

文章编号:1002-2082(2019)04-0692-07

基于激光拉曼光谱的钻井液中含烃浓度定量识别研究

付洪涛¹, 杨二龙¹, 李存磊², 刘建美³, 董 驰¹, 宋立甲¹, 郭春萍¹

(1. 东北石油大学 石油工程学院, 黑龙江 大庆 163318; 2. 辽宁石油化工大学 石油工程学院, 辽宁 抚顺 113001;
3. 大庆榆树林油田开发有限责任公司, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 钻井液中的烃能够显示出地层的含油气情况, 地层含油气浓度的检测对识别真假油气显示, 特别是准确解释和评价油气层具有重要意义。基于激光拉曼光谱技术具有连续、快速、直接检测样品的独特优势, 开展了激光拉曼光谱技术应用于钻井液中含烃浓度定量识别的研究。实验室条件下搭建的激光拉曼在线检测系统对 $C_7 \sim C_{14}$ 正构烷烃及苯进行了检测与振动模式指认, 在水基钻井液中优选正辛烷作为标志烃, 基于最小二乘法建立了水基钻井液中正辛烷不同特征峰数学模型, 在 $1\ 298\ \text{cm}^{-1}$ 频移处振动强度与正辛烷含量具有良好的线性关系; 在柴油基钻井液中优选苯作为标志烃, 基于最小二乘法建立了油基钻井液中苯的不同特征峰数学模型, 在 $986\ \text{m}^{-1}$ 频移处振动强度与添加苯含量具有良好线性关系。实验结果表明: 激光拉曼光谱技术可用于钻井液中含烃浓度的检测, 为反演地层含油气浓度, 提高油气层判识精度提供了一种新的途径。

关键词: 激光拉曼; 钻井液; 油气浓度; 烷烃; 苯

中图分类号: TN249

文献标志码: A

DOI: 10.5768/JAO201940.0407003

Quantitative identification of hydrocarbon concentration in drilling fluid based on laser Raman spectroscopy

FU Hongtao¹, YANG Erlong¹, LI Cunlei², LIU Jianmei³, DONG Chi¹, SONG Lijia¹, GUO Chunping¹

(1. School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;
2. School of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;
3. Daqing Yushulin Oilfield Development CO., LTD., Daqing 151100, China)

Abstract: The hydrocarbons in the drilling fluid can indicate the hydrocarbon content of the formation. The detection of oil and gas concentration in the stratum is of great significance for the identification of true and false oil and gas, especially for the accurate interpretation and evaluation of oil and gas layers. Based on the unique advantages of continuous, rapid and direct detection of samples by laser Raman spectroscopy, we carried out researches on quantitative Raman detection of hydrocarbon concentration in drilling fluid. The laser Raman online detection system was built under laboratory conditions which was used to detect $C_7 \sim C_{14}$ normal paraffin and benzene. The n-octane was selected as the marker of alkanes in water-based drilling fluid and the mathematical models of different characteristic peaks of n-octane in water-based drilling fluid

收稿日期: 2018-11-16; 修回日期: 2019-02-19

基金项目: 国家科技重大专项(2016ZX05010003-003); 黑龙江省教育厅人才类项目(UNPYSCT-2016128); 辽宁省基本科研项目(L2017LQN017)

作者简介: 付洪涛(1995—), 男, 硕士研究生, 主要从事油气田开发渗流理论及钻井液化学研究。

E-mail: 879349371@qq.com

通信作者: 杨二龙(1976—), 男, 博士, 教授, 主要从事油气田开发渗流理论及钻井液化学研究。

E-mail: yel13796988396@126.com

were established based on the least square method. The vibration intensity at the frequency shift of $1\ 298\ \text{cm}^{-1}$ has a good linear relationship with n-octane content. The benzene was selected as the marker hydrocarbon in the diesel oil drilling fluid and the mathematical model of different characteristic peaks of benzene in oil drilling fluid were established based on the least square method. The vibration intensity at the frequency shift of $986\ \text{cm}^{-1}$ has a good linear relationship between the vibration intensity and the content of added benzene. The experimental results show that the laser Raman spectroscopy can be used for in-situ detection of hydrocarbon concentration in drilling fluid and has good stability and repeatability in order to provide a new way for the inversion of oil and gas concentration and improving the accuracy of oil and gas reservoir identification.

