2016年12月

Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology

#### 文章编号: 2095-4980(2016)06-0848-06

# 油气水界面的太赫兹频谱

王丹丹<sup>a</sup>, 詹洪磊<sup>a\*</sup>, 苗昕扬<sup>b</sup>, 姜 晨<sup>b</sup>, 宋 艳<sup>b</sup>, 管丽梅<sup>b</sup>, 赵 昆<sup>a,b</sup>

(中国石油大学(北京) a.油气光学探测技术北京市重点实验室; b.理学院, 北京 102249)

摘 要:油气水界面问题一直受到该领域研究人员的普遍关注和重视。在本文中,采用大赫 兹光谱技术研究了厚度分别为 1 mm 和 0.5 mm 的样品池中油气水的光谱性质并讨论了界面处的频 域谱特性。结果表明,在煤油和水构成的界面处不产生双峰响应,但是单峰的延迟时间随着位置 的移动发生规律性的变化;在煤油和空气构成的界面处时域谱出现双峰响应,频谱产生振荡现象, 且当太赫兹测试点中心接触油气界面时振荡现象最显著,而后逐渐消失。样品池厚度较小时,频 谱振荡现象有所减弱。结果表明太赫兹技术可作为一项安全的测试手段,用于石油输运过程中油 气界面的表征。

关键词: 太赫兹光谱; 油气界面; 油水界面; 频谱振荡
 中图分类号: TN29
 文献标志码: A
 doi: 10.11805/TKYDA201606.0848

## Oscillations studies on the oil-gas interface in the terahertz frequency domain spectrum

WANG Dandan<sup>a</sup>, ZHAN Honglei<sup>a\*</sup>, MIAO Xinyang<sup>b</sup>, JIANG Chen<sup>b</sup>, SONG Yan<sup>b</sup>, GUAN Limei<sup>b</sup>, ZHAO Kun<sup>a,b</sup> (a.Beijing Key Laboratory of Optical Detection Technology for Oil and Gas; b. College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The issue of oil-gas-water interface has attracted much attention in the oil industry. The spectral characteristics and optical properties of oil-gas-water interfaces of the sample cells with the thicknesses of 1 mm and 0.5 mm are investigated respectively by using the Terahertz-Time Domain Spectroscopy(THz-TDS). Bimodal response is observed at the kerosene-gas interface. When the THz-TDS is transformed to Terahertz Frequency Domain Spectra(THz-FDS), an oscillation effect is obtained. The oscillation phenomenon will be the most significant when the test center arrives at the kerosene-gas interface. Besides, the oscillation phenomenon in THz-FDS attenuates with the decreasing of the sample cell's thickness. Such oscillation phenomenon will not appear in the THz-FDS for kerosene-water interface. Results indicate that THz spectroscopy can be used as a secure method to characterize the oil-gas-water interface in the transportation process of petroleum.

Keywords: terahertz spectroscopy; oil-gas interface; oil-water interface; frequency oscillation

在石油开采或油气储运中,石油和水体之间的接触面称为油水界面,石油与气体的接触面称为油气界面。油 气水界面的准确识别对油气开采及储运的安全和效率具有重要意义,它是油气藏开发的经济评价、储量计算以及 布井和射孔方案的设计等必不可少的基础性工作,而且界面的准确探测能有效预防油气储运中的油气泄露,提高 储运效率<sup>[1]</sup>。

目前测定油气水界面的研究方法主要有:综合分析预测法、小波变换法、模块式地层动态测试器(Modular Formation Dynamics Tester Tool, MDT)单压力点法、共等值线抽道集叠加法等。综合分析预测法通过孔隙度、渗透率、水饱和度等多个参数识别油气水界面,在目前的石油工程应用中比较常用;小波理论是微弱信号分析的理

收稿日期: 2015-08-12; 修回日期: 2016-09-24

基金项目:国家重大科学仪器开发专项基金资助项目(2012YQ140005);国家自然科学基金资助项目(11574401);中国石油和化学工业联合会科技 指导计划资助项目(2016-01-07)

<sup>\*</sup>通信作者: 詹洪磊 email:hlzhan@126.com

想工具,在识别地震信号的油气水分界面具有重要的作用; MDT 单压力点法可以通过很少的数据点快速识别油 气水界面; 共等值线抽道集叠加法能够识别无显著地震响应的油气水界面<sup>[2-3]</sup>。由于油气水界面有诸多问题值得 深入研究,因此对油气水界面的评价方法提出了新的需求。

