

基于页岩气返排液中甲烷浓度及排放速率的 红外光谱反演研究

成潇潇^{1,2}, 刘建国¹, 徐亮^{1*}, 徐寒杨¹, 金岭¹, 薛明³

1. 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026
3. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206

摘要 随着页岩气的开发,传统的手持式甲烷测量仪无法继续应对复杂的开采工况。针对页岩气开发过程中温室气体甲烷的浓度及排放速率难以实时在线监测的问题,利用自主设计并搭建的开放光程傅里叶变换红外光谱(FTIR)测量系统,对页岩气开采过程中各种工况下返排液进行实时在线测量。其中 FTIR 分辨率为 1 cm^{-1} ,光程为 50 m ,红外光源通过返排液正上方被光谱仪接收。对测量所得的红外光谱进行多次平均,提高光谱质量并进行反演计算。从 HITRAN 数据库中提取甲烷特征吸收截面,考虑环境与仪器等影响,对测量温度进行修正,选取合适的吸收波段,与水汽的吸收截面进行吸收峰叠加,合成标准光谱。使用最小二乘法对实测光谱与标准光谱进行拟合,从而反演出甲烷浓度。并根据返排液排放速率,结合光路通过返排池的距离及红外光谱反演浓度,对页岩气开采过程中甲烷排放速率进行计算。结果表明:不同开采工况下,光谱反演浓度呈明显起伏变化。更换三项分离器时,甲烷浓度有明显上升;在点燃火炬时,甲烷浓度持续低值;其红外光谱反演浓度符合页岩气开采过程中甲烷排放情况。改变测量光谱平均次数,对返排液甲烷进行单位小时和连续 80 小时测量并分析。在单位小时内,甲烷浓度在 $100\sim 800\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内呈现明显起伏变化;甲烷的排放速率在 $50\sim 300\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 内波动。对返排液进行 80 小时连续测量,甲烷浓度最大值为 $936.4\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$,其最大排放速率达到 $535.1\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$;最低值为 $36.82\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 最小排放速率为 $18.63\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。反演数据结果说明:在页岩气开发过程中,其返排液为一个无组织甲烷排放源,且排放速率在短时间内变化十分明显。红外光谱反演浓度和传统手持式甲烷测量仪测量结果具有较好一致性,相关系数为 0.743 6。相对于传统手持式甲烷测量仪器,红外光谱反演法具有响应速度更快,非接触远距离,实时在线测量等优势。

关键词 页岩气; 甲烷; 红外反演; 浓度; 排放速率

中图分类号: TE991 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3717-05

引言

页岩气是一种以游离态或吸附态存在的天然气,主要分布在盆地内厚度大、分布较广的页岩地层中。全球页岩气储量估计超过 200 万亿 m^3 。随着石油和常规天然气的耗尽,对页岩气的开采显得更加迫切,且相对于煤炭而言,在燃烧的时候可以减少温室气体(GHG)的产生。而我国作为页岩气

存储大国,通过对四川盆地勘测,其单井页岩气日产量能够达到 $10\ 000\ \text{m}^3$ 以上^[1]。页岩气的开采主要采用水力压裂的方式,其返排液带出的甲烷一部分是气液分离后随返排液带出的游离气,还有一部分是在高压高温状态下溶解的甲烷气体^[2-3],使得返排液成为页岩气开发中主要的甲烷排放源。同时,甲烷温室效应是二氧化碳的 28 倍以上,且甲烷在大气

收稿日期: 2020-11-03, **修订日期:** 2021-03-20

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDY-SSW-DQC016),国家自然科学基金专项项目(41941011),国家重点研发计划项目(2016YFC0201002, 2016YFC0803001-08),安徽省重点研究和开发计划项目(1804d08020300),科技部国家油气重大专项项目(2016ZX05040-004)资助

作者简介: 成潇潇, 1993 年生, 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: xxch@aiofm.ac.cn

