

应用于油田伴生气 H₂S 气体检测实验研究

李国林,袁子琪,季文海

(中国石油大学(华东)信息与控制工程学院,山东 青岛 266580)

摘要: 为了准确检测油田伴生气中微量 H₂S 气体的含量,设计一种模拟油田伴生气中微量杂质气体 H₂S 的在线实时分析系统,能够为油田伴生气回收利用工艺的改进和制定提供依据。该系统基于可调谐激光吸收光谱技术和波长调制技术,利用可调谐的分布反馈式激光器、锁相放大器,结合改进新型 Herriot 气室、InGaAs 探测器,实现了模拟油田伴生气中微量气体 H₂S 的实时在线监测。为消除背景气体 CH₄ 以及其他杂质气体的干扰,开展 RBF 和经典 BP 神经网络的对比实验。通过模拟混合气站配备多种不同浓度的 H₂S 标准气体测试系统,实验结果表明,在强大背景气体的干扰下,该系统可达到的 H₂S 检测下限为 1.2 ppm;在抗干扰方面,与经典 BP 神经网络相比,RBF 神经网络具有很强的优势,其预测误差小于 10⁻¹⁰。另外,该系统还具有较高的检测精度和强鲁棒性,在油田伴生气中微量气体的检测领域具有很强的适用价值。

关键词: 油田伴生气; 可调谐激光二极管光谱技术; 径向神经网络; 背景气体干扰; 实时监测
中图分类号: TP394.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.0813005

Experimental research on the detection of H₂S gas in oil field associated gas

Li Guolin, Yuan Ziqi, Ji Wenhai

(College of Information and Control Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: In order to accurately detect the content of H₂S trace gas in oil field, an on-line, real-time monitoring and analysis system for trace impurity gases, such as hydrogen sulfide (H₂S) in oil field associated gas was designed, which can provide basis for the improvement and formulation of associated gas recovery and utilization technology in oil fields. The system was based on Tunable Laser Diode Spectroscopy (TDLAS) and Wavelength Modulation (WMS), using a tunable distributed feedback laser (DFB), lock-in amplifier, combined with a new Herriot chamber, InGaAs detector, to achieve the simultaneous on-line monitoring of H₂S trace gases in oil field associated gas. To eliminate interference of background gases CH₄ and other impurities in the gas, comparative experiments of RBF and BP neural network were carried out. A variety of H₂S standard gas test systems with different concentrations were provided in the analog gas mixing station. The experimental results show that the interference of strong

收稿日期:2019-03-05; 修订日期:2019-04-15

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2017LF023);中国石油大学自主创新基金(15CX02121A);青岛市科技惠民专项(17-3-3-89-nsh)

作者简介:李国林(1987-),男,讲师,博士,主要从事激光光谱技术的气体检测在化工过程分析和安全检测方面的研究。

Email: liguolin@upc.edu.cn

导师简介:季文海(1975-),男,副教授,博士,主要从事光谱分析技术方面的研究。Email:gas_upc@foxmail.com

background gas, the detection limit for H_2S is 1.2 ppm, in terms of interference, compared with the classical BP neural network, RBF neural network has a strong advantage, the prediction error is less than 10^{-10} , the system had high detection accuracy and robustness, and strong application value in the field of oil gas detection.

Key words: oil associated gas; TDLAS; RBF; background gas interference; real-time monitoring

0 引言

油田伴生气回收处理后生成的天然气中会含有微量的硫化氢等酸性气体,这些气体若是不能有效清除会造成天然气运输管道的腐蚀,并对天然气的利用、加工带来危险。因此油田产出的伴生气大都会被放空烧掉,不仅造成能源浪费,并且污染大气环境。随着国家对环保的重视,油田伴生气的有效利用已越来越受到重视。所以,为了充分利用和加工处理油田伴生气,准确实时监测伴生气中微量杂质气体的含量具有重要的现实意义^[1-4]。

