原油乳状液的太赫兹表征与评价

金武军*, 李军

中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083

*联系人, E-mail: jinwj.syky@sinopec.com

收稿日期: 2015-03-22; 接受日期: 2015-05-26; 网络出版日期: 2015-07-02

摘要 在石油工业中, 原油乳状液的稳定性评价和类型识别研究无论对于提高采收率中驱替液的驱替效果改进还是含水原油脱水方法研究都具有重要意义, 因而一直以来受到相关研究人员普遍关注和重视. 本文利用太赫兹技术对 3 种不同产地原油乳状液的稳定性、乳状液类型识别以及流体分界面探测进行了实验研究. 研究表明, 原油乳状液的稳定性及破乳进程可通过太赫兹光谱进行实时监测. 与油包水型(W/O)乳状液不同, 水包油型(O/W)乳状液在特定频率处出现了特征吸收峰, 该吸收峰可用来对乳状液的具体类型进行直接判定. 本文的研究及结果为太赫兹技术实现在原油乳状液稳定性的快速、定量评价和乳状液类型识别上的应用提供了实验基础.

关键词 原油乳状液, 稳定性评价, 乳状液类型识别, 流体界面探测

PACS: 89.30.aj, 77.84.Nh, 87.50.U-

doi: 10.1360/SSPMA2015-00147

1 引言

原油乳状液^[1,2]是原油和水混合在一起所形成的一种热力学不稳定的二元体系, 它存在于石油生产的各个主要生产环节中. 比如在地下石油开采过程中, 常常需要用乳状液将残留在岩石孔隙或微隙中的原油驱替出来, 从而提高油田的采收率; 而当地下原油被开采到地面之后, 则需要采用有效方法和技术将乳状液进行油水分离以脱去其中的水分, 脱水越彻底, 越有利于降低原油运输和加工的成本.

原油乳状液的稳定和破乳, 对于原油的生产、运输和加工都是一个十分复杂的问题^[3]. 界面膜稳定是原油乳状液稳定的一个重要机理, 这是因为界面膜

的强度大小直接决定了分散相液滴的聚并速度. 原油中通常含有的沥青质、胶质等极性化合物在油水界面构成的界面膜具有一定的强度, 它可以阻止水滴的聚并, 从而增加原油乳状液的稳定性^[4,5]. 原油乳状液越稳定, 原油中的水越不容易分离, 在这种情况下, 则必须借助加热、加入电场、加破乳剂的方式使油水更好地发生分离. 采用哪种脱水方法, 更多地取决于原油乳状液的稳定类型和机制的研究, 而原油乳状液稳定机制的研究往往以原油乳状液的稳定性评价作为前提和基础.

对于原油乳状液稳定性的评价, 目前主要采用的方法有目测法、电导率法^[6]、临界电场法^[7]和近红外法^[8]. 目测法是实验室配制和研究乳状液稳定性的

引用格式: 金武军, 李军. 原油乳状液的太赫兹表征与评价. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45: 084207

Jin W J, Li J. Terahertz characterization and evaluation of crude oil emulsions (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2015, 45: 084207, doi: 10.1360/SSPMA2015-00147

一种常用简单方法(如图 1 所示). 然而, 当原油颜色较深或需要进行局部观察时, 该方法的实用性往往受到限制; 电导率法、临界电场法和红外方法能够实现对于乳状液的稳定性进行在线评价, 但却容易受其他因素如地层水矿化度、温度、原油颜色等的影响. 相比之下, 最新发展起来的太赫兹时域脉冲光谱不易受到这些外界因素的影响^[9,10].

太赫兹技术在石油石化领域的应用目前还处于基础研究阶段^[11-31]. 原油乳状液从油水含量的多少及油水分布形态上可分为油包水乳状液和水包油乳状液两大基本类型, 对于这两种乳状液的太赫兹波吸收特性的研究有助于深化对乳状液与太赫兹波相互作用微观机理的认识, 亦有助于推动太赫兹技术在乳状液类型识别上的应用. 本文通过将原油乳状液稳定性评价与太赫兹时域光谱技术进行结合, 对比研究了渤海原油、中东原油和辽河原油 3 种原油乳状液的稳定性, 有效证明了太赫兹时域光谱方法和技术用于乳状液稳定性评价的可行性. 同时, 通过对乳状液破乳过程中太赫兹光谱振幅的分析, 指示了太赫兹时域光谱方法的快速、简单和定量化的特点.