* 通讯作者 e-mail: xuliang@aiofm.ac.cn

中生命周期较短,这意味着甲烷对气候有更大影响^[4-5]。因此,对页岩气开采过程中甲烷排放进行实时在线监测显得尤为重要。

目前,我国对甲烷排放量的监测方式主要采用排放因子计算法,是在参考《IPCC 国家温室气体清单指南》所提供的计算方法和基本参数的基础上,以地区的实际情况进行修正或确认,从而对甲烷排放量进行计算的方法。这种方法在实际操作的过程中,容易受短时间内产量变化以及经验影响,从而导致结果误差较大。同时,排放因子计算法无法对每一天、每小时的排放通量进行实时在线计算,具有很大局限性。而对于甲烷浓度的监测方式主要采用手持式的甲烷探测器,或者使用飞行器在排放源周围进行连续几小时飞行测量,受天气环境影响较大^[6-7]。由于这些方法之间的数据采集在时空上不匹配,导致对瞬间排放值计算上出现较大误差^[8]。而 FTIR 已正式成为美国环保署(EPA)推荐的大气污染监测标准方法(TO-16),其具有测量速度快、精度高、分辨率高、测定波段宽、无需采样及预处理,能够进行在线自动测量等优点^[9-10]。能够根据甲烷的红外吸收峰,通过红外光谱反演,计算出甲烷气体浓度^[11]。本文研究了一种针对页岩气返排液甲烷浓度的测量方法,通过对测量的红外光谱进行浓度反演,对甲烷浓度以及排放速率进行计算。实现对返排液中甲烷浓度及排放速率的实时在线测量。

1 方法与原理

根据 Beer-Lambert 定律,红外光对待测气体吸收遵循式(1)^[12]

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\sigma NL} \quad (1)$$

式(1)中, $I_0(\nu)$ 为气体吸收前的光强, $I(\nu)$ 为气体吸收后的光强, σ 为分子的吸收截面($\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$), N 为被测物质的浓度($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$), L 为光程长。令

$$\tau = e^{-\sigma NL} \quad (2)$$

则式(1)简化为

$$I(\nu) = I_0(\nu)\tau \quad (3)$$

其中, τ 称为探测光通过气体层总的透过率。

根据吸收定理,污染气体的浓度和吸收光程长度对测量结果的贡献具有等价性。根据该定理,通过长光程测量,可以实验对重点污染源排放甲烷的浓度测量。

从 HITRAN 数据库中提取出吸收截面,考虑包括环境(压力、温度、路径长度)和仪器(分辨率、线形、波数漂移)的影响,合成标准光谱^[13]。

不同分子在同一个波数的吸收峰会产生吸收峰叠加效应。对于分子 i 的每个吸收峰 k 在波数 ν 处的吸收峰深度 τ , 如式(4)

$$\tau_i^k(\nu) = \sigma_i^k(\nu)a_i \quad (4)$$

式(4)中, σ_i^k 是在波数 ν 吸收系数或截面, a_i 是吸收总浓度,等于光程乘以浓度。

吸收系数由光谱线型与光谱线强度进行卷积计算得到。通常光谱线型使用 Voigt 线型, Voigt 线型为高斯线型和洛伦兹线型的卷积,分子的不规则运动导致多普勒线型变

化^[14],其高斯线型如式(5)和式(6)

$$f_G(\nu) = \frac{1}{\alpha_G \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\alpha_G^2}\right) \quad (5)$$

$$\alpha_G = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (6)$$

其中 α_G 为高斯半高宽,其中 m 为物质的量,而洛伦兹线型不仅与温度有关,更受压力影响,其关系如式(7)

$$f_L(\nu) = \frac{\alpha_L/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2} \quad (7)$$

式(7)中, α_L 是洛伦兹半高宽,并且与压强成正比关系。

结合上述公式,可以计算某一波数下吸收系数为

$$\sigma_i^k(\nu) = S_i^k \otimes [f_G(\nu)]_i^k \otimes [f_L(\nu)]_i^k \quad (8)$$