作为一种新兴的光学探测技术,太赫兹光谱在材料、能源等领域具有良好的实用性和发展前景,且已经被用 于对于油、气、水的研究<sup>[4-9]</sup>。如果在太赫兹时域光谱(THz-TDS)系统中用2束飞秒激光脉冲作为探针脉冲去激发 太赫兹检测器,则在太赫兹时域谱中就会得到2个太赫兹脉冲。通过调节2个探针脉冲的到达时间改变太赫兹时 域谱中2个脉冲的间隔,在经过傅里叶变换得到的频域谱中会观察到振荡现象,且振荡频率和太赫兹脉冲间隔呈 线性关系,太赫兹频域谱中最小振荡频率的个数是时域谱中太赫兹脉冲间隔的倍数<sup>[10-11]</sup>。前期利用太赫兹成像检 测了油气所在空间的轮廓,虽然太赫兹成像难以完全标定油气界面,但研究发现在油气界面处时域谱会产生多峰 现象,对应的频域功率谱会产生振荡现象。总的来说,目前对于流体分界面处频域谱的振荡现象没有深入的研究 以及科学的解释<sup>[12]</sup>。本文开展了油气水界面太赫兹频谱的研究,分析了油气水界面和太赫兹光谱参数之间的关系。

#### 1 实验材料与方法

实验采用了典型的透射式 THz-TDS 系统(空间分辨力约为 150 μm),其原理及激光等仪器参数参见文献[13]。 实验中所用样品池为透明的石英样品池和 3-D 打印机打印的样品池。透明石英样品池高 4.5 cm,宽 2.1 cm,壁厚 1 mm,光程 4 mm。配制待测样品时首先将一定量的水通过注射器注入到石英样品池中,然后再用注射器将适量 的煤油注入到样品池中,最后将其密封并固定在二维扫描平移台上,通过移动二维扫描平移台来控制太赫兹脉冲 在油气水分界面处的相对位置。测量时自下而上选取水、油、气部分的不同测试点进行 THz-TDS 测量。

因为水对太赫兹辐射有极强的吸收性,只有减少样品池的光程才能较好地观察到有效的水的信号,当样品池 的光程达到亚毫米量级时可观测到水的太赫兹波信号。由于市场上的样品池无法达到此要求,因此需要一种新的 技术去制作符合要求的样品池。3-D 打印技术是一种以数字模型文件为基础,运用粉末状金属或塑料等可粘合材 料,通过逐层打印的方式来构造物体的技术。由于它无需机械加工或任何模具,就能直接从计算机图形数据中生 成任何形状的零件,因此可以通过 3-D 打印技术生产亚毫米量级的样品池。本实验中,3-D 打印的样品池高 4.5 cm, 宽 3.5 cm, 壁厚 1 mm,光程为 500 μm。首先将适量的水通过注射器注入到 3-D 打印样品池中静置 5 min,然后 再将一定量的煤油注入到样品池中,最后将其密封并固定在二维扫描平移台上静置 10 min。待界面稳定后对其进 行 THz-TDS 测量,通过移动位移扫描平台对待测区域进行逐点逐行的 THz-TDS 检测。为了提高太赫兹光谱测量 时的信噪比,要求太赫兹光斑垂直照射在样品池的中心区域。

#### 2 结果和讨论

图 1 给出了石英样品池中油气水混合物的实际分布情况以及太赫兹时域谱、频域谱。如图 1(a)所示,第 1 次测量时太赫兹波全部从水中透过,随后调整样品池的高度选取不同的待测点,进行了包含界面在内的 7 个不同位置处的 THz-TDS 测试,第 7 次扫描时太赫兹波全部从气体部分透过。