2 原油乳状液稳定性评价

图 1 直观演示了原油乳状液的油水分层过程. 将 40 mL 的原油和 160 mL 的水装在一个带有刻度的容量为 250 mL 的烧杯中, 并对其充分搅拌配制成为均匀的油水混合物, 随后将油水混合物静置, 观察油水分离过程. 由于油水混合物的不稳定性及油水之间的密度差异, 混合液体在静置后不久便逐渐发生分离, 5 min 后在烧杯底部便出现了一定厚度的水层, 10 min 后水层进一步增多, 随着时间的推移, 在 1 h 后基本完成了油水分离. 图 1 给出的是一种不稳定的原油乳状液情形, 当乳状液颜色较深时, 显然用肉眼的方法不能观察到乳状液的破乳细节过程, 此外, 这种观测也不能给出乳状液某一时刻破乳过程的快慢

图 1 (网络版彩图)油水混合物静置过程中的破乳分离

Figure 1 (Color online) Demulsification and separation of oil-water mixtures in the process of standing.

程度, 即无法给出破乳过程的定量信息.

尽管影响原油乳状液稳定性的因素众多, 但是在这些诸多因素中, 原油的组分在其中起到了主要作用. 原油组分中的沥青质、胶质等天然乳化剂的存在, 不仅决定了油水分界面膜的强度和界面张力, 还能影响到乳状液的黏度等, 界面膜和黏度通常直接决定了乳状液的中液滴的聚并速度, 进而影响到乳状液的稳定性. 不同产地的原油由于其形成地质条件和运移聚集环境的不同, 其组成成分和性质往往差别很大, 这也是本文中选用 3 种不同产地原油来制备乳状液的考虑. 图 2 给出了原油乳状液的测量方式以及光斑范围内液滴的分布示意图.

首先, 将渤海原油配制成一定含水率的乳状液, 随后将乳状液转移到标准的高纯度石英样品池中对其进行连续的太赫兹时域光谱测量. 图 3 给出了在 10 h 以内渤海原油乳状液的太赫兹时域光谱变化. 进一步, 我们建立了乳状液在破乳过程中其太赫兹时域光谱幅值与破乳时间之间的关系, 如图 4 所示. 该乳状液的初始太赫兹信号幅值为 8.1 mV, 经过 56 min 后, 振幅上升至 13.55 mV, 上升速率为 0.0973 mV/min; 经过 273 min 后, 振幅上升至 41 mV, 上升速率为 0.1205 mV/min; 经过 581 min 后, 振幅上升至 53 mV, 上升速率为 0.0773 mV/min. 在 10 h 的时间中, 乳状液的太赫兹光谱幅值的增加经历了从慢到快、再从快到慢的变化过程.

由此可知, 乳状液的破乳过程实际上经历了两

图 2 (网络版彩图)原油乳状液的测量方式及太赫兹光斑示意图(保证太赫兹脉冲垂直入射在石英样品池剖面, 整个太赫兹光斑被原油乳状液完全覆盖)

Figure 2 (Color online) Sketch map of measurement mode of crude oil emulsion and terahertz spot (keeping the terahertz pulse irradiates quartz cell perpendicularly, in addition, the whole THz spot is completely covered by crude oil emulsion).

个阶段. 第一阶段: 破乳速率从初始值逐渐增大至最大值, 开始时, 原油乳状液中的水分以微小液滴的形式均匀地分布在连续油相之中, 液滴颗粒之间在分子热运动作用下需要克服水滴边界上的界面张力才能发生碰撞、聚集作用, 这时破乳过程发生缓慢. 随着时间的推移, 一些界面膜强度较小的油水边界被水滴冲破, 从而发生了分散相液滴的聚并. 当局部小液滴间发生合并变成较大液滴后, 其重力显著增大, 随即在发生沉降的过程中其对周围其他小液滴的吸纳能力随之增大, 这时油水分界面处的界面膜对水滴与水滴之间聚并的阻挡作用相对减弱, 这种情况下, 原油乳状液的破乳过程加速, 油水分离的进程加快, 即体现在图 4 中破乳的第一阶段. 第二阶段: 破乳速率到达最大值之后逐渐减小并趋于稳定, 这个过程发生在较大液滴发生了聚并、沉降作用之后, 剩下的微小液滴由于体积很小、质量很轻, 几乎完全被连续的油相原油物质所包围, 很难克服油水分界面处界面膜的束缚, 因此, 破乳过程发生趋于缓慢, 体现在太赫兹时域光谱中幅值上升速率的明显降低.

其次, 采用与渤海原油相同的乳状液配制方法和观测方式, 对中东原油乳状液的稳定性进行了太赫兹时域光谱观测. 如图 5 所示, 其中前 11 次(mid 1–mid 11)为连续观测, 后 5 次(mid 12, mid 13 和 mid 14–mid 16)分别为间隔一段时间后的记录结果. 从第 1 次扫描至第 11 次扫描结束中间共历时 42 min, 在这段时间内, 中东原油乳状液经历了缓慢的破乳过程, 可以看到期间乳状液的太赫兹时域光谱幅值(图 6)在呈现出高低起伏的过程中缓慢上升, 幅值从 6.80 mV

图 3 (网络版彩图)渤海原油乳状液稳定性的太赫兹时域光谱观测

Figure 3 (Color online) Terahertz spectroscopic observations of stability of Bohai crude oil emulsions.