目前应用于石油化工领域的气体检测多采用手持式或固定式的直接接触型气敏传感器。该类气体分析仪由于通用性比较差,可靠性、灵敏度较低等缺点,所以在油田伴生气的强大背景气体干扰下,难以实现微量气体的检测。国内外目前还没有成型的激光检测气体设备应用于油田伴生气的回收中。但多气体检测国外起步较早,早在 1978 年 J.Cihelka 等人用半导体激光器作为可调谐的辐射源,实现了汽车尾气中 CH_4 、 N_2O 和 C_2H_6 气体的浓度检测;2000 年, Nibker 等人采用光声技术实现了物质燃烧后排放的 CH_4 、 CO 气体的浓度测量。国内 1995 年,大连理工大学于清旭采用了双能级跃迁 CO 激光器,利用光学谐振腔实现了 NO_2 和 CH_4 气体的浓度测量;中北大学谭秋林等人研制的多气体检测仪的气室结构属于单红外光源多探测器结构,实现了 CO 、 CO_2 、 CH_4 气体的浓度测量^[5-9]。但这些方法多应用在背景气体成分干扰很弱的情况下,因此不适用于油田伴生气(背景气体甲烷浓度很高)中的微量气体的检测。

油田伴生气中 H_2S 的浓度范围每个国家和地区各有不同,例如以我国为列,如大港油田硫化氢含量 1.4%,内蒙长庆气田 1.5%,但总体不会超过 2%。根据我国天然气标准的规定,其 H_2S 的含量不能超

过 6 mg/m^3 ,所以测量精度要求是 6 mg/m^3 以下, H_2S 警报激活临界浓度,否则危及人身安全。由于 TDLAS 技术具有精度高、分辨率高、响应速度快、抗干扰性强等特点,所以将 TDLAS 术应用于油田伴生气的 H_2S 的检测,不仅满足了油气现场复杂检测环境的要求,而且克服了传统检测方法检测时无法剔除背景干扰的问题^[10-12]。

综合考虑系统的测量精度、测量下限、稳定性及成本等因素,采用 TDLAS 和 WMS 技术,利用 DFB 激光器作为光源,结合新型 Herriot 气室,设计应用于模拟油田伴生气环境中 H_2S 气体含量的在线测量系统。并且,为探究 CH_4 以及其他杂质气体对 H_2S 测量精度的干扰,开展 RBF 和 BP 神经网络算法的研究,以此有效提高 H_2S 检测精度。

1 检测原理

与传统光学技术,TDLAS 技术采用的光源是可调谐半导体激光器。它的线宽远远小于普通激光器,以文中使用的分布反馈式半导体激光器(DFB 激光器)为例,其线宽小于 10 MHz。因为油田伴生气含有烷烃类气体以及其它杂质气体,在红外区域含有丰富的光谱特征。痕量检测时,使用非常窄线宽的激光器,可以有效地去除背景气体的干扰。

基于 DFB 激光器的温度和电流调谐特性,采用了锯齿波叠加正弦波来驱动激光器,其中锯齿波可实现对待测气体浓度波长的慢扫,正弦波可对 H_2S 气体波长进行调制,与此同时,激光器的出射光强和频率也受到了调制,公式如下:

$$I_0'(\varphi, t) = I_0(\varphi, t)[1 + n \sin \theta t] \quad (1)$$

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi_f \sin \theta t \quad (2)$$

式中: $I_0'(\varphi, t)$ 为激光器调制后的光强; $I_0(\varphi, t)$ 为激光器未调制的光强; n 为光强调制系数; φ 为光强调制后的中心频率; φ_0 为光强未经调制的中心频率; φ_f 为

频率调制幅度; θ 为调制角频率。当激光器的输出光通过待测气体时,其强度将变为:

$$I(\varphi, t) = I_0(\varphi, t) \exp(-\alpha(\varphi)LC) \quad (3)$$

式中: L 为气室长度; C 为被测气体的浓度。将公式(1)和(2)代入公式(3),同时当满足 $-\alpha(\varphi)LC \ll 1$ 和 $n \ll 1$ 时,可做如下近似:

$$I(\varphi, t) = I_0(\varphi, t) [1 + n \sin \theta t] \exp[-\alpha(\varphi_0 + \varphi \sin \theta t)LC] \approx I_0(\varphi, t) [1 + n \sin \theta t] - \alpha(\varphi_0 + \varphi \sin \theta t)LC \quad (4)$$

对气体吸收线型采用 Lorentz 线型做近似,即

$$\varepsilon(\varphi) = \frac{\varepsilon_0}{1 + \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{\Delta\varphi}\right)^2} \quad (5)$$