图 1(b)是对应的 7 个不同位置处样品的太赫兹时域光谱。从图中可以看出,刚开始时域谱中信号较低,随着 测试点不断上移,信号幅值不断增大,当测试点在某一高度时,太赫兹波能量达到最大值。太赫兹峰值对应的时 间分别为 27.1 ps,27.2 ps,27.5 ps,27.7 ps 依次增大。测试点继续向上移动,时域谱中出现了双峰,延迟时间分别为 24.6 ps 和 27.7 ps。此时,对应的频域谱中出现了强烈的振荡现象,随后延迟时间较小的时域谱峰峰值不断增大, 延迟时间较大的时域谱峰峰值不断减小,频域谱中的振荡有所减弱。随着测试点继续移动,第 1 个峰值达到最大 且第 2 个峰消失,频域谱中振荡现象消失。由于太赫兹波在水中的折射率和在煤油中的折射率相近,且样品的太 赫兹波光程较小,使得从水中透射的太赫兹波和从煤油中的时间相近,故在油水界面处只能看到单个峰。煤油的 折射率比水的折射率大,使得太赫兹波在水中的传播速度快于在煤油中的传播速度。因此,随着测试点从水相进 人煤油相,峰值所对应的延迟时间逐渐增大。水对太赫兹波具有强吸收作用,刚开始时测试点透过水后的太赫兹 波信号很低。随着测试点在油水分界面处相对位置的提升,从煤油中透射的太赫兹波信号逐渐增大。当测试点继 续上移到达油气界面时,由于太赫兹波在煤油中的折射率大于在气体中的折射率,使得从气体透射的太赫兹波先 于煤油到达探测器,在此将 2 个峰位定义为流体分界面处太赫兹脉冲的双峰响应。与此同时,随着测试点在油气 分界面处相对位置的提升,图 1(b)中太赫兹时域光谱波形中第 1 个峰(Eg)的峰值增大;相应的,从分界面下方的 煤油中透射过来的太赫兹波能量逐渐减弱,体现在图 1(b)中即为 THz-TDS 波形中第 2 个峰(Eo)的峰值减小。当测 试点离开煤油完全进入气体部分时,第 2 个峰消失,第 1 个峰达到最大值并趋于稳定。图 1(c)的频域谱是由 THz-TDS

第 14 卷

经过快速傅里叶变换得到的功率谱。由图可知,当测试点位于水中时,对应频域谱的信噪比非常低且在油水界面 处没有出现振荡现象,随着测试点的提升,其对应的频域谱信噪比不断增加。当时域谱出现双峰响应时,频域谱 就会出现不同程度的频谱振荡。当测试点开始接触油气界面时,频域谱产生振荡且非常强烈。随着测试点不断上 移,振荡程度减弱,直到测试点离开油气界面完全进入气体部分时振荡现象消失。



Fig.1 Actual distribution, THz-TDS and THz-FDS of oil, water and gas 图 1 油气水混合物的分布情况以及时域、频域功率谱图

此外,本文利用非透明的 3-D 打印样品池去模拟真实情况下的油气水分布情况,并检测非透明情况下的油气 水界面,进而研究界面处的频域振荡现象。图 2 给出了 3-D 打印样品池内油气水混合物的分布示意图以及太赫兹 脉冲成像图。首先选取图 2(a)中的黑色区域对其进行逐点逐行的 THz-TDS 测试。图 2(b)是通过提取所有扫描点处 的 THz-TDS 中的最大峰值得到的成像图。从图中可以清楚地看到,自上而下颜色由暗红色到黄绿色再到蓝紫色 依次改变,分别代表对太赫兹波的吸收由小到大变化。通过太赫兹脉冲成像图并结合油、气、水分别对太赫兹波 的吸收情况,可以得知暗红色区域代表气体,黄绿色区域代表煤油,蓝紫色区域代表水,结果如图 2(c)所示。通 过太赫兹脉冲成像图可以直观地看到油气水的分布情况,与油气水密度的大小关系分布一致。



Fig.2 Distribution sketch and THz imaging of the oil, water and gas in the sampler manufactured by 3D-printer 图 2 3D 打印样品池中油气水混合物的分布示意图以及太赫兹幅值成像图

图 3 分别给出了 3D 打印样品池中油气水混合物的太赫兹时域谱和频域谱。如上图所示,在黑色区域内的不同位置处选取了 9 个待测点进行太赫兹时域光谱检测,图 3(a)是对应的 9 个不同位置处的 THz-TDS。刚开始时域 谱中太赫兹波的信号很低,随着测试点不断升高,太赫兹波信号不断增大,当测试点在某一高度时,太赫兹波能量达到最大值。测试点继续向上移动,太赫兹波能量先是不断减小,然后又不断增大,直到达到最大值稳定不变。