由于 HITRAN 列出的是理想温度 296 K 下的各成分吸收峰,需要对温度进行修正计算。

$$S(T) = S(296) \frac{Q(296)}{Q(T)} \frac{\exp\left(-\frac{c_2 E_0}{T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{c_2 \nu_0}{T}\right)\right)}{\exp\left(-\frac{c_2 E_0}{296}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{c_2 \nu_0}{296}\right)\right)} \quad (9)$$

通过实测光谱与标准光谱的比较,使用最小二乘方法对实测光谱与计算的标准光谱进行拟合^[15],得到的最优解即为测量浓度。

在页岩气开采过程中,甲烷主要泄露源来自返排液,返排液带出的甲烷一部分是气液分离后随返排液带出的游离气,还有一部分是在高压高温状态下溶解的甲烷气体。因此,返排液流速与甲烷排放速率成明显正比关系。其排放通量 Q 为

$$Q = \mu \int_S c_i ds \quad (10)$$

式(10)中, s 为排放面源大小, μ 为流速, c_i 为每点浓度。

由于排放源为稳定的面源,且 FTIR 测量的为平均线浓度,对公式进行转化。

$$Q = \frac{\mu S c l}{L} \quad (11)$$

式(11)中, c 为 FTIR 测量浓度, l 为 FTIR 光程, S 为返排池面积, L 为光路跨越面源的长度。

2 实验部分

2.1 装置

实验装置如图 1 所示,主要由动态准直红外干涉仪、光学接收望远镜、发射望远镜、红外光源、数据采集分析系统软件等组成。并依据高分辨率中红外气体成分标准光谱数据库,建立符合研发设备测量参数(光谱分辨率、视角角、切趾函数)并可以适用于仪器的红外光谱数据库,用于定量分析。

实验场地选在四川威远某页岩气井,结合威远页岩气井的现场情况,其主要的污染排放源为返排液,现场情况与实验设备摆放如图 2 所示。

2.2 数据处理

在 HIRTRAN 数据库中,选取甲烷的特征吸收光谱,如图 3(a)所示。由图可知,甲烷在 1 200~1 350 和 2 920~3 140 cm^{-1} ,有明显的吸收峰。选取实测光谱如图 3(b)所示,考虑

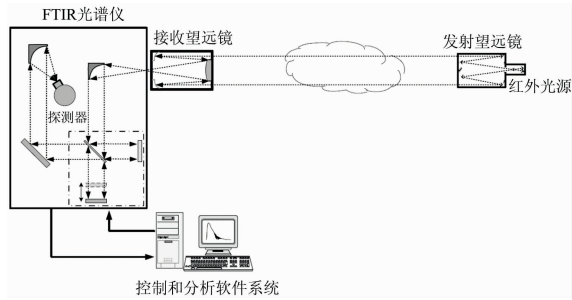


图 1 FTIR 监测系统光路示意图

Fig. 1 Optical path diagram of FTIR monitoring system



图 2 实验测量系统

Fig. 2 Experimental measuring system

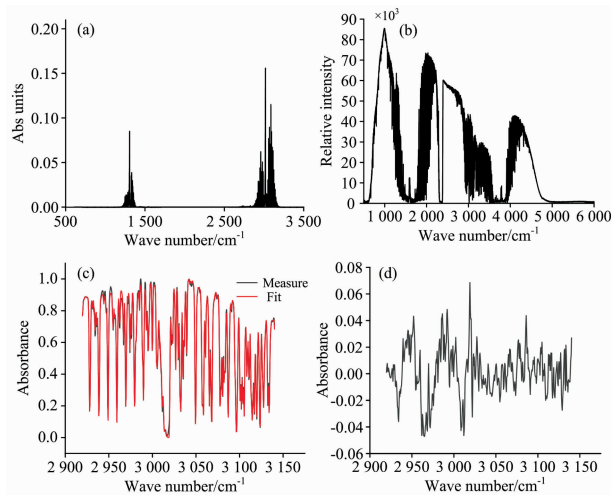


图 3 红外光谱反演过程

- (a): 甲烷的特征吸收光谱; (b): 实测光谱;
- (c): 拟合谱与实测谱; (d): 残差光谱

Fig. 3 Infrared spectral inversion process

- (a): Characteristic absorption spectra of methane;
- (b): Measured spectrum;
- (c): Fit spectrum and original spectrum;
- (d): Residual spectrum

