

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕФТИ ПО ПАРАМЕТРАМ ЭЛЕКТРОННОГО АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРА

М. Ю. Доломатов^{1,2}, Г. У. Ярмухаметова^{1*}, М. М. Долomatова²

УДК 541.1;517:665.7.085(07)

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1, Башкортостан, Россия; e-mail: muhagu@rambler.ru

² Башкирский государственный университет, Уфа, Башкортостан, Россия

(Поступила 5 мая 2016)

Определены сигнальные характеристики электронных абсорбционных спектров растворов в толуоле товарной и пластовой нефти, такие как дисперсия, математическое ожидание, автоковариационная и автокорреляционная функции. На примере нефти месторождений Южный Сургут и Южный Балык показано, что данные характеристики различаются для нефтей различного состава, свойств и степени подготовки. На основании предполагаемой характеристичности рассматриваемых параметров предлагается метод идентификации объектов исследования.

Ключевые слова: товарная нефть, пластовая нефть, электронный абсорбционный спектр, автокорреляционная функция, фракционный состав, метод идентификации.

Signal characteristics of electronic absorption spectra of commercial and reservoir crude oil solutions have been determined including dispersion, expectancy, autocovariance and autocorrelation functions. Using oil samples from South Surgut and South Balyk it is found that these characteristics for the crude oils vary according to the oil properties, chemical composition and degree of preparation. Based on the obtained parameters, a method of identification for the oils studied is proposed.

Keywords: commercial oil, reservoir crude oil, electronic absorption spectrum, autocorrelation function, fractional composition, method of identification.

Введение. Развитие технологий исследования месторождений, геологоразведки и нефтеперерабатывающей отрасли требует разработки новых современных методов контроля качества и идентификации сырья и продуктов переработки. Известны методы идентификации нефти и нефтепродуктов:

1. Сопоставление физико-химических свойств нефти с нормативными показателями по ГОСТ [1]. Недостатки метода — трудоемкость и длительность определения физико-химических свойств.

2. Накопление данных по ИК спектрам в диапазонах характеристических полос поглощения, определенных методом ИК-фурье-спектроскопии, которые в последующем используются для идентификации объектов [2]. Недостаток — сложность, а иногда и невозможность определения характеристических полос поглощения в углеводородных молекулярных смесях.

3. Использование цветовых и флуоресцентных маркеров, которыми маркируют нефть для идентификации. Маркер растворяют и затем распознают с помощью простых физических или химических тестов [3]. Недостаток метода — возможность разбавления маркированной нефти нефтью более низкого качества. Поскольку концентрация маркера мала, отличить разбавление слишком трудно. Кроме того, некоторые маркеры утрачивают со временем свои цветовые свойства, в результате чего значительно затрудняется их идентификация.

METHOD OF IDENTIFICATION OF OIL BY PARAMETERS OF ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRUM

M. Yu. Dolomatov^{1,2}, G. U. Yarmuhametova^{1*}, M. M. Dolomatova² (¹ Ufa State Petroleum Technological University, 1 Kosmonavtov Str., Ufa, 450062, Bashkortostan, Russia; e-mail: muhagu@rambler.ru;

² Bashkir State University, Ufa, Bashkortostan, Russia)

В основе настоящей работы лежит феноменологический подход к электронным спектрам поглощения, когда отдельные полосы поглощения, связанные с электронными переходами, не рассматриваются, а изучаются интегральные характеристики поглощения по аналогии с подходом, принятым в статистической радиофизике [4], т. е. спектр рассматривается как случайный процесс (СП). Основные характеристики СП — математическое ожидание и дисперсия, но этих двух параметров недостаточно для его описания, так как СП, имеющие одинаковые математические ожидания и дисперсии, могут иметь различный характер изменения. Динамические свойства или характер изменения СП определяют автокорреляционная и автоковариационная функции. Кроме того, эти функции характеризуют тесноту связи между сечениями СП, что позволяет с большой вероятностью предсказывать его поведение в будущем [5].