式中: φ_c 为吸收峰的中心频率; ε_0 为吸收峰处的吸收系数; $\Delta\varphi$ 为吸收线半宽度。精确控制激光器的工作温度,即可将光源输出的中心频率锁定在气体吸收峰(即 $\varphi_0 = \varphi_c$)。此时,将公式(5)代入公式(4)中,得到:

$$I_0(\varphi, t) = I_0(\varphi, t) \left[1 + n \sin \theta t - \frac{LC\varepsilon_0}{1 + \sigma^2 \sin^2 \theta t} \right] \quad (6)$$

式中: $\sigma = \varphi / \Delta\varphi$ 。将公式(6)展开成傅里叶级数,其一次谐波(f)和二次谐波($2f$)的系数如下:

$$I_1 = nI_0, I_2 = -\tau\varepsilon_0LCI_0 \quad (7)$$

式中: $\tau = \frac{2[2 + \sigma^2 - 2(1 + \sigma^2)^{0.5}]}{(\sigma^2(1 + \sigma^2)^{0.5})}$ 其大小与 σ 有关, $\frac{d\tau}{d\sigma} = 0$

时,二次谐波幅度达到最大值,波长调制光谱技术实际的运用中,通过改变注入半导体激光器电流,不仅可以实现激光器谱线扫描和调制,而且将引起激光器输出光功率的变化,也就是说在波长调制技术中伴随着强度调制,可以有效地降低检测中的低频噪声($1/f$ 噪声)。一般情况下,波长调制光谱技术与谐波检测技术相结合,利用锁相放大技术对表征气体浓度信息的谐波信号进行提取,极大的提高了系统的信噪比。

2 实验检测系统

2.1 实验平台

油田伴生的主要组分是甲烷、乙烷和二氧化碳,应用于油田伴生的 H_2S 检测系统易受油田伴生气中其它背景气体的干扰,所以绘制这几种气体在 1578 nm 附近的吸收谱线,如图 1 所示。

从图 1 可以看出,乙烷在 1578 nm 附近不存在气体吸收峰,硫化氢有三条较强的吸收峰线,选择最强一条作为目标吸收峰。二氧化碳和甲烷的吸收峰各

自只有一条并且吸收强度小于硫化氢气体。根据硫化氢气体分子的吸收光谱,综合考虑气体检测灵敏度、谱线吸收强度、系统成本以及同时避免其他杂项气体的干扰,最终选择激光器中心波长为 1578 nm。

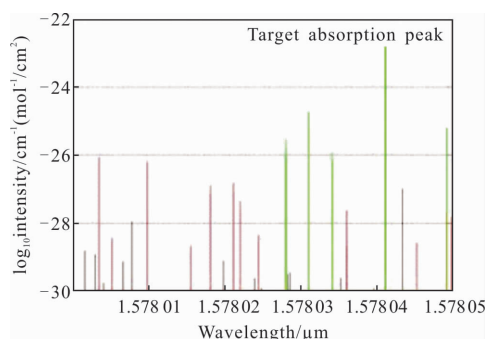


图 1 1578 nm 处气体吸收谱

Fig.1 Gas absorption spectrum at 1578 nm

应用于油田伴生 H_2S 气体检测系统主要构成:模拟油田伴生的混合气体配备模块、激光器的驱动与温控模块、改进新型 Herriot 气室以及以正交锁相放大器为核心的信号处理模块,其系统框图如图 2 所示。

为模拟油田伴生真实气体的组份,采用混合模拟配气装置进行配制油田伴生气的组份,根据图 1 可知,首先从光谱吸收原理上,乙烷在 1578 nm 处没有吸收峰,所以该气体的存在与否对 H_2S 的吸收检测没有任何影响。但为真实模拟油田伴生气环境应该加上乙烷作为背景气体。所以最终模拟油田伴生气的组份包括 N_2 、 CH_4 、 H_2S 、 CO_2 、 C_2H_6 五种气体。模拟的油田伴生气与油田伴生气成分比较而言,模拟油田伴生气中多了 N_2 ,目的是为了配比不同浓度的 H_2S 气体,作为稀释气体使用,并且 N_2 在红外波段没有任何吸收。所以不会影响 H_2S 的检测。