空气中的水汽干扰, 结合甲烷的吸收峰, 选取 $2920 \sim 3140 \text{ cm}^{-1}$ 为计算波段。同时还将水汽视为待测组分进行拟合,

如图 3(c)。通过拟合得知甲烷浓度为 $150.55 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水汽为 2.86%。图 3(d) 为残差光谱, 其值较小并呈噪声特征。

3 结果与讨论

系统对页岩气的观测从 2020 年 9 月 5 日到 9 月 9 日。在实验过程中, 出现火炬点燃、甲烷排放、三项分离器更换等工况。其时间段分别为: 6 日 14:00—21:00, 9 日 11:30—12:30, 9 日 12:30—22:00。

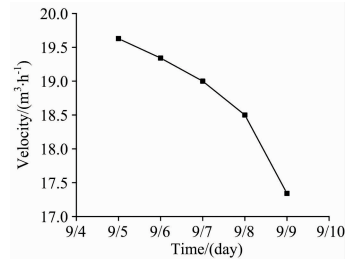


图 4 污水排放实时图

Fig. 4 Sewage discharge real-time map

同时, 对污水排放速率进行测量, 如图 4 所示。将污水排放速度代入式(11)中, 分别选取 9 月 8 日 12 点至 13 点一小时数据, 进行小时内数据分析, 并反演甲烷浓度及排放速率, 如图 5 所示。同时取 9 月 5 日数据, 以小时为单位进行平均分析并反演甲烷浓度及排放速率。实验结果如图 6 所示。

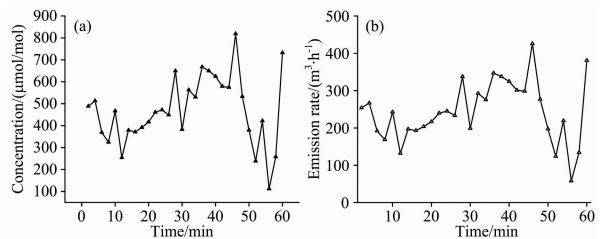


图 5 单位小时内甲烷的变化

- (a): 浓度; (b): 排放速率图

Fig. 5 Methane measurement during an hour

- (a): Concentration; (b): Emission rate

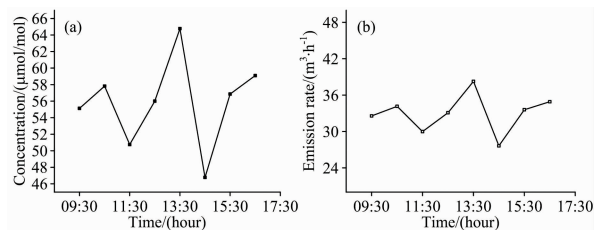


图 6 日间甲烷的变化

- (a): 浓度; (b): 排放速率图

Fig. 6 Methane measurement in the day

- (a): Concentration; (b): Emission rate

实验结果表明,在单位小时内,甲烷浓度在 $100 \sim 800 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内波动,其变化趋势连续且明显。甲烷的排放速率在 $50 \sim 300 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 内波动。数据表明,该页岩气污染气体排放源是一个无组织排放源,短时间内甲烷浓度以及排放速率波动明显。9月5日,甲烷浓度总体较稳定且排放速率较低,浓度在 $46 \sim 65 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 波动。甲烷的排放速率在 $50 \sim 300 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 内波动。