图 4 (网络版彩图)渤海原油乳状液的太赫兹振幅随时间的变化

Figure 4 (Color online) THz amplitudes over time of Bohai crude oil emulsions.

图 5 (网络版彩图)中东原油乳状液稳定性的太赫兹时域光谱观测(前 11 次为连续扫描)

Figure 5 (Color online) Terahertz spectroscopic observations of stability of Middle East crude oil emulsions (mid 1–mid 11 are continuous measurement).

上升至 7.05 mV, 上升速率为 0.0060 mV/min. 第 12 次扫描与第 11 次扫描之间的时间间隔为 230 min, 在这期间, 太赫兹时域光谱的能量由 7.05 mV 上升至 10.0 mV, 上升速率为: 0.0128 mV/min. 第 14 次扫描与第 12 次扫描之间的时间间隔为 120 min, 在这期间太赫兹时域光谱振幅由 10.0 mV 上升至 11.7 mV, 上升速率为 0.0142 mV/min. 对于中东原油乳状液, 整个观察记录时间段 392 min 内太赫兹幅值上升速率为 0.0125 mV/min. 与渤海原油乳状液相比, 中东原油乳状液的破乳过程发生缓慢, 整个扫描时间段内, 其太赫兹幅值的上升速率比渤海原油大约小一个数量

级. 这在一定程度上反映出中东原油乳状液中油水界面的界面膜强度要大于渤海原油乳状液中油水界面的界面膜强度.

最后, 选用辽河原油配制与之前两种原油具有相同含水率的乳状液进行相同方式的太赫兹时域光谱观测. 图 7 给出了 27 h 之内的太赫兹实验观测结果, 其中 L1-L20 为 70 min 内的连续观测, L21-L23 为 5 h 后的扫描结果, L24, L25 为 L23 之后 20 h 的观

图 6 (网络版彩图)中东原油乳状液的太赫兹振幅随扫描时间的变化

Figure 6 (Color online) THz amplitudes over scan time of Middle East crude oil emulsions (mid 1-mid 11 are continuous measurement).

图 7 (网络版彩图)辽河原油乳状液稳定性的太赫兹时域光谱观测

Figure 7 (Color online) Terahertz spectroscopic observations of stability of Liaohe crude oil emulsions.

测结果. 由于所选用的辽河原油沥青质和胶质含量较高、加之黏度较大, 所配制的乳状液十分稳定, 从图 7 中可以看到的是其在整个 27 h 的扫描时间内太赫兹时域光谱幅值上升幅度很小. 具体地, 从第 1 次扫描(L1)到 5 h 之后的扫描(L21), 幅值从 6.35 mV 仅上升到 7.50 mV, 上升速率仅为 0.0029 mV/min.

可以看出, 辽河原油乳状液十分稳定. 与之前渤海、中东原油两种原油乳状液观测结果不同的是, 辽河原油乳状液在经过 26 h 的静置后, 其太赫兹时域光谱幅值反而出现了微小的下降, 从 7.50 mV 下降至 7.30 mV. 经过分析和推理, 我们认为这种下降现象与辽河原油乳状液可能发生的老化过程有关. 即在辽河原油乳状液静置的过程中, 乳状液向老化过程转化, 原油中含有的天然表面活性剂充分吸附到油水分界面上, 导致乳状液比之前更加的稳定, 反映在太赫兹时域光谱幅值的下降. 图 8 为辽河原油乳状液的太赫兹时域光谱幅值随扫描次数(对应于扫描时间)的变化.

综上所述, 对于渤海原油乳状液, 经过 273 min 后, 振幅从 8.1 mV 上升至 41 mV, 幅值上升了 406%, 上升速率为 0.1205 mV/min; 对于中东原油乳状液, 经过 272 min 后, 太赫兹幅值从 6.80 mV 上升至 10 mV, 幅值上升了 47%, 上升速率为 0.0118 mV/min. 对于辽河原油乳状液, 从第 1 次扫描到 5 h 之后的扫描, 幅值从 6.35 mV 仅上升到 7.50 mV, 幅值仅上升

图 8 (网络版彩图)辽河原油乳状液的太赫兹振幅随时间的变化

Figure 8 (Color online) THz amplitudes over scan time of Liaohe crude oil emulsions.

了 18%, 上升速率仅为 0.0029 mV/min. 上述数据对比从定量上给出了相同时间段内 3 种不同产地的原油乳状液的破乳快慢程度及稳定性差异.