Цель данной работы — разработка метода идентификации товарной и поверхностной нефти по интегральным параметрам сигнала электронного спектра поглощения в видимой области. Для этого изучены функции распределения интенсивности поглощения в видимой области спектра растворов нефти различной природы; рассчитаны сигнальные параметры, характеризующие динамические свойства спектра; выполнена кластеризация сигнальных параметров и с применением этих характеристик идентифицированы объекты исследования.

Эксперимент. Объекты исследования — поверхностные пробы малосернистой пластовой нефти месторождений Южный Балык и Южный Сургут, а также пробы западносибирской, башкирской, татарской товарной нефти. Образцы нефти предварительно подготовлены путем центрифугирования и обезвоживания в физико-химической лаборатории. В качестве растворителя выбран толуол. Спектры поглощения растворов зарегистрированы в диапазоне 380—780 нм на автоматическом спектрофотометре СФ-2000 с наименьшим спектральным разрешением 1 нм при концентрации 0.025 г/л. Выбор диапазона исследования обусловлен оптической прозрачностью растворов образцов в видимой области спектра.

В работах [6, 7] установлено, что функции распределения интенсивности поглощения по длинам волн $k(\lambda)$ (л/г · см) хорошо аппроксимируются экспоненциальным уравнением:

$$k(\lambda) = ae^{-b\lambda}, \quad (1)$$

a и b — эмпирические коэффициенты, зависящие от природы вещества.

Поскольку выбор длины волны в видимом диапазоне равновероятный, то одномерная плотность функции распределения интенсивности поглощения $f(\lambda)$ имеет вид равномерного распределения:

$$f(\lambda) = \begin{cases} 0 & \text{при } \lambda \notin [\lambda_0; \lambda_n], \\ 1/(\lambda_n - \lambda_0) & \text{при } \lambda \in [\lambda_0; \lambda_n], \end{cases}$$

где λ_0, λ_n — начало и конец интервала регистрации электронных спектров поглощения растворов. Так как процесс (1) непрерывный, математическое ожидание $\mu(\lambda)$ (л/г · см) и дисперсия СП $D(\lambda)$ (л²/г² · см²) на заданном интервале определяются путем интегрирования с использованием известных формул [8]:

$$\mu(\lambda) = -\frac{a}{b(\lambda_n - \lambda_0)}(e^{-b\lambda_n} - e^{-b\lambda_0}), \quad (2)$$

$$D(\lambda) = -\frac{a^2}{b(\lambda_n - \lambda_0)}(e^{-b\lambda_n} - e^{-b\lambda_0})\frac{1}{2}(e^{-b\lambda_n} + e^{-b\lambda_0}) + \frac{1}{b(\lambda_n - \lambda_0)}(e^{-b\lambda_n} - e^{-b\lambda_0}). \quad (3)$$

Характеристики (2) и (3) не зависят от переменной λ . Это означает, что СП относится к стационарным процессам в широком смысле. Кроме того, он является эргодическим, так как статистическое среднее по процессу совпадает со средним по интервалу [8]. Эргодичность позволяет рассматривать СП в пределах используемого диапазона длин волн.

Для оценки и описания динамических свойств использованы автокорреляционная и автоковариационная функции. Так как процесс эргодический, то для вычисления автокорреляционной и автоковариационной функций используем усреднение по интервалу [9] и для (1) определим:

$$R_{\text{cor}} = \frac{a^2}{-2b(\lambda_n - \lambda_0)} e^{-b\Delta\lambda}(e^{-2b\lambda_n} - e^{-2b\lambda_0}) - \frac{a^2}{b^2(\lambda_n - \lambda_0)^2}(e^{-b\lambda_n} - e^{-b\lambda_0})^2, \quad (4)$$

$$R_{\text{cov}} = \frac{a^2}{-2b(\lambda_n - \lambda_0)} e^{-b\Delta\lambda}(e^{-2b\lambda_n} - e^{-2b\lambda_0}), \quad (5)$$

где R_{cor} — автокорреляционная функция СП (1); R_{cov} — автоковариационная функция СП (1); λ и $\lambda + \Delta\lambda$ — два различных сечения процесса с шагом $\Delta\lambda$.