从9月6日下午14:30开始,连续80 h对返排液进行甲烷监测,以小时为单位,对数据进行平均分析并反演甲烷浓度与排放速率。结果如图7所示。

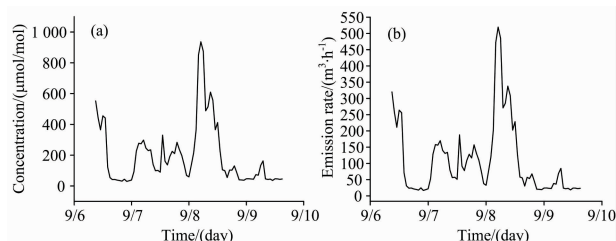


图7 连续80 h监测甲烷

(a): 甲烷浓度; (b): 甲烷排放速率图

Fig. 7 Methane observed continually for 80 hours

(a): Concentration; (b): Emission rate

实验结果表明,在连续80 h内,甲烷浓度在 $30 \sim 950 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内波动,甲烷的排放速率在 $20 \sim 540 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 内波动。总体上夜间甲烷排放浓度较白天少。9月9日系统监测浓度有明显上升,这是因为更换三项分离器时,产生甲烷气体排放,导致浓度升高。在9月6日系统监测浓度明显下降,由于火炬点燃,排出的甲烷气体进行燃烧。导致浓度下降,系统监测结果符合该页岩气井的施工排放情况。同时在9月8日,甲烷排放浓度急剧升高。最大值达到 $936.4 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$,其最大排放速率达到 $535.1 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。可能出现天然气泄漏等情况,值得关注。

在返排池上方使用手持式设备进行甲烷测量,与FTIR反演浓度结果进行对比,如图8所示,其中横坐标为FTIR测量值,纵坐标为手持式测量值。

从对比结果上看,FTIR与手持式测量结果的相关性较好,相关系数为0.7436。主要误差体现在:(1)测量方式的不同。FTIR测量为返排液上方甲烷线浓度,而手持式为抽

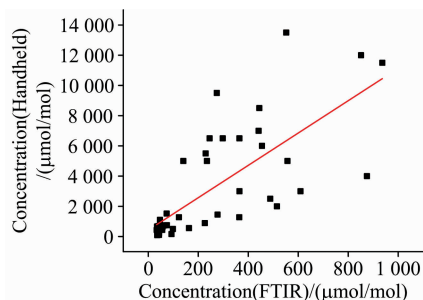


图8 FTIR与手持式测得的浓度对比

Fig. 8 Correlation of concentrations obtained by using FTIR and handheld instrument

取式,针对返排液的某点测量浓度。(2)计算方式不同,FTIR扫描速度快,为多次测量结果的平均值,而手持式为单次测量,为某一时刻测量值,受排放源短时间内无组织排放影响较大。相对于手持式仪器,FTIR红外光谱测量方法在实时准确测量的同时,还能进一步避免天气影响和人力投入。

4 结论

针对页岩气开发过程中温室气体甲烷的排放浓度以及速率难以实时在线监测的问题,利用自主设计并搭建的开放光程FTIR系统,对四川威远某页岩气返排液进行连续监测。通过反演算法并结合返排液排放速率,分析页岩气返排液中甲烷浓度及排放速率。实验结果表明,无人值守情况下,系统能够连续80 h稳定正常运行,在减轻人力负担的同时,提高了安全性。在该监测时间内,甲烷浓度最大值为 $936.4 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$,其最大排放速率达到 $535.1 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。甲烷浓度最低值为 $36.82 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$,其最小排放速率为 $18.63 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。同时与点采样测量的结果对比,具有较好的一致性,相关系数达到0.7436。实验结果表明该系统具有精度高,响应时间短,能够应对复杂现场环境等优势,同时能够满足现场施工条件的改变和天然气泄漏监控等要求。对甲烷浓度进行监控的同时,结合具体现场条件与返排液排放速率,对甲烷排放速率进行计算。为后期页岩气的甲烷泄漏与监控提供了可靠的测量方法与数据支撑。