尽管由渤海原油、中东原油、辽河原油这 3 种不同产地的原油所配制的乳状液具有相同的颜色, 其三者却呈现出显著不同的热力学稳定性, 这通过太赫兹时域光谱的实时变化得到了证明和体现. 究其原因, 最主要是由于 3 种原油产地不同, 并具有不同含量的沥青质、胶质等天然乳化剂. 在沥青质和胶质含量方面, 辽河原油最多, 中东原油其次, 渤海原油最少. 如前所述, 沥青质和胶质作为天然活性剂能吸附在油水分界面处形成具有一定强度和厚度的界面膜, 沥青质和胶质含量越高, 所形成的界面膜厚度越大、强度也越大. 界面膜的存在在一定程度上阻碍了乳状液中作为分散相的水滴之间所发生聚并作用, 从而降低了液滴的聚并速率, 有利于原油乳状液的稳定. 此外, 原油乳状液中沥青质和胶质含量增大还能增加原油乳状液外相的黏度, 外相黏度的增加将导致液滴扩散系数的减小, 从而导致分散相水滴碰撞频率和聚合速度的降低, 与此同时, 液滴的布朗运动也受到阻碍, 这些都有利于形成更稳定的乳状液.

3 原油乳状液类型识别

原油乳状液是十分复杂的分散体系, 以油包水型(W/O)乳状液为主, 原油产地、开采方式、温度、压力、水相性质(盐度、pH)等因素使原油乳状液性质千变万化. 按照油和水在油水混合体系中连续性的不同, 可将原油乳状液分为油包水(W/O)和水包油(O/W)两种基本类型. 例如, 在油包水乳状液中, 原油为连续相(也称外相)介质, 水为分散相(内相)介质; 在水包油中则与之相反. 在形成稳定的油包水或水包油乳状液的过程中, 乳化剂在其中起到了关键的作用. 原油乳状液的稳定性主要取决于沥青质、胶质等天然乳化剂吸附在油水界面上形成的界面膜的性质, 这种界面膜有两个特点: 界面张力较大和膜的强度大.

在注水开发和提高采收率技术中, 储层岩石润湿性的研究十分重要和关键. 在石油勘探和开发领域, 通常将储层岩石颗粒分为亲水性、中间性和亲油性 3 种. 当储层岩石的润湿性不同时, 孔隙中流体的分布形态也呈现出截然不同的分布差异. 显然, 当储

层岩石为亲油性时, 开发过程中岩石孔隙空间内的残余油将普遍存在. 通常需要根据储层岩石润湿性的不同及储层孔隙性和孔隙结构差异来选择对应类型的乳状液以对储层原油进行驱替. 因此, 在实际原油开采过程中, 乳状液的类型及稳定性对于储层原油的驱替效果有着重要影响. 之前学者的研究结果表明, 利用乳状液对经过水驱后的储层再次进行驱替, 能够将储层中的各类残余油有效地驱替出来, 从而大幅度地提高了油田的采收率.

在油田进入开发阶段后, 由于受到岩石润湿性、储层微观孔隙结构以及采油驱替过程中所选用的驱替物质的影响, 孔隙中的流体既能形成油包水乳状液, 也能形成水包油乳状液. 如何对这两种乳状液类型进行快速判别从而选择合适类型的驱替液体对储层原油进行有效驱替便成为摆在石油开发人员面前的一个重要难题. 基于对上述实际生产课题的思考, 本节考察油包水和水包油两种类型乳状液太赫兹时域光谱的响应差别, 从而为太赫兹光谱方法判断原油乳状液的类型提供依据, 也为今后利用太赫兹光谱指示储层岩石润湿性及其变化提供可能性.

本节中原油乳状液采用中东原油加水并通过在高速搅拌机中进行搅拌的方式进行配制, 所采用的中东原油的沥青质、胶质和石蜡含量分别为 0.44%, 11.51% 和 8.29%. 原油密度、黏度和 API 比重分别为 0.8968 g/cm³(20°C), 245.22cP(20°C) 和 26.99. 配制的方式为不断向初始原油中加入确定含量的蒸馏水的方式进行, 每一种乳状液均需要搅拌 5 min 时间使其混合均匀. 表 1 给出了所配制的 20 种原油乳状液的含水率信息, 根据油和水在混合物中所占的体积相对含量多少, 可将其划分为油包水型乳状液和水包

表 1 20 个原油乳状液样品的含水率值

Table 1 Water content of twenty crude oil emulsions

乳状液编号	含水率 (质量分数(%))	乳状液编号	含水率 (质量分数(%))
e1	9.07	e11	58.50
e2	16.71	e12	62.31
e3	23.28	e13	65.47
e4	28.91	e14	68.18
e5	33.79	e15	70.55
e6	38.10	e16	72.65
e7	42.01	e17	74.51
e8	45.50	e18	76.19
e9	48.65	e19	77.69
e10	54.08	e20	79.21

油型乳状液两种基本类型. 其中乳状液 e1–e9 为油包水型乳状液, e12–e20 为水包油型乳状液, 中间两种 e10 和 e11 为过渡型乳状液(或称为中间型乳状液).