Key words: laser Raman; drilling fluid; oil and gas concentration; alkanes; benzene

引言

钻井液中的烃能够显示出地层的油气情况,实时检测钻井液烃类技术已成为在油气勘探过程中找寻油气的关键手段^[1]。目前钻井液中含烃检测技术还停留在气态阶段,且只能实时检测 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 烃类组分,气测录井不能检测常温常压的液态烃类^[2-5]。探索实时检测重烃的方法,实现钻井液中所有烃类的实时检测,能够清晰、真实、定量地反映储层的油气信息,提高钻井质量,节省油气勘探成本^[6-7]。激光拉曼光谱是一种以拉曼效应为基础建立起来的散射光谱分析技术,可提供样品丰富的分子振动和转动信息^[8-9]。早期由于拉曼效应产生的光谱信号强度较弱,拉曼光谱的应用研究发展较为缓慢,直到近代,表面增强拉曼光谱技术和激光技术的突破,拉曼光谱信号强度得以大幅提升,使之成为目前研究物质分子结构信息和分析测试的重要手段^[10]。

基于激光拉曼光谱技术具有连续、快速、直接检测样品的独特优势^[11],将激光拉曼光谱技术应用于钻井液中含油气浓度定量识别研究。实验室条件下搭建的激光拉曼检测系统对 $\text{C}_7\sim\text{C}_{14}$ 正构烷烃及苯进行了原位检测与振动模式指认,优化出水基和柴油基钻井液中含油气物质中的标志性拉曼特征峰频移,并建立相应的数学模型,实验结果证明了激光拉曼光谱技术用于钻井液中含油气浓度的原位检测的可行性,并展望了激光拉曼光谱技术应用于钻井液中含油气浓度检测的研究方向,以为相关的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 实验环境与材料

实验环境:保持实验室内封闭环境,温度维持

在 $25^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$,避免室外温度对实验温度造成干扰;保持实验室内与室外压力一致,即标准大气压 $1\ \text{atm}$;激光拉曼设备避免与强光接触,实验时无阳光、白炽灯照射。

实验材料: $\text{C}_7\sim\text{C}_{14}$ 正构烷烃、苯单质、水基钻井液 ($\text{H}_2\text{O}\ 100\ \text{g}$, 岩石碎片 $150\ \text{g}$, $\text{BaSO}_4\ 70\ \text{g}$, $\text{NaCl}\ 3.5\ \text{g}$, 膨胀土 $10\ \text{g}$, 碳酸钠 $12.5\ \text{g}$, 铁铬红木素 $0.15\ \text{g}$, 其他地层矿物 $10\ \text{g}$, 增粘剂 $0.3\ \text{g}$)、密度为 $0.832\ \text{g/mL}$ 的柴油基。

1.2 实验仪器与步骤

SSR-200 便携式拉曼光谱仪,激发波长: $785\ \text{nm}\pm 0.5\ \text{nm}$, 光谱范围: $150\ \text{cm}^{-1}\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$, 激光功率范围: $0\sim 500\ \text{mW}$, 光谱分辨率: $\leq 10\ \text{cm}^{-1}$; 移液器: $0\sim 100\ \mu\text{m}$; 比色皿若干; 数据处理软件 Origin。

激光拉曼在线检测系统工作原理如图 1 所示,便携式激光拉曼光谱仪发出光源,通过光纤和拉曼探头射到样品池里的待测样品,激发出的拉曼散射光,再通过光纤探头进行收集,光纤将信号传输入便携式激光拉曼光谱仪,通过计算机对拉曼光谱进行预处理并分析模型,最后获得待测样本对应的成分含量和其他组成指标。