长光程气室采用改进的新型 Herriot 气室结构,目前 Herriot 气室普遍采用的两个完全对称的球面镜或者是一个球面镜和一个平面镜的形式,只能实现单一光程,无法实现多量程的气体测量。而本项目改进型 Herriot 气室可以在一个气室实现三个不同光程,采用交叉椭圆形反射,以及直通式气体池设计。三路光路的光程分别为 30、10、0.55 m。

通过改变调制信号幅度的大小改变 DFB 发射光的频率,以扫过不同气体的中心波长。激光器发出的光进入改进新型 Herriot 气室,被混合气体充分吸

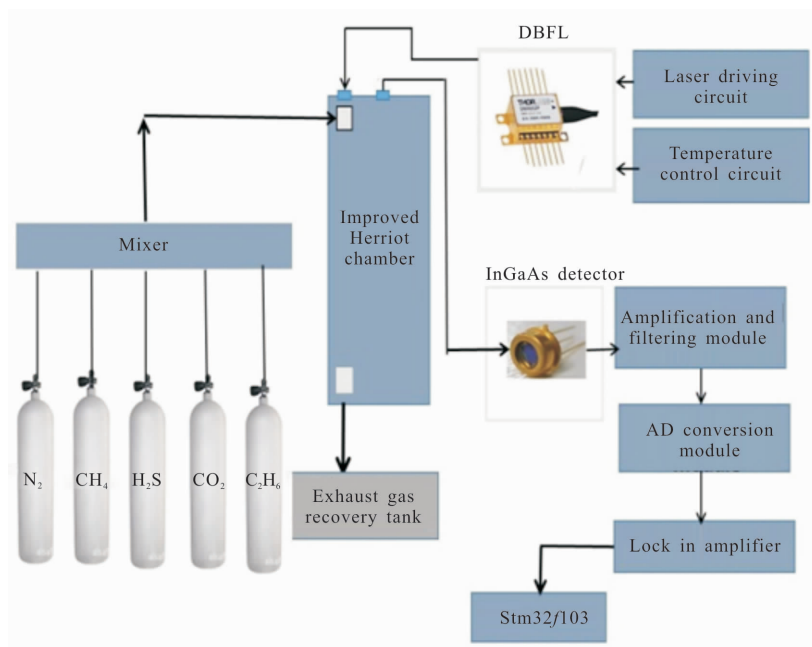


图 2 H₂S 检测系统框图

Fig.2 Block diagram of H₂S detection system

收。衰减后的光信号经 InGaAs 探测器变为微弱的电信号。而后经放大、滤波输送到锁相放大器进行解调,最后 STM32 进行相关数据处理,嵌入 RBF 等光谱分析算法进行反演推算出被测气体的浓度。

2.2 RBF 模型建立与训练

RBF 神经网络是一种高效的前馈神经网络,与其它前向神经网络相比,其具备最佳逼近性能和全局最优特性,并且结构简单,训练速度快、能够逼近任意非线性函数。RBF 神经网络的隐节点的基函数是采用距离函数,并且高斯函数作为激活函数。

RBF 神经网络结构形式如下:

$$R_i(p) = \exp\left(-\frac{\|x - c_i\|^2}{2\sigma_i^2}\right), i = 1, 2, \dots, p \quad (8)$$

式中: x 为 m 维输入向量; c_i 为第 i 个基函数的方差; p 为感知单元的个数; $\|x - c_i\|^2$ 为 $x - c_i$ 的范数。表达式是在神经元激活函数中输入矢量 x 与权值矢量 c_i 的欧式距离。输入矢量 x 与权值矢量 c_i 距离变小时, $R_i(p)$ 的值变大,两者矢量距离为零时基层输出极大值。径向基层对输入矢量的响应敏感度由矢量的数值决定,其值变大,对输入矢量的响应范围就会变大。

径向基神经网络的建模方法:(1) 对连接权重、各个神经元的中心参数、宽度向量等参数进行初始化;(2) 利用高斯函数计算隐含层的输出;(3) 利用

以下公式计算输出层神经元的输出,即 $y_k = \sum_1^p w_{ki} R_i(x)$, 其中, q 是输出节点的数, w_{ki} 为第 k 个输出层与第 i 个隐含层神经元之间的权重;(4) 误差调整,使误差最小,迭代结束计算输出,否则转到第(2)步。程序的流程如图 3 所示。