为了提高太赫兹光谱测量的信噪比, 同时考虑到水包油型乳状液对太赫兹波的强吸收, 将配好的乳状液通过注射器注入到透明聚乙烯薄膜中进行测量, 由于薄膜厚度很小, 能保证水包油型乳状液中太赫兹时域脉冲信号的透过. 保证每次注入乳状液的体积为严格的 1.0 mL, 注入结束后随即进行太赫兹时域光谱测量, 测量时保证太赫兹光斑垂直照射在乳状液中心区域. 透过乳状液的太赫兹脉冲通过另一侧的太赫兹波探测器探测接收. 图 9 给出了乳状液注入到透明聚乙烯薄膜之后所呈现的形态.

不同含水率和不同类型的乳状液其太赫兹脉冲振幅和时间延迟呈现出不同的差异(图 10). 为了进一步寻找不同乳状液太赫兹响应的规律, 将时域谱转换至频域谱, 得到如图 11(选取部分有代表性的实验点)所示的不同含水乳状液的吸收系数和太赫兹频率的变化关系. 随着含水率的增加, 乳状液对太赫兹波的

图 9 (网络版彩图)乳状液在透明塑料薄膜中的形态

Figure 9 (Color online) Form of emulsions in transparent plastic film.

图 10 (网络版彩图)油包水和水包油乳状液系列的太赫兹时域光谱

Figure 10 (Color online) THz time domain spectra of W/O and O/W emulsions.

图 11 (网络版彩图)油包水和水包油两种类型乳状液的吸收特性差异

Figure 11 (Color online) Difference of absorption characteristics between water in crude oil emulsions and crude oil in water emulsions.

吸收衰减作用增强. 进一步对比油包水乳状液和水包油乳状液的太赫兹吸收特征, 不难发现, e1–e9 这 9 种乳状液(油包水型)与 e12–e20 9 种乳状液(水包油型)呈现不同的吸收特征, 即油包水型不存在特征吸收峰, 而水包油型乳状液却出现了一致的吸收峰. 经过初步分析, 认为该吸收峰的存在反映了水包油乳状液和油包水乳状液在油相和水相分布特征上的差异. 在油包水型(W/O)乳状液中, 油为连续相, 水为分散相, 当太赫兹脉冲照射在装有油包水型乳状液的薄膜中时, 连续相的油相为太赫兹波的向前传播提供了便捷通道, 此时太赫兹波会选择性的避开油水分界面和分散相水滴而尽可能地在油相中传播, 其绝大部分能量从连续相的原油中透过从而被另一侧的太赫兹接收器探测接收. 与此不同的是, 当太赫兹波照射在水包油型(O/W)乳状液中时, 此时油变为分散相, 水成为连续相, 这时太赫兹波无法在原油中进行连续传播, 而需要反复经过多个油水分界面向前传播且被衰减. 由于分界面处聚集了大量的沥青质、胶质等极性物质和分子量较大的烃类物质, 且这些物质在太赫兹波段存在特征吸收峰, 该吸收峰即为本实验中所有的水包油型乳状液所观察到的特征吸收峰. 除此之外, 在水包油型乳状液中的油水分界面对太赫兹波的衰减过程中, 分界面对太赫兹波能量的衰减致使其上面的电荷发生变化, 该电荷变化也极有可能参与到对太赫兹波的共振吸收过程之中.

4 流体分界面的太赫兹光谱探测

在石油工业中, 流体分界面的探测工作是广泛存在的, 例如地层中油层水层气层的识别以及分界面的确定、多相流中层状流的界面变化监测、油罐中原油液位变化的探测等等. 尽管目前已发展了多种探测方法如电导率法、密度计法、声波脉冲法、超声法和压力梯度法等, 但是当前的方法普遍存在容易受环境变化的影响(如温度、密度变化)、测量速度慢、无法实现实时在线监测等缺点, 因此有必要发展一种新型的快速在线监测方法和技术. 根据太赫兹电磁波的传播理论和对介质响应特征可知, 不同的介质对太赫兹波具有不同的吸收和折射特性. 原油、水、天然气对太赫兹波呈现出不同的响应特征, 充分利用这些响应特征的差异, 可实现流体分界面的太赫兹光谱探测.