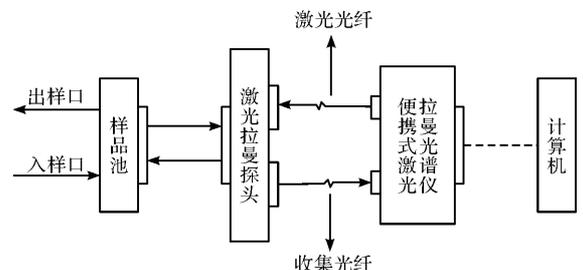


图 1 激光拉曼在线检测系统原理图

Fig. 1 Schematic of laser Raman online detection system

采用正辛烷与钻井液中澄清溶液,分别配制

成正辛烷体积占比为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 的混合溶液；采用单质苯与柴油基，分别配制成添加的单质苯体积占比为 2%、4%、6%、8%、10%、12%、14%、16% 的混合溶液。

实验中取单质或配制好的混合溶液于比色皿中，迅速密封后进行检测。随着积分时间以及积分次数的增加，信噪比增加，综合考虑需要对钻井液进行连续快速的检测，选择激光拉曼积分时间为 1 000 ms，激光功率 300 mW，平均积分 5 次。

2 结果与讨论

2.1 正构烷烃及单质苯激光拉曼光谱分析

在获取激光拉曼光谱的过程中，由于受到激发光强的漂移、热稳定噪声、试样放置位置等因素的干扰，得到的激光拉曼光谱通常具有较大的信噪，掩盖所需的光谱信息，因此为减小上述影响，需对原始数据进行预处理，以获取更好的激光拉曼光谱，进行准确定量分析^[12-13]。本文采用傅里叶变换对激光拉曼光谱进行荧光滤除，并做了光滑处理。

烃类光谱非常密集复杂，找到标志性特征峰对于烃类浓度的定量检测具有重要意义。烷烃的拉曼振动形式有碳碳伸缩、碳碳变形、碳氢伸缩、碳氢摇摆和各个化学键的耦合。C-C 骨架变形拉曼频移集中在 $800\text{ cm}^{-1} \sim 890\text{ cm}^{-1}$ 谱带；C-C 骨架伸缩振动拉曼频移集中在 $1\ 430\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 谱带； CH_2 面内摇摆振动拉曼频移集中在 $1\ 200\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 310\text{ cm}^{-1}$ 谱带； CH_2 面内扭转振动拉曼频移集中在 $1\ 290\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 305\text{ cm}^{-1}$ 谱带； CH_2 对称变形振动拉曼频移集中在 $1\ 385\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 370\text{ cm}^{-1}$ 谱带； CH_3 变形振动拉曼频移集中在 $1\ 465\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 470\text{ cm}^{-1}$ 谱带； CH_3 反对称伸缩振动拉曼频移集中在 $2\ 960\text{ cm}^{-1} \sim 2\ 970\text{ cm}^{-1}$ 谱带； CH_2 反对称伸缩振动拉曼频移集中在 $2\ 910\text{ cm}^{-1} \sim 2\ 930\text{ cm}^{-1}$ 谱带； CH_3 对称伸缩振动拉曼频移集中在 $2\ 980\text{ cm}^{-1} \sim 2\ 990\text{ cm}^{-1}$ 谱带； CH_2 对称伸缩振动拉曼频移集中在 $2\ 950\text{ cm}^{-1} \sim 2\ 960\text{ cm}^{-1}$ 谱带；C-H 伸缩振动拉曼频移集中在 $2\ 800\text{ cm}^{-1} \sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 谱带如表 1。