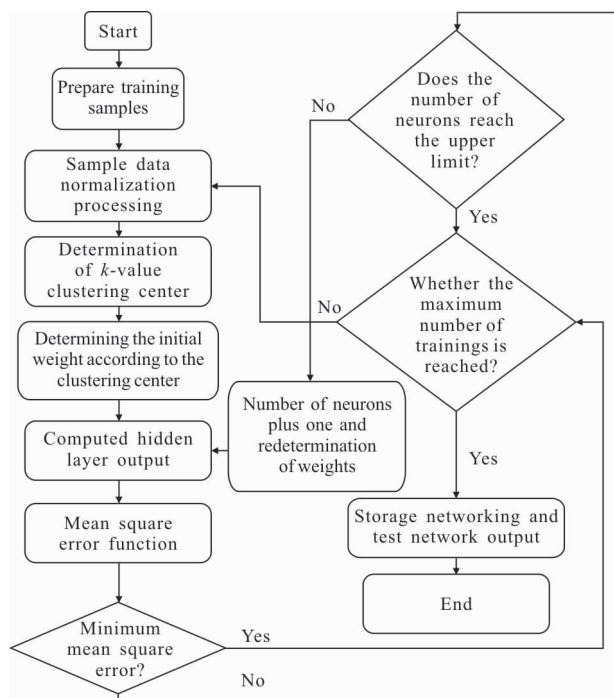


图 3 RBF 程序流程图

Fig.3 RBF program flow chart

3 实验结果与讨论

3.1 H₂S 浓度实验

实验检测系统的环境条件是温度控制在 50 ℃ (气体温度通过长光程气室的加热带来控制的), 压力是一个大气压左右, 模拟油田伴生气的组成为 3% 的纯二氧化碳, 80% 的纯甲烷, 5% 的乙烷, 配备了 10 种不同的 H₂S 标准气体浓度。通过用这 10 种不同标准浓度的 H₂S 气体测试系统性能, 其实验曲线如图 4 所示, 其二次谐波信号的形状与谱线宽度均保持不变, 是二次谐波的幅值与被测气体呈正相关。其实验验证的最小检测下限为 1.2 ppm (1 ppm=10⁻⁶)。

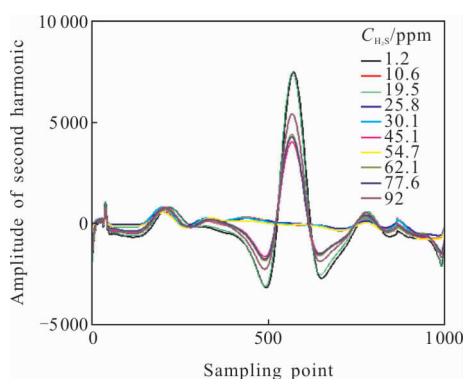


图 4 被测信号的二次谐波信号的幅值与 H₂S 气体浓度的实验曲线

Fig.4 Experimental curve of the relationship between the second Harmonic amplitude and H₂S concentration

在 H₂S 浓度为 1.2~100 ppm 范围内, 选取 9 组实验数据, 实验结果如图 5 所示, 拟合后得到的表达式为 $C_M=0.995C_S+0.33$ 。其中, C_M 为系统测量的 H₂S 浓

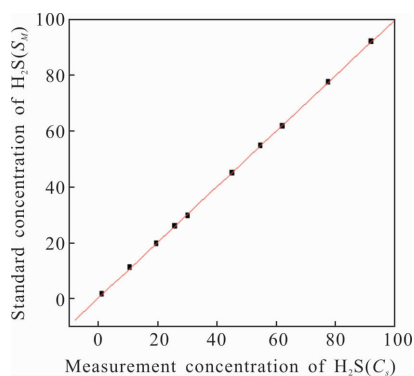


图 5 H₂S 测量浓度与实际浓度之间的函数关系

Fig.5 Functional relationship between the measured concentration and the standard concentration for H₂S