对应的延迟时间先变长后缩短。从图中可以看出,当测试点处于油气界面时(由图 2 得出),频域谱中出现了振荡 现象,但是振荡幅度较小。因为煤油的折射率最大,水的折射率次之,空气的折射率最小,故太赫兹波在空气中 的传播速度大于在水中的传播速度,太赫兹波在煤油中的传播速度最小。所以,当太赫兹波测试点从水中进入煤 油中,太赫兹峰值对应的延迟时间不断增大,当测试点从煤油进入空气部分时,太赫兹峰值对应的延迟时间不断 减小。由于太赫兹波在 3D 打印样品池通过的光程非常小(500 µm),太赫兹波透过不同物质所需要的时间都非常 短,因此 THz-TDS 上无法观测到明显的双峰效应,但伴有能量变化。油气界面上对应的频域谱中出现振荡现象, 但由于 3D 打印样品池的光程很小,频域谱中的振荡幅度也较小。



Fig.3 The THz-TDS and THz-FDS of the oil, water and gas in the sampler manufactured by 3D-printer 图 3 3D 打印样品池中油气水混合物的太赫兹时域谱、频域功率谱

当太赫兹测试点依次从流体分界面的不同位置进行垂直照射时,测试面积对应一个直径约为 10 mm 的太赫 兹光斑。假设太赫兹光斑是一个规则的圆形,分界面呈水平且界面厚度可以忽略不计。因此,太赫兹光斑在界面 处与 2 种物质的接触面积分别为式(1)和式(2)<sup>[2]</sup>。

$$S_1 = \frac{1}{2}\pi R^2 - R^2 \arcsin(\frac{R-H}{R}) - \frac{1}{2}(R-H)\sqrt{R^2 - (R-H)^2}$$
(1)

$$S_2 = \frac{1}{2}\pi R^2 + R^2 \arcsin(\frac{R-H}{R}) + \frac{1}{2}(R-H)\sqrt{R^2 - (R-H)^2}$$
(2)

式中: R 为太赫兹光斑半径; H 为太赫兹光斑顶点与煤油和空气分界面的高度差。

通过式(1)、式(2)并结合时域谱中太赫兹脉冲振幅的变化情况,可以得出随着太赫兹光斑与某物质的接触面积逐渐增大,太赫兹脉冲透过该物质的能量不断增加。从而证明了太赫兹波的能量大小与太赫兹光斑与物质的接触面积成正比关系。

THz-TDS 经过快速傅里叶变换得到频域谱。当时域谱是单个峰时,THz-FDS 功率随着频率的变化比较平缓。 但是当时域谱中出现双峰响应时,对其进行快速傅里叶变换得到的频域谱的功率就会在某个频率段起伏很大,即 所说的频域谱振荡现象<sup>[10]</sup>。由于峰值、峰位等的变化,振荡现象会在特定的频率段产生且振荡程度会有相应的 变化。当太赫兹光斑刚接触到界面时的振荡现象程度非常强烈,随后振荡程度有所减弱或消失。而且随着样品池 厚度的减小,在界面处频域谱的振荡程度也会有所减弱。由此可以看出,频域谱的振荡现象和 THz-TDS 中的多 峰响应是对应的。油水界面处不会出现双峰响应,故在油水界面处频域谱不会产生振荡现象,这也说明了界面处 频域谱振荡现象是由时域谱中的多峰响应引起的。

为了深入研究太赫兹光斑和界面上不同物质相互作用对频域谱振荡现象的影响,分析了油气水分子在界面处的分布情况。如图 4(a)所示,当煤油和水接触时,虽然油相和水相互不溶,但是当煤油的下界面和水的上界面相互接触时会形成一个较小的油水共存区域,油分子和水分子会相互扩散直至达到平衡状态,最终形成一个新的油水界面。当太赫兹光斑刚开始接触油水界面时,由于光斑与水相的接触面积远远大于光斑与油相的接触面积,故太赫兹波透过油水界面时的信号非常低。随着光斑不断向上移动,光斑与油相的接触面积逐渐增大。界面附近聚集了大量的水分子,对太赫兹波的干扰较大,在油水界面处不出现显著的频域振荡现象。

当煤油和气体相互接触时,油相和气相也会相互扩散直至达到平衡状态,最终形成一个新的油气界面,见 图 4(b)。由于气体分子的扩散能力较强,且气体分子间的间距较大,与油品形成的油气界面要比油水界面宽。当