由 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$ 正构烷烃及苯激光拉曼平滑处理

后的光谱如图 2 所示，饱和烷烃有相同的化学键振动、特征峰区间，相近的特征峰强度，8 种烷烃在 $300\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 300\text{ cm}^{-1}$ 谱带为烷烃分子振动的指纹区，该段谱带对烷烃 C-C 键振动和外界条件比较灵敏，通过外界条件的微小波动，导致该谱带的光谱发生显著改变，各烷烃分子差异性，能够通过该谱带的光谱频移不同来区分。在 $1\ 300\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 谱带和 $2\ 800\text{ cm}^{-1} \sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 谱带拉曼光谱波形大致相同，特征峰频移相近，且具有独特的波形和稳定的特征峰。8 种烷烃在 $1\ 300\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 频移内拉曼效应较强，由 C-H 弯曲振动、C-C 伸缩振动以及两者耦合振动作用产生；8 种烷烃在 $2\ 800\text{ cm}^{-1} \sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 谱带的拉曼光谱最强，由碳氢键振动所引起，且碳氢键振动特征峰无明显差异；8 种烷烃在 $1\ 600\text{ cm}^{-1} \sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 谱带以及 $3\ 000\text{ cm}^{-1} \sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 谱带强度相对较弱，无特征峰，不能作为表征烷烃的标志区。

苯的拉曼振动形式有环呼吸振动、环伸缩振动、C-H 面内弯曲振动、C=C 苯环骨架伸缩振动和 C-H 伸缩振动，如图 2，苯面外环变形振动拉曼频移集中在 $200\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 谱带；面内环变形振动拉曼频移集中在 $400\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 谱带；苯环呼吸振动拉曼频移集中在 $600\text{ cm}^{-1} \sim 620\text{ cm}^{-1}$ 谱带；C-H 面外弯曲振动拉曼频移集中在 $650\text{ cm}^{-1} \sim 910\text{ cm}^{-1}$ 谱带；C=C 伸缩和 C-H 摇摆耦合振动拉曼频移集中在 $1\ 000\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 谱带；C-H 面内弯曲振动拉曼频移集中在 $1\ 100\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 谱带；C-H 摇摆振动拉曼频移集中在 $1\ 150\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 谱带；C=C 伸缩振动（苯环骨架振动）拉曼频移集中在 $1\ 560\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 谱带；C-H 伸缩振动拉曼频移集中在 $3\ 000\text{ cm}^{-1} \sim 3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 谱带，如表 2。 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$ 正构烷烃及苯激光拉曼平滑处理后的光谱，苯的拉曼指纹光谱中特征峰数目仅有 3 个，且均尖锐突出，其中以 986 cm^{-1} 特征峰拉曼强度值最大，是苯区分其他多环烷烃物质的特征峰。拉曼频移小于 $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 的谱带中，在 599 cm^{-1} 频移处产生环呼吸振动，在 986 cm^{-1} 频移处产生环伸缩振动，验证了苯是环状联结结构，因此 $500\text{ cm}^{-1} \sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 拉曼谱带是识别苯环类物质存在的重要谱带，在苯 $3\ 000\text{ cm}^{-1} \sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 的谱带内， $3\ 057\text{ cm}^{-1}$ 特征峰由苯的 C-H 伸缩振动产

生,也具有较高的振动强度如表2。

表1 烷烃主要拉曼特征峰频移

Table 1 Main Raman characteristic peak frequency shifts of alkanes

化学结构	相应光谱谱带/ cm^{-1}
C-C 骨架伸缩振动	800~890
C-C 伸缩振动	1 430~1 450
CH_2 面内摇摆振动	1 200~1 310
CH_2 面内扭转振动	1 290~1 305
CH_3 对称变形振动	1 385~1 370
CH_3 变形振动	1 465~1 470
CH_3 反对称伸缩振动	2 960~2 970
CH_2 反对称伸缩振动	2 910~2 930
CH_3 对称伸缩振动	2 980~2 990
CH_2 对称伸缩振动	2 950~2 960
C-H 伸缩振动	2 800~3 000

表2 苯主要拉曼特征峰频移

Table 2 Main Raman characteristic peak frequency shifts of benzene

化学结构	相应光谱谱带/ cm^{-1}
面外环变形振动	200~400
面内环变形振动	400~1 000
环呼吸振动	600~620
C-H 面外弯曲振动	650~910
环伸缩振动	990~1 000
$\text{C}=\text{C}$ 伸缩和 C-H 摇摆耦合振动	1 000~1 700
C-H 面内弯曲振动	1 100~1 200
C-H 摇摆振动	1 150~1 450
$\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动(苯环骨架振动)	1 560~1 600
C-H 伸缩振动	3 000~3 100

