图3可以看出，搅拌8分钟才能使岩屑较充分地碎掉并脱附出气体来。

4. 顶端空间状态的选择

在相同条件下，选择了顶端空间为常压（即大气压）和低真空二种状态进行比较。

从表4中可以看出，低真空状态下的脱气效果几乎是常压状态下的二倍，因此选择了低真空状态。

表 3 不同搅拌时间的试验结果表

样品	时间 (分)	粉碎效果 (80目以上) %	各组份含量 (微升/克)					总 烃 (微升/克)	总 烃 标准偏差 (四次测定)	总 烃 相对标准 偏差 %
			甲 烷	乙 烷	丙 烷	异 丁 烷	正 丁 烷			
样品与表2同	2	83.6	1.92	0.099	2.77×10^{-2}	7.83×10^{-3}	4.79×10^{-3}	2.06	0.034	1.65
	4	92.7	3.00	0.17	5.13×10^{-2}	1.45×10^{-2}	8.98×10^{-3}	3.24	0.044	1.36
	6	94.8	3.42	0.20	5.69×10^{-2}	1.84×10^{-2}	1.16×10^{-2}	3.70	0.055	1.49
	8	97.9	3.39	0.20	6.19×10^{-2}	2.10×10^{-2}	1.30×10^{-2}	3.69	0.045	1.21
	10	98.2	3.39	0.20	5.92×10^{-2}	2.21×10^{-2}	1.25×10^{-2}	3.68	0.046	1.25

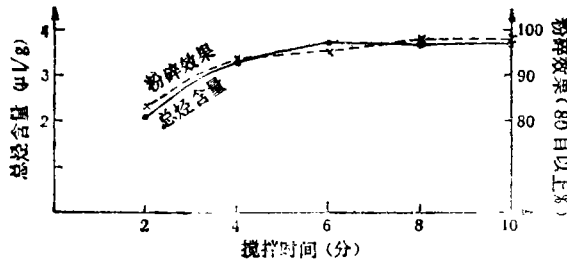


图 3 不同搅拌时间脱气效率示意图

5. 顶端空间体积的选择

取上述同一灰黑色泥岩，在搅拌时间和岩样重量相同的条件下对顶端空间的体积作了选择试验。

从试验结果可以看出(表5)，体积在4.85—9毫升之间的变化对岩屑的脱气影响很小。必须指出空间体积不能太小，若小于3毫升，则抽取气样时悬浊液容易随气样进入

微量注射器，造成注射器严重堵塞。其次，若体积过小，从悬浊液中逸出扩散的气体易达到饱和状态而阻止悬浊液中的气体继续逸出扩散，影响定量测定。若体积太大，则气体浓度相对稀释，会影响抽样的精度。所以一般以选择5—9毫升为搅拌时的脱气顶端空间体积为宜。

表 4 脱气空间状态的选择试验表

样 品	空间状态	各组份含量 (微升/克)				
		甲 烷	乙 烷	丙 烷	异 丁 烷	正 丁 烷
山西组灰黑色泥岩) 陕西吴堡 Zkq-1 井井深 870 米)	低 真 空	3.10	0.31	0.16	0.20	0.18
	常 压	1.65	0.15	0.072	0.084	0.079

表 5 顶端空间体积试验表

样 品	体 积 (毫升)	各组份含量 (微升/克)					
		甲 烷	乙 烷	丙 烷	异 丁 烷	正 丁 烷	总 烃
样品与表1同	4.85	4.00	0.26	2.23×10^{-2}	3.31×10^{-3}	1.81×10^{-3}	4.29
	5.50	3.96	0.25	2.38×10^{-2}	3.53×10^{-3}	2.24×10^{-3}	4.24
	7.00	3.85	0.25	2.50×10^{-2}	3.90×10^{-3}	2.60×10^{-3}	4.12
	9.00	3.75	0.26	2.60×10^{-2}	4.20×10^{-3}	2.30×10^{-3}	4.05

6. 气体平衡时间的选择

取上述同一样品相同条件进行试验，停止搅拌后以不同的静止时间(即平衡时间)抽取气样分析。从表6结果可以看出，停止搅拌后静止5分钟作为气体逸出扩散的平衡时间比较合适。

表 6 脱气平衡时间试验表

样 品	平衡时间 (分)	各 组 份 含 量 (微升/克)				
		甲 烷	乙 烷	丙 烷	异 丁 烷	正 丁 烷
样品与表4相同	1	2.02	0.17	0.098	0.019	0.093
	2	2.30	0.23	0.12	0.14	0.15
	5	3.10	0.31	0.16	0.20	0.18
	10	2.22	0.20	0.10	0.11	0.09
	20	2.21	0.20	0.10	0.11	0.10

五、结 论

经过上述六方面的条件试验，确定最佳的实验条件如下：

1. 岩屑粒度为2—8毫米；
2. 岩屑重量为10—15克；
3. 搅拌介质为蒸馏水；
4. 搅拌时间为8分钟；
5. 筒内脱气扩散平衡体积为5—9毫升；
6. 脱气扩散平衡时间为5分钟。

鉴于在悬浊液中仍有少量处于溶解状态的岩屑气未能测出，以及岩石固结程度和吸附性能的影响，因此本方法仅是一种半定量的方法。

(收稿日期：1985年10月29日)

CUTTING-GAS ANALYSIS

Jiang Meixian Chen Weijun

(Central Laboratory of Petroleum Geology,

Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

For analysing cutting-gas, the authors designed and set up a degassing apparatus that agitates and crushes cuttings. It is used together with HP-5880 GC for qualitative and quantitative determinations of cutting-gas.

Through experiments under various conditions, the performance of the apparatus has been proved to be good for rock sample crushing and degassing. The method employed is reliable and the data obtained are comparable to each other. During experiments, optimum operation conditions were selected and determined: (1) grain size of rock sample: 2-8mm; (2) the amount of rock sample: 10-15g; (3) agitating medium: distilled water; (4) agitating time: 8 minutes; (5) top volume of degassing cylinder: 5-9ml; (6) balance time for diffusion: 5 minutes.