В табл. 1 представлены рассчитанные параметры сигнала электронного спектра поглощения растворов товарной и поверхностной нефти в толуоле и их некоторые физико-химические свойства, такие как относительная плотность и молекулярная масса.

Результаты и их обсуждение. Из табл. 1 видно, что параметры сигнала различаются для всех образцов нефти. Это обусловлено тем, что изучаемые нефти различны по природе, глубине залегания, а следовательно, по составу и физико-химическим характеристикам. Образцы № 1, 5 месторождения Южный Сургут и № 4, 5, 7, 9, 10 месторождения Южный Балык отличаются повышенными динамическими и физико-химическими свойствами, т. е. большей скоростью изменения функции распределения поглощения относительно математического ожидания. Анализ данных [10—20] показывает, что основными поглощающими электромагнитное излучение веществами являются полициклические ароматические углеводороды, азотистые и сернистые гетерозамещенные производные полициклических углеводородов, высокомолекулярные соединения (смолы, асфальтены). Как известно, групповой химический состав нефти определяет ее физико-химические свойства и, соответственно, технологическую классификацию нефти. Следовательно, сигнальные характеристики изменяются в зависимости от фракционного и группового состава, что делает их уникальными для каждого класса исследуемых объектов.

Т а б л и ц а 1. Сигнальные параметры функции распределения интенсивности поглощения растворов в толуоле товарной и поверхностных проб пластовой нефти месторождений Южный Балык и Южный Сургут

№ образца	$\mu(\lambda)$	$D(\lambda)$	R_{cov}	R_{cor}	p	M
<i>Пластовая нефть месторождений Южный Балык и Южный Сургут</i>						
1	0.434	0.271	0.362	0.173	0.9289	421
2	0.331	0.178	0.222	0.112	0.9278	407
3	0.310	0.157	0.195	0.099	0.9291	419
4	0.295	0.142	0.177	0.090	0.9271	410
5	0.405	0.237	0.315	0.151	0.9298	425
6	0.235	0.101	0.118	0.063	0.9243	392
7	0.268	0.117	0.146	0.074	0.9264	408
8	0.279	0.127	0.158	0.080	0.9247	401
9	0.287	0.134	0.167	0.084	0.9262	399
10	0.259	0.110	0.136	0.069	0.9242	399
11	0.282	0.129	0.161	0.081	0.9248	398
12	0.219	0.088	0.102	0.054	0.923	385
13	0.279	0.126	0.157	0.080	0.9231	389
14	0.286	0.133	0.166	0.084	0.9229	391
15	0.298	0.145	0.180	0.091	0.9268	410
16	0.290	0.137	0.170	0.086	0.9265	406
17	0.283	0.130	0.162	0.082	0.9276	410
18	0.263	0.113	0.141	0.071	0.9259	405
19	0.407	0.239	0.319	0.153	0.9284	420
20	0.302	0.148	0.184	0.093	0.9279	414
21	0.375	0.202	0.270	0.129	0.927	421
22	0.338	0.186	0.231	0.117	0.9247	395
23	0.272	0.121	0.150	0.076	0.9275	416
24	0.372	0.199	0.266	0.127	0.9265	417
25	0.427	0.262	0.350	0.168	0.9276	420
26	0.194	0.068	0.080	0.042	0.9228	389
27	0.220	0.088	0.103	0.055	0.9225	384
28	0.205	0.077	0.090	0.048	0.9222	384
29	0.285	0.132	0.165	0.083	0.9259	403
30	0.291	0.138	0.172	0.087	0.9237	394
31	0.206	0.078	0.091	0.048	0.9228	386
32	0.367	0.194	0.258	0.124	0.9311	447
33	0.184	0.061	0.072	0.038	0.9224	387
34	0.289	0.136	0.169	0.086	0.9236	394