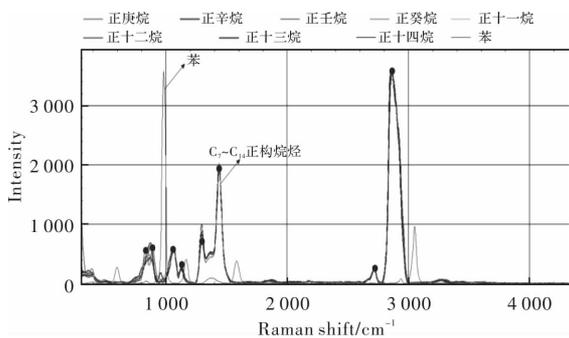


图2 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$ 正构烷烃及苯激光拉曼光谱

Fig. 2 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{14}$ n-alkanes and benzene laser Raman spectra

2.2 正构烷烃在水基钻井液中激光拉曼光谱分析

在烷烃的激光拉曼振动光谱中,正辛烷区别于高挥发性烷烃,在温度低于 100°C 的高温地层中仍为液态,且由于具有较小的分子量,在水中溶解

度高于其他液态烷烃,且正辛烷的拉曼振动更为稳定,其较为稳定的拉曼特征峰主要存在3个,在 $1\ 298\ \text{cm}^{-1}$ 频移处的 CH_2 面内扭转,在 $1\ 439\ \text{cm}^{-1}$ 频移处的 C-C 键伸缩振动,以及在 $2\ 870\ \text{cm}^{-1}$ 频移处的 C-H 键伸缩振动。定量分析正辛烷的拉曼光谱谱图,其分析的准确性依赖于拉曼谱图的信噪比,在做定量分析钻井液含烃浓度时,拉曼光谱曲线存在着很多的噪声干扰,甚至个别体积百分数的正辛烷钻井液拉曼光谱出现基线漂移。正辛烷的特征峰谱带也比较混乱,需经过荧光滤除,再经过平滑滤波处理,采用傅里叶变换得到的激光拉曼比较清晰,且表现出一定的规律性,如图3,得到的正辛烷与水基钻井液澄清液不同体积比混合溶液对应特征峰检测强度如表3。

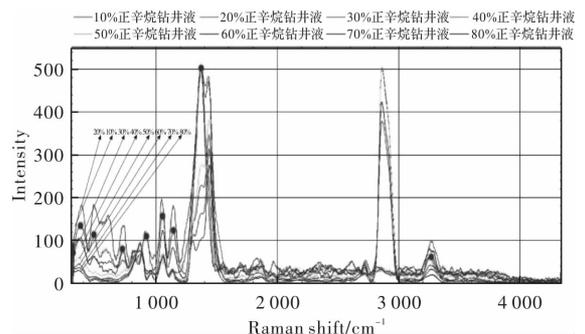


图3 正辛烷与水基钻井液澄清液不同体积比混合溶液激光拉曼光谱

Fig. 3 Laser Raman spectra of mixture solution with different volume ratios of n-octane and water-based drilling fluid clarification

表3 正辛烷与水基钻井液澄清液混合溶液对应特征峰检测强度

Table 3 Characteristic peak test intensity of mixture solution of n-octane and water-based drilling fluid clarification

体积 分数/%	质量 分数/%	检测强度		
		特征峰 $1\ 298\ \text{cm}^{-1}$	特征峰 $1\ 439\ \text{cm}^{-1}$	特征峰 $2\ 870\ \text{cm}^{-1}$
10	8.19	1 242	2 864	563
20	16.71	1 308	2 866	713
30	25.59	1 413	3 095	858
40	34.85	1 537	3 160	902
50	44.52	1 593	3 179	1 004
60	54.62	1 729	3 333	1 381
70	65.19	1 802	3 349	2 016
80	76.25	1 843	3 323	3 608