太赫兹光斑开始到达油气界面时,油气的相互作用 形成了介质的区域性分布,太赫兹光斑与不同介质 产生作用,此时太赫兹波对流体分界面的响应很显 著,故在光斑刚开始接触界面时频域谱振荡现象就 较为强烈。随着光斑与气相的接触面积不断增大, 太赫兹波对油气界面的响应减小,故频域谱振荡现 象有所减弱,当太赫兹光斑从煤油中完全进入到气 体里面时,振荡现象消失。



Fig.4 Distribution of molecules in the oil-water(a) & oil-gas(b) interfaces 图 4 油水界面(a)与油气界面(b)处分子的分布情况

### 3 结论

本文应用太赫兹光谱对厚度分别为 1 mm 和 0.5 mm 的样品池中的油气水界面进行了时域、频域谱研究,结 果表明透射式 THz-TDS 技术可检测油气水界面。同时,在煤油和空气界面处时域谱会出现双峰响应,对应的频 域谱产生振荡现象,而且在测试点中心接触油气界面时振荡幅度最大,随后不断减弱,直到测试点离开界面后消 失。随着样品池厚度的减小,界面处频域振荡幅度减弱。以上研究成果表明透射式 THz-TDS 技术可应用于油气 勘探与运输过程中的界面表征。随着太赫兹技术的不断发展和成熟,反射式太赫兹波谱与成像技术也越来越受到 研究人员的重视,未来透反射式 THz-TDS 技术在石油和天然气表征、评价等方面都将会有巨大的发展潜力。

#### 参考文献:

- [1] 赵振国. 界面膜原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2012. (ZHAO Zhenguo. Principles and Applications of Interfacial Film[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2012.)
- [2] 金武军,李军. 原油乳状液的太赫兹表征与评价[J]. 中国科学:物理学 力学 天文学, 2015,45(8):084207-084207-11. (JIN Wujun,LI Jun. Terahertz characterization and evaluation of crude oil emulsions[J]. Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica, 2015,45(8):084207-084207-11.)
- [3] 罗兴平,张大勇,王燕,等. MDT 单压力点确定油/气/水界面方法[J]. 测井技术, 2011,35(2):180-182. (LUO Xingping, ZHANG Dayong, WANG Yan, et al. Method of determining oil/gas/water interface by MDT single pressure data point[J]. Well Logging Technology, 2011,35(2):180-182.)
- [4] 詹洪磊,王玉霞,王雪松,等. 煤炭标准物质的太赫兹光谱聚类分析[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2016,14(1):26-30.
  (ZHAN Honglei, WANG Yuxia, WANG Xuesong, et al. Cluster analysis concerning the terahertz spectroscopy of coal materials[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2016,14(1):26-30.)
- [5] 熊兆贤,黄金保,薛昊,等. 太赫兹时域光谱系统检测 MCT 陶瓷太赫兹性能[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2014, 12(5):663-666. (XIONG Zhaoxian,HUANG Jinbao,XUE Hao,et al. Terahertz time-domain spectroscopy for MCT ceramics[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2014,12(5):663-666.)
- [6] ZHAN H L, WU S X, BAO R M, et al. Qualitative identification of crude oils from different oil fields using terahertz timedomain spectroscopy[J]. Fuel, 2015,143:189-193.
- [7] 王波,张岩. 太赫兹超材料和超表面器件的研发与应用[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2015,13(1):1-12. (WANG Bo, ZHANG Yan. Design and applications of THz metamaterials and metasurfaces[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2015,13(1):1-12.)
- [8] GE L N,ZHAN H L,LENG W X,et al. Optical characterization of the principal hydrocarbon components in natural gas using terahertz spectroscopy[J]. Energy Fuels, 2015(29):1622-1627.
- [9] 张存林,牧凯军. 太赫兹波谱与成像[J]. 激光与光电子学进展, 2010,53(2):1-14. (ZHANG Cunlin, MU Kaijun. Terahertz spectroscopy and imaging[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2010,53(2):1-14.)
- [10] JIN Q,LIU J S,WANG K J,et al. Oscillation effect in frequency domain current from a photoconductive antenna via doubleprobe-pulse terahertz detection technique[J]. Frontiers of Optoelectronics, 2015,8(1):104-109.
- [11] LIU J S,ZOU S,YANG Z G,et al. Wave shape recovery for terahertz pulse field detection via photoconductive antenna[J].
  Optics Letters, 2013,38(13):2268-2270.