为了考察太赫兹波在流体分界面处的响应特征, 将太赫兹脉冲光斑依次从流体分界面的不同位置进行垂直照射, 并在液体分界面的另一侧通过太赫兹波探测器进行接收, 测量示意图如图 12 所示. 本节中所使用的太赫兹脉冲光斑(THz beam)的直径 D 为 14.2 mm(半径 $R=7.1$ mm), 太赫兹光斑正中心的垂直高度为 4.45 cm. 所用石英样品池的宽度和高度分别为 20 和 75 mm. 测量时通过增减样品池中原油的含量(或者调整石英样品池的高度, 与增减样品池中原

图 12 (网络版彩图)太赫兹波照射在油气分界面的不同位置处

Figure 12 (Color online) Terahertz wave irradiates oil interface of different positions.

油的含量效果等同)来控制太赫兹光斑在油气分界面处的相对位置, 第 1 次测量对应图 12(a)所示(太赫兹光斑主体从液面下方的原油中透过, 光斑的一小部分从液面上方的空气中透过), 随后将样品池中的原油高度依次降低(对应于太赫兹光斑向空气方向移动), 一共得到了分界面 7 个不同位置处的太赫兹时域光谱, 第 7 次扫描的位置为图 12(b)所示, 对应于分界面正好处于光斑的正中心位置处.

图 13 为分界面从太赫兹光斑的空气一侧向光斑直径方向过渡(p1-p7)的 7 个不同位置对应的太赫兹时域光谱. 从中不难发现, 由于太赫兹波在原油中的折射率大于在气体中的折射率, 直接导致了太赫兹波在气体部分的传播速度快于在原油中的传播速度, 在太赫兹时域光谱中表现为从气体中透射过来的太赫兹波先于从原油中透射过来的太赫兹波达到, 这一规律在分界面的 7 个不同位置处呈现了良好的一致性. 在此将其定义为流体分界面处太赫兹脉冲的双峰响应. 与此同时, 随着太赫兹光斑在油气分界面处相对位置的提升, 从气体中透射过来的信号能量逐渐上升, 即体现为图 13 中太赫兹时域光谱波形中第 1 个峰能量的增强; 相应地, 从分界面下方的原油中透射过来的太赫兹时域光谱能量减小, 即图中第 2 个峰能量的逐渐减弱.

透过气体部分的太赫兹脉冲能量与太赫兹光斑与空气部分的接触面积成正比例关系, 这在图中第 1 个峰的能量上升关系中得到了证实. 为了进一步考察和明确透过气体的太赫兹脉冲能量与光斑面积之

图 13 (网络版彩图)油气分界面不同位置处的太赫兹时域光谱

Figure 13 (Color online) THz time domain spectra of oil interface of different positions.

间的关系, 首先考察了从空气中透射过去的太赫兹光斑面积与太赫兹脉冲能量之间的关系. 如图 14, 红色横线代表原油和空气的分界面, R 为太赫兹光斑半径, H 为太赫兹光斑顶点与原油和空气分界面的高度差, 阴影部分为太赫兹光斑与气体部分的相交面积的一半(由于相交面积对于 Y 轴是对称关系, 此处考察 XY 平面中第一象限的情形). 在计算阴影部分面积时, 做出如下两个假设: (1) 分界面为水平且没有厚度; (2) 太赫兹光斑为规则圆形. 这样, 阴影部分的相交面积可表示为

$$S = \frac{1}{4} \pi R^2 - \frac{1}{2} R^2 \arcsin\left(\frac{R-H}{R}\right) - \frac{R-H}{2} \sqrt{R^2 - (R-H)^2}.$$

从理论上, 我们假定太赫兹光斑的能量密度在整个光斑区域是均匀分布的. 将第 1 个峰的峰值分别提取出来, 并与归一化的理论值进行比较, 如图 15 所示, 可以看出, 实际测量得到的第 1 个峰的振幅值的上升趋势比理论值更明显, 即上升速率更快, 这反映出太赫兹光斑在其面积范围内能量的非均匀性. 通过实验测量结果可以推断, 在太赫兹光斑从边缘向中心过渡的过程中, 太赫兹光斑的能量密度不断增大, 至太赫兹光斑正中心时, 达到最大值. 通过上述分析与比较, 推断太赫兹脉冲光斑的能量密度在光斑径向上并非均匀分布, 而实际为高斯正态分布.

图 14 (网络版彩图) 光斑接触面积与高度差的关系示意图
Figure 14 (Color online) Sketch of contact area and height difference.

图 15 (网络版彩图) 理论值与实验值的比较(横坐标为实际高度差 H , 纵坐标为归一化幅值)

Figure 15 (Color online) Comparison between theoretical value and experimental value (x axis indicates the height difference and y axis indicates normalized amplitude).