通过最小二乘法对正辛烷质量所占分数与

其 CH₂ 面内扭转产生的特征峰 1 298 cm⁻¹ 频移处的激光拉曼强度进行一元二次线性回归,正辛烷质量所占分数对应其激光拉曼强度基本在拟合曲线上,具有良好的线性关系;用最小二乘法对正辛烷质量所占分数与其 C-C 键伸缩振动产生的特征峰 1 439 cm⁻¹ 频移处的激光拉曼强度进行一元二次线性回归,当正辛烷质量分数增加至 54.62% 时,其对应的实际检测强度突然升高,

表 4 正辛烷与水基钻井液澄清液混合液中正辛烷不同特征峰频移强度拟合方程

Table 4 Fitting equation of n-octane with different characteristic peak frequency shift strengths in mixture solution of n-octane and water-base drilling fluid clarification

正辛烷特征峰频移	一元二次回归方程	拟合优度	置信度
特征峰 1 298 cm ⁻¹	$y=1\ 116.79+1\ 332.23x-469.31x^2$	0.989 0	5.44×10^{-6}
特征峰 1 439 cm ⁻¹	$y=2\ 689.78+1\ 714.72x-1\ 123.74x^2$	0.923 0	7.10×10^{-4}
特征峰 2 870 cm ⁻¹	$y=1\ 075.21-4\ 261.12x+9\ 470.15x^2$	0.929 6	5.67×10^{-4}

在正辛烷质量所占分数与不同激光拉曼频移处强度建立的数学模型中,正辛烷 CH₂ 面内扭转产生的特征峰 1 298 cm⁻¹ 频移处拟合得到的数学模型置信度最高,并且具有良好的拟合优度,因此运用正辛烷中特征峰 1 298 cm⁻¹ 频移反演水基钻井液中含油气浓度最为合适。

2.3 单质苯在柴油基中激光拉曼光谱分析

原油中一般存在大量的香烃类,其中单环苯居多,可作为原油含量的主要标志物^[14-15],但普通柴油基中一般含有 15%~20% 的苯,柴油基为主要影响因素,应用单质苯与柴油基混合溶液中单质苯的含量,对激光拉曼应用于油基钻井液中检测反演含油气浓度进行探究,在此对苯体积百分数与柴油基混合溶液激光拉曼光谱同样采用傅里叶变换进行荧光滤除,并做平滑处理,得到的拉曼曲线比较清晰,表现出一定的规律性,如图 4,得到的苯与柴油基不同体积比混合溶液对应特征峰检测强度,如表 5。

特征峰 1 439 cm⁻¹ 处强度受钻井液综合影响较大;用最小二乘法对正辛烷质量所占分数与其 C-H 键伸缩振动产生的特征峰 2 870 cm⁻¹ 频移处的激光拉曼强度进行一元二次线性回归,当正辛烷质量分数增加至 22.5%,其拉曼强度随正辛烷质量分数的增加而下降,当正辛烷体积分数超过 22.5% 时,拉曼强度随正辛烷质量百分数的增加而上升,如表 4。

表 5 苯与柴油基不同体积比混合溶液对应特征峰检测强度

Table 5 Characteristic peaks of mixture solution of benzene and diesel with different volume ratios

添加苯体积分数	添加苯质量分数	检测强度		
		特征峰 599 cm ⁻¹	特征峰 986 cm ⁻¹	特征峰 3 057 cm ⁻¹
2%	2.10%	647	5 213	1 005
4%	4.20%	675	5 695	1 082
6%	6.30%	732	6 170	1 147
8%	8.39%	764	6 501	1 215
10%	10.47%	774	6 949	1 299
12%	12.25%	995	7 400	1 796
14%	14.63%	932	7 864	1 712
16%	16.70%	893	8 336	1 607