度, C_S 为标准的 H₂S 气体浓度, 其拟合的线性度为 0.995, 呈现良好的线性关系。其最大测量相对误差为 3.3%, 最低检测下限 1.2 ppm。当浓度超过 1.2 ppm 时, 其相对误差不超 0.15%。

3.2 神经网络的检测结果与分析

为避免强大背景甲烷气体的干扰以及其它杂质气体的影响, 总共采用 44 组光谱数据, 其中 22 组作为学习样本, 22 组作为测试数据。通过构建经典 BP 神经网络, 以此提高 H₂S 气体检测的精度。BP 神经网络的学习规则采用梯度下降法, 在网络学习过程中, 把输出层节点的期望输出与实际输出的均方根误差, 逐层向输入层反向传播, 分配给各连接点化, 并计算出各连接点的参考误差, 在此基础上调整各连接权值, 使网络的期望输出与实际输出的均方误差达到最小。

BP 神经网络算法的建模方法: (1) 初始化。加快网络学习效率, 对原始数据的输入输出规范化处理, 对输入层至隐含层的权值、隐含层至输出层的权值以及阈值赋予 (-1, 1) 随机值; (2) 进入循环, 计算 BP 网络的输出值; (3) 误差逆向传播, 各层连接层及阈值按照梯度下降法调整; (4) 修正权值和阈值。用输出层、隐含层各节点的误差修正各层连接值和阈值; (5) 网络全局误差小于指定值, 直接计算输出层, 否则按照第二步执行。BP 实验曲线如图 6 所示。

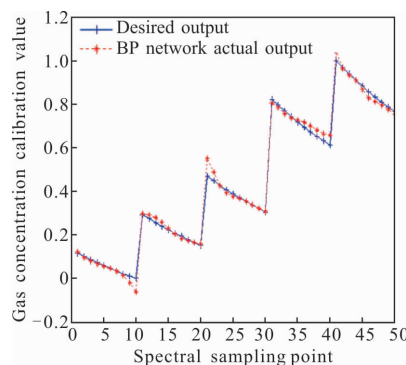


图 6 BP 浓度预测曲线

Fig.6 BP concentration prediction curve

为了 RBF 网络网络具有好的泛化能力并能有效分析混合气体中 H₂S 的浓度。首先需要学习样本来训练网络, 生成误差最小的网络结构的本质特征的网络参数, 而后将网络推广到实际未知样本以完成预测分析功能。为此, 必须通过数据组合建立用于

对 RBF 网络训练的学习样本库和用于检验网络的泛化能力的检验样本库。网络的训练分为两步:第一步是采用非监督式的学习训练输入层的权值;第二步是采用监督式学习训练线性输出层的权值,训练的的目的是为了求得网络隐层和输出层的权值矩阵及其阈值。

基于 RBF 神经网络对杂质气体组份中 H₂S 的分析实际上是在持续改进并在改进后得到一个由几个径向基函数加权求和计算出的函数,根据实际气体浓度和矩阵之间的偏差,不断调整函数中基函数中心和权值,使函数结果接近实际情况,直到网络误差小于的阈值。

RBF 神经网络的也是采用同样的 44 组光谱数据,采用 newrb 函数来进行网络构建。然后,利用 train 函数对该网络进行训练,通过不断地调整神经元的个数以及学习速率,使得到的预测曲线与标准气体浓度尽可能吻合。RBF 实验曲线如图 7 所示。

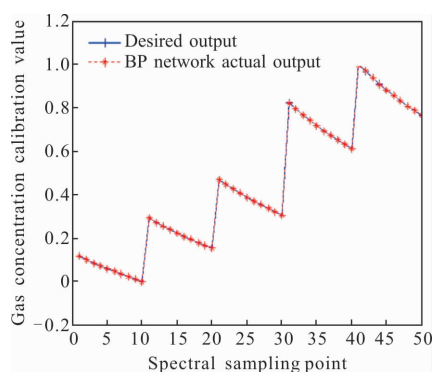


图 7 RBF 浓度预测曲线

Fig.7 RBF concentration prediction curve

相较 BP 神经网络,RBF 神经网络同时支持在线和离线训练,网络结构和隐层参数可以在学习训练的过程中动态确定,而且 RBF 神经网络的学习速度较快,具有更好的性能。但由于该设计中样本数量较小,整体运算速度较快,故很难体现 RBF 算法在学习速度上的优势。