References

- [1] Zou C, Dong D, Wang S, et al. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641.
- [2] Russell S J, Vines C D, Bohrer G, et al. Atmospheric Environment, 2020, 228: 117452.
- [3] Cathles L M, Brown L, Tam M, et al. Climatic Change, 2012, 113: 525.
- [4] Allen D T, Torres V M, Thomas J, et al. Proc Natl Acad Sci U S A, 2013, 110: 17768.
- [5] Mallapragada D S, Reyes-Bastida E, Roberto F, et al. Journal of Cleaner Production, 2018, 205: 672.
- [6] Caulton D R, Shepson P B, Santoro R L, et al. Proc Natl Acad Sci U S A, 2014, 111: 6237.
- [7] Mitchell A L, Tkacik D S, Roscioli J R, et al. Environ Sci Technol, 2015, 49: 3219.
- [8] Vaughn T L, Bell C S, Pickering C K, et al. Proc Natl Acad Sci U S A, 2018, 115: 11712.
- [9] HU Rong, LIU Wen-qing, XU Liang, et al(胡荣,刘文清,徐亮,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(4): 3535.

- [10] Hashemi S H, Kaykhaii M, Mirmoghaddam M, et al. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2020, 1753164.
- [11] Schaefer K, Haus R, Heland J. *Proc SPIE*, 1995, 2506: 45.
- [12] Griffiths P R, De Haseth J A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2007.
- [13] David W T Griffith. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50: 59.
- [14] Hill C, Gordon I E, Kochanov R V, et al. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016, 177: 4.
- [15] Lisak D, Cygan A, Bermejo D, et al. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015, 164: 221.

IR Spectral Inversion of Methane Concentration and Emission Rate in Shale Gas Backflow

CHENG Xiao-xiao^{1, 2}, LIU Jian-guo¹, XU Liang^{1*}, XU Han-yang¹, JIN Ling¹, XUE Ming³

1. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. University of Science and Technology of China, Heifei 230026, China
3. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing 102206, China

Abstract With the development of shale gas, the traditional handheld methane meter cannot cope with the complex shale gas production conditions due to the need for manual contact sampling. In view of the difficulty of real-time online monitoring of the emission concentration and rate of greenhouse gas methane in the process of shale gas development, we use the self-designed and built open Fourier transform infrared (FTIR) measurement system to measure the backflow liquid under various working conditions in the process of shale gas production. The FTIR resolution is 1 cm^{-1} and the optical path is 50 m. The light source passes directly above the backflow liquid and is received by the spectrometer. The measured infrared spectra are averaged several times, the hyperspectral mass is maintained, and the inverse calculation is carried out. The absorption cross-section calculated from the HITRAN database, considering the influence of environment and instruments, the measured temperature was modified, the appropriate methane absorption band was selected, and the absorption peak was superimposed with the absorption cross-section of water vapor to synthesize the standard spectrum. The methane concentration was calculated by fitting the measured spectrum with the standard spectrum using the least square method. The methane emission rate during shale gas exploitation was calculated according to the emission rate of the backflow fluid and combining the distance of the light path through the backflow pool and the infrared spectrum inversion concentration. The results show that spectral inversion concentration fluctuates obviously under different mining conditions. When the three separators were replaced, the methane concentration increased obviously. When the torch was lit, the methane concentration continued to be low, and the results of infrared spectrum inversion concentration were consistent with the methane emission in shale gas development and construction. The spectrum was averaged several times to improve the spectral quality, and methane in the backflow liquid was measured in a unit hour and continuous 80 hours. Within the unit hour, the methane concentration fluctuated within the range of $100\sim 800\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the variation trend was continuous and obvious. The emission rate of methane fluctuated between 50 and $300\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. After 80 hour' continuous measurement of the backflow fluid, the maximum methane concentration was $936.4\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the maximum emission rate reached $535.1\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. The lowest value was $36.82\ \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, and its minimum emission rate was $18.63\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. The result of inversion data shows that the backflow fluid is an irregular methane emission source in the development process of shale gas, and the change is very obvious in a short time. At the same time, the infrared spectrum inversion concentration was compared with the results of the traditional handheld methane measurement instrument, and the correlation coefficient was 0.743 6. Compared with the traditional handheld methane measurement instrument, the infrared spectral inversion method has the advantages of faster response, non-contact distance, real-time online measurement, etc.

Keywords Shale gas; CH_4 ; Spectral inversion; Concentration; Emission rate

* Corresponding author

(Received Nov. 3, 2020; accepted Mar. 20, 2021)