通过最小二乘法对加入苯质量所占分数与其苯环呼吸振动产生的特征峰 599 cm⁻¹ 频移处的激光拉曼强度进行一元二次线性回归。当添加苯的体积分数达到 12.25% 时,其激光拉曼强度突然增加,对拟合曲线的回收率存在较大影响;通过最小二乘法对添加苯质量所占分数与其苯环伸缩振动产生的特征峰 986 m⁻¹ 频移处的激光拉曼强度进行一元二次线性回归,添加苯质量所占分数对应其激光拉曼强度基本在拟合线上,且具有良好的线性关系;通过最小二乘法对添加苯质量所占分数与其苯 C-H 键伸缩振动产生的特征峰 3 057 cm⁻¹ 频移处的激光拉曼强度进行一元二次线性回归,当添加苯的质量分数达到 12.25% 时,其激光拉曼强度突然增加,对拟合曲线的回收率也存在较大影响,如表 6。

— 苯:柴油 = 2%:98% — 苯:柴油 = 4%:96% — 苯:柴油 = 6%:94% — 苯:柴油 = 8%:92%
— 苯:柴油 = 10%:90% — 苯:柴油 = 12%:88% — 苯:柴油 = 14%:86% — 苯:柴油 = 16%:84%

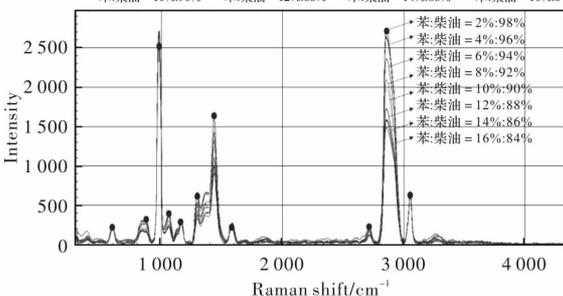


图 4 苯与柴油基不同体积比混合溶液激光拉曼光谱

Fig. 4 Laser Raman spectra of mixture solution of benzene and diesel with different volume ratios

表6 苯与柴油基混合液中苯不同特征峰频移强度拟合方程

Table 6 Fitting equation of benzene with different characteristic peak frequency intensity shifts in mixture of benzene and diesel

苯特征峰频移	一元二次回归方程	拟合优度	置信度
特征峰 599 cm^{-1}	$y=554.50+3\ 386.16x-644.86x^2$	0.717 8	1.83×10^{-2}
特征峰 986 cm^{-1}	$y=4\ 831.68+19\ 698.75x+7\ 062.02x^2$	0.998 5	3.96×10^{-8}
特征峰 3 057 cm^{-1}	$y=826.77+6\ 107.33x-3\ 959.97x^2$	0.735 7	1.55×10^{-2}

在添加苯质量所占分数与不同激光拉曼频移处强度建立的数学模型中,苯环的伸缩振动产生的特征峰 986 cm^{-1} 频移处拟合得到的线性回归方程置信度最高,并且具有良好的拟合优度,因此 986 cm^{-1} 处特征峰用于判断柴油基中苯的浓度,进而用于反演油基钻井液中含油气浓度最为合适。

3 结论

1) 针对激光拉曼技术应用于钻井液中含烃浓度定量识别进行了探索,在实验室条件下搭建了激光拉曼在线检测系统,验证了该方法应用于钻井液中含烃浓度检测的可行性。

2) 建立了激光拉曼光谱技术在水基及油基钻井液中含油气检测的基本数学模型,在水基钻井液中选用正辛烷 CH_2 面内扭转产生的特征峰 1 298 cm^{-1} 频移处,拟合效果最优;在柴油基钻井液中选用苯环的伸缩振动产生的特征峰 986 m^{-1} 频移,拟合效果最优,两种模型具有较强的线性关系,可用于钻井液中含烃浓度检测,进而显示出地层的油气情况。

3) 针对钻井液中的原有物质和增加物质(如井下渗流流体)在各种不同条件(如光照、PH 值、温度)下的改变是否产生反应还不明确;其次在激光拉曼应用于钻井液中含烃浓度的检测中多组分烃类的混合检测,需要多种烃类的识别和定量分析,综合判断钻井液中含油气浓度还有待进一步研究。

参考文献:

[1] WU Gang. Discussion on transportation method of heavy hydrocarbon components in field logging[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2012, 32(S1):210.
吴刚.重烃组分在现场录井中输送方法探讨[J].中国石油和化工标准与质量,2012, 32(S1):210.