由图 8 可知,在大量调整神经网络训练参数使其误差尽可能小的情况下,RBF 神经网络的预测结果要明显优于 BP 神经网络。但由于该实验数据量较小,因此并没有体现 RBF 神经网络在学习速度上的绝对优势。从输出数据可以明显对比出,RBF 神经网络具有至少为 10⁻¹⁰ 的预测误差。

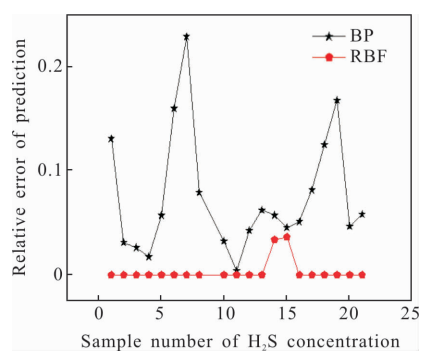


图 8 RBF 和 BP 预测误差曲线

Fig.8 RBF and BP prediction error curve

4 结论

基于 TDLAS-WMS 原理制作完成应用于油田伴生气中 H₂S 微量杂质气体含量的实时监测系统,为消除强大背景气体的干扰,采用 RBF 和 BP 等神经网络进行数据逼近预测。通过对实验结果进行总体的分析,可以看出 RBF 神经网络在预测的准确性和快速性上都要优于 BP 神经网络,并且 RBF 神经网络能更有效的消除 CH₄ 以及其它气体的干扰。该系统实现的最小检测下限为 1.2 ppm,最大的测量相对误差为 3.3%,实现了较高的测量精度和强鲁棒性。在油田生气微量杂质气体的检测领域具有很高的实用价值,并且该系统还可以应用其它气体的检测,推广性高、适应性强。

参考文献:

- [1] Jiang J, Zhao M X, Ma G M, et al. TDLAS-based detection of dissolved methane in power transformer oil and field application[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(6): 2318-2325.
- [2] Mironenko V R, Kuritsyn Y A, Liger V V, et al. Data processing algorithm for diagnostics of combustion using diode laser absorption spectrometry [J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72(2): 199-208.
- [3] Gao Yanwei, Zhang Yujun, Chen Dong, et al. Measurement of oxygen concentration using tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0330001. (in Chinese)
- [4] Frank K Tittel, Dirk Richter, Alan Fried. Mid-infrared laser applications in spectroscopy [J]. *Applied Physics*, 2003, 89: 445-516.

- [5] Michelucci U, Venturini F. Novel semi-parametric algorithm for interference-immune tunable absorption spectroscopy gas sensing [J]. *Sensors*, 2017, 17(10): 2281.
- [6] Tanaka K, Akishima K, Sekita M, et al. Measurement of ethylene in combustion exhaust using a 3.3 μm distributed feedback interband cascade laser with wavelength modulation spectroscopy [J]. *Applied Physics B – Laser and Optics*, 2017, 123(8): 1–8.
- [7] Liu Yang, Wu Jianan, Chen Meimei, et al. The trace methane sensor based on TDLAS–WMS [J]. *Spectroscopy And Spectral Analysis*, 2016, 36(1): 279–282. (in Chinese)
- [8] Sun L F, Yu H. Online multi-component gas concentration detection system based on TDLAS technology[J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2017, 17(3): 73–77.
- [9] Pan Tao, Xia Hua, Wu Bian, et al. Oxygen concentration detection system based on TDLAS and online elimination of background noise [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2015, 26(3): 586–589. (in Chinese)
- [10] Qi R B, Du Z H, Meng, F L, et al. Multi-harmonic analysis of quasi-continuous-wave laser modulation absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 586–589.
- [11] Gao Guangzhen, Cai Tindong. CO concentration measurement using multi-mode laser diode absorption spectroscopy near 1 570 nm.[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(5): 0530002. (in Chinese)
- [12] Liu Qiuwu, Chen Yafeng, Wang Jie, et al. Effects of wavelength shift and energy fluctuation on inversion of NO₂ differential absorption lidar [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(2): 253–260. (in Chinese)