进一步对太赫兹脉冲双峰能量的变化进行分析, 得到了如图 16 所示的能量关系(黑色方点代表从分界面下方的原油中透射过来的太赫兹脉冲振幅, 红色圆点代表从分界面上方的气体中透射过来的太赫兹脉冲振幅, 绿色正三角点代表二者的振幅之和, 蓝色倒三角点代表二者振幅的平方和). 可以看出无论是将两个峰的振幅直接相加还是做平方和运算, 在太赫兹光斑从原油一侧向分界面正中心转移的过程中, 其总能量都出现了一定的下降, 由于气体对太赫兹波的衰减作用小于原油的衰减作用(太赫兹总能量本

图 16 (网络版彩图) 油气分界面处太赫兹双峰能量的变化
Figure 16 (Color online) Variation of the double peak energy of oil interface.

应呈现增大的倾向), 因此太赫兹能量衰减的出现极有可能和液面的存在及其性质有关. 总能量的衰减说明油气分界面的存在对太赫兹波的能量一定具有衰减作用, 且当太赫兹波光斑位于分界面的正中心位置时, 其能量衰减达到最大.

5 结论

与常规的乳状液稳定性评价方法相比, 最新发展起来的太赫兹时域脉冲光谱不易受到外界因素的影响, 它能够通过探测太赫兹光斑照射区域范围内水滴的分布和含量变化来指示原油乳状液中分散相液滴的聚并速率和过程, 从而实现对原油乳状液稳定性进行快速、精确评价. 通过对两种基本类型乳状液在太赫兹波段吸收特性的研究发现, 水包油型乳状

液存在特征吸收峰, 该特征吸收峰的存在反映了油包水乳状液和水包油乳状液在结构上的差异, 并可通过乳状液的太赫兹吸收特性来快速评价乳状液的基本类型, 实验研究深化了乳状液体系与太赫兹波相互作用的认识. 油水分界面的太赫兹探测的实验结果和分析表明, 太赫兹对流体分界面十分敏感, 太赫兹光斑在分界面附近的相对位置可通过太赫兹的双峰响应得到体现, 通过分析双峰的形态及相对能量的大小, 可实现油水界面的精确探测.

基于上述实验研究成果, 可以推测的是, 随着太赫兹技术本身的不断发展和成熟, 未来其在油气水多相体系的研究中一定能取得更多的突破, 也期待这一前沿尖端技术能更好更快地和石油行业相结合, 产生良好的应用效果和经济效益.

致谢 感谢中国石油大学(北京)油气光学探测技术北京市重点实验室给予的测试帮助.

参考文献

- 1 Johan S, Narve A, Inge H A, et al. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions: Recent characterization techniques and high pressure performance. *Adv Colloid Interf Sci*, 2003, 100-102: 399-473
- 2 Moran K, Czarnecki J. Competitive adsorption of sodium naphthenates and naturally occurring species at water-in-crude oil emulsion droplet surfaces. *Colloid Surface A Physicochem Eng Aspects*, 2007, 292: 87-98
- 3 李明远. 原油乳状液稳定研究之五-北海原油乳状液的稳定与破乳. *石油学报(石油加工)*, 1995, 11: 1-5
- 4 李明远. 原油乳状液稳定研究之六-界面膜特性与原油乳状液稳定性. *石油学报(石油加工)*, 1998, 14: 1-5
- 5 Dilson C, Maia F, João B, et al. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. *Colloid Surface A Physicochem Eng Aspects*, 2012, 396: 208-212
- 6 Chen Y J, Zhang Z Q, Yuan S L, et al. Study on the stability of kerosene-water emulsions with electrical conductance (in Chinese). *J Shandong Univ (Nat Sci Edit)*, 2003, 38: 88-91 [陈贻建, 张志庆, 苑世领, 等. 电导率法研究煤油/水乳状液的稳定性. *山东大学学报(理学版)*, 2003, 38: 88-91]
- 7 Narve A, Harald K, Johan S. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy. *J Petroleum Sci Eng*, 2002, 36: 1-17
- 8 Fan Z X, Guo X Q, Wang J X, et al. Optical evaluation method of stability of emulsified crude (in Chinese). *J China Univ Petroleum (Nat Sci Edit)*, 2007, 31: 130-133 [樊泽霞, 郭绪强, 王杰祥, 等. 原油乳状液稳定性光学评价方法研究. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2007, 31: 130-133]
- 9 Ferguson B, Zhang X C. Materials for terahertz science and technology. *Nat Mater*, 2002, 1: 26-33
- 10 Tonouchi M. Cutting-edge terahertz technology. *Nat Photonics*, 2007, 1: 97-105
- 11 Fatemah M A. Application of T-ray Spectroscopy in Petroleum Field. New York: Rensselaer Polytechnic Institute, 2005
- 12 Timothy D D, Molly J R, William W S. Single-cycle terahertz electromagnetic pulses: A new test bed for physical seismic modeling. *Geophys*, 2002, 68: 308-313
- 13 Timothy D D, Jon L J. Terahertz reflection imaging using Kirchhoff migration. *Opt Lett*, 2001, 26: 1513-1515
- 14 John A S, Michael B. Millimeter wave spectroscopy of rocks and fluids. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 062906
- 15 Zhao H, Zhao K, Bao R. Fuel properties determination of biodiesel-diesel blends by terahertz spectrum. *J Infrared Millim Terahertz Wave*, 2012, 33: 522-528