[2] JIANG Shuying. The study of bio-Toxicoty and bio-

logical effects of the wastes drilling fluids from Daqing Oilfield[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2007.

蒋淑英.大庆油田废钻井液生物毒性及生物效应的研究[D].大庆:大庆石油学院,2007.

[3] LIU Yidan. Application of light hydrocarbon detection and analysis technology in Jilin Oilfield[J]. Petroleum Knowledge, 2014(5): 30-31.

刘一丹.轻烃检测分析技术在吉林油田的应用[J].石油知识, 2014(5): 30-31.

[4] LV Yuxiang, DONG Xiaojie, GUO Feng. Methane gas sensor based on infrared difference detection[J]. Journal of Applied Optics, 2012, 33(4): 747-751.

吕玉祥,董肖节,郭峰.基于红外差分检测的甲烷气体传感器[J].应用光学,2012,33(4):747-751.

[5] CUDDY, STEVE. The 49th SPWLA annual symposium[J]. Petrophysics, 2008, 48(5): 409-412.

[6] CHEN Daiwei, YUAN Boyan, YANG Jun. Detection of hydrocarbon gas content in drilling fluid[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2007, 26(7): 52.

陈代伟,袁伯琰,杨君.钻井液中烃类气体含量的检测[J].油气田地面工程,2007,26(7):52.

[7] TANG M M, ZHAGN J L. Raman spectra of hydrocarbon in returned drilling fluid using co-focal laser Raman microscopy [J]. Advanced Materials Research, 2013, 616: 715-719.

[8] GUO Zhong. Design the Micro-Raman spectroscopy and study on data processing of Raman spectrum[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.

郭忠.微型拉曼光谱仪的结构设计与数据处理方法研究[D].重庆:重庆大学,2010.

[9] ZHANG Zhengyong, GUI Dongdong, MA Yunwen, et al. Evaluation on the construction and noise reduction of high-dimensional laser Raman spectroscopy [J]. Applied Laser, 2018, 38(3): 468-473.

张正勇,桂冬冬,马蕴文,等.高维激光拉曼光谱的构建与降噪处理评价研究[J].应用激光,2018,38(3): 468-473.

[10] LI Bailin. Structures and properties of polymer thin films and water-soluble polymer mixtures studied by

- spectroscopy[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014.
- 李柏霖. 光谱法研究高分子薄膜及水溶性体系的结构与性能[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
- [11] LIU Jianmei, LI Cunlei, GAO Peng, et al. Identification method of crude oil in petroleum pipeline based on laser Raman detection technology[J]. *Journal of Applied Optics*, 2018, 39(3): 436-441.
- 刘建美, 李存磊, 高鹏, 等. 基于激光拉曼检测技术的输油管道原油鉴别方法[J]. *应用光学*, 2018, 39(3): 436-441.
- [12] PRIVALOV V E, SHEMANIN V G. Measurement of the concentration of hydrocarbon molecules by Raman light lidar[J]. *Measurement Techniques*, 2016, 59(9): 933-938.
- [13] DU Lingling, CHEN Weigen, GU Chaoliang, et al. Application of Raman spectroscopy to analyze acetic acid content dissolved in transformer oil[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(9): 2774-2779.
- 杜玲玲, 陈伟根, 顾朝亮, 等. 应用拉曼光谱分析变压器油中溶解乙酸含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(9): 2774-2779.
- [14] TAO Jiayou, XU Daisheng, MEI Xiaolan, et al. Laser-Raman spectrum for detecting benzene[J]. *Journal of Applied Optics*, 2010, 31(2): 273-276.
- 陶家友, 徐代升, 梅孝安, 等. 苯的激光拉曼光谱检测研究[J]. *应用光学*, 2010, 31(2): 273-276.
- [15] LIU W, DAI L H. Raman spectral analysis of low-content benzene concentration in gasoline with partial least squares based on interference peak subtraction[J]. *Analytical Sciences*, 2016, 32(8): 861-866.