- 16 Tian L, Zhao K, Zhou Q L, et al. Quantitative analysis for monitoring formulation of lubricating oil using terahertz time-domain transmission spectroscopy. *Chin Phys Lett*, 2012, 29: 043901
- 17 Zhao H, Zhao K, Tian L, et al. Spectrum features of commercial deriv fuel oils in terahertz region. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2012, 55: 195–198
- 18 Bao R M, Wu S X, Zhao K. Applying terahertz time-domain spectroscopy to probe the evolution of kerogen in close pyrolysis systems. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2013, 56: 1603–1605
- 19 Jin W J. Experimental measurements of water content in crude oil emulsions by terahertz time-domain spectroscopy. *Appl Geophys*, 2013, 10: 506–509
- 20 Jin W J, Zhao K. Detection and evaluation of oil and gas resources by terahertz spectroscopy (in Chinese). *Physics*, 2013, 42: 855–861 [金武军, 赵昆. 油气资源的太赫兹光谱检测与评价. *物理*, 2013, 42: 855–861]
- 21 Ge L N, Zhan H L, Leng W X, et al. Optical characterization of the principal hydrocarbon components in natural gas using terahertz spectroscopy. *Energy Fuel*, 2015, 29: 1622–1627
- 22 Zhan H L, Wu S X, Bao R M, et al. Qualitative identification of crude oils from different oil fields using terahertz time-domain spectroscopy. *Fuel*, 2015, 143: 189–193
- 23 Zhan H L, Wu S X, Bao R M, et al. Water adsorption dynamics into active carbon probed by terahertz spectroscopy. *RSC Adv*, 2015, 5: 14389–14392
- 24 Jiang C, Zhao K, Zhao L J, et al. Probing disaggregation of crude oil in magnetic field with terahertz time-domain spectroscopy. *Energy Fuels*, 2014, 28: 483–487
- 25 Qin F L, Li Q, Zhan H L, et al. Probing the sulfur content in gasoline quantitatively with terahertz time-domain spectroscopy. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2014, 57: 1404–1406
- 26 Li Q, Zhao K, Zhang L W, et al. Probing PM_{2.5} with terahertz wave. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2014, 57: 2354–2356
- 27 Dong C, Bao R M, Zhao K, et al. Terahertz time-domain spectroscopy of simulated pore structure to probe particle size and porosity of porous rock. *Chin Phys B*, 2014, 23: 127802
- 28 Leng W X, Ge L N, Zhan H L, et al. Pressure dependent terahertz optical characterization of heptafluoropropane. *Chin Phys B*, 2014, 23: 107804
- 29 Jin W J, Zhao K, Yang C, et al. Probing water content in crude oil emulsions by terahertz time domain spectroscopy. *Appl Geophys*, 2013, 10: 496–499
- 30 Tian L, Zhao K, Zhou Q L, et al. Optical parameters of zinc dialkyldithiophosphate in terahertz regime. *OPTIK*, 2013, 124: 554–556
- 31 Jin W J, Li T, Zhao K, et al. Monitoring the reaction between AlCl_3 and o-xylene by terahertz spectroscopy. *Chin Phys B*, 2013, 22: 118701

Terahertz characterization and evaluation of crude oil emulsions

JIN WuJun^{*} & LI Jun

SINOPEC, Petroleum Exploration and Production Research Institute, Beijing 100083, China

Experimental researches including emulsion's stability, type identification and fluid interface detection have been carried out by terahertz technology in this paper. Stabilities of three crude oil emulsions and the demulsification process have been monitored by real-time terahertz spectroscopy. Meanwhile, O/W emulsions rather than W/O emulsions demonstrate characteristic absorption peaks at special frequency. These characteristic absorption peaks can be used to determine the concrete type of crude oil emulsions. The results will provide experimental foundation and data preparation for terahertz applications in quick quantitative evaluation and identification of crude oil emulsions.

crude oil emulsions, stability evaluation, emulsions type identification, fluid interface detection

PACS: 89.30.aj, 77.84.Nh, 87.50.U-

doi: 10.1360/SSPMA2015-00147