Продолжение табл. 1

№ образца	$\mu(\lambda)$	$D(\lambda)$	R_{cov}	R_{cor}	p	M
<i>Пластовая нефть месторождений Южный Балык и Южный Сургут</i>						
35	0.300	0.146	0.182	0.092	0.9237	393
36	0.299	0.146	0.181	0.092	0.9235	393
<i>Товарная нефть</i>						
1	0.429	0.197	0.312	0.128	0.9393	459
2	0.293	0.050	0.118	0.032	0.9269	432
3	0.390	0.164	0.259	0.106	0.9412	480
4	0.297	0.079	0.140	0.052	0.9307	470
5	0.365	0.143	0.226	0.093	0.9324	428
6	0.331	0.118	0.187	0.077	0.9389	459
7	0.380	0.155	0.245	0.101	0.9356	449
8	0.327	0.134	0.193	0.086	0.9324	430

Примечание: $\mu(\lambda)$ — математическое ожидание; $D(\lambda)$ — дисперсия; R_{cor} — автокорреляционная функция; R_{cov} — автоковариационная функция случайного процесса; p — относительная плотность; M — молекулярная масса, г/моль.

Для решения задачи деления рассчитанных параметров на группы применен метод кластерного анализа. Считается, что кластерный анализ предъявляет требование к исходным данным: показатели не должны коррелировать между собой [21]. На рис. 1 и 2 представлены распределения математического ожидания, дисперсии, автоковариационной и автокорреляционной функций. Как видно, взаимосвязь характеристик значительная, что подтверждают коэффициенты корреляции R^2 , т. е. для оптимального разбиения на кластеры необходимо нормализовать сигнальные характеристики, чтобы их значения лежали на отрезке $[-1;1]$ (рис. 3). Применяв алгоритм кластеризации k -means к нормализованным интегральным параметрам сигнала электронного абсорбционного спектра, получим кластер товарной нефти и кластер пластовой нефти (рис. 4). Это свидетельствует о том, что рассчитанные характеристики (2)—(5) можно использовать для идентификации нефти.

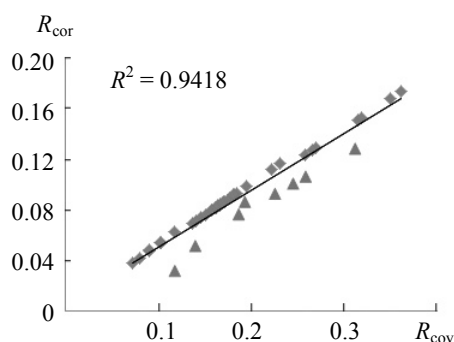


Рис. 1. Распределение значений автоковариационной и автокорреляционной функций интенсивности поглощения растворов в толуоле пластовой (♦) и товарной (▲) нефти

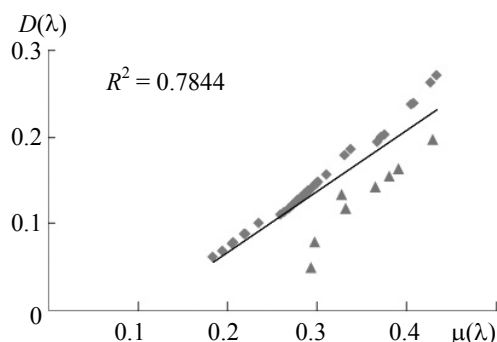


Рис. 2. Распределение значений математического ожидания и дисперсии интенсивности поглощения растворов в толуоле пластовой (♦) и товарной (▲) нефти

Предлагаемый способ осуществляется следующим образом. Готовится толуольный раствор вещества с концентрацией $c = 0.025$ г/л и наливается в прозрачную кварцевую кювету. Спектрофотометром фиксируется оптическая плотность D на длинах волн $\lambda = 380\text{—}780$ нм с шагом $\Delta\lambda = 1$ нм. Определяются коэффициенты поглощения $k(\lambda)$ (л/(г · см)) на тех же длинах волн по закону Бугера–Ламберта–Бера: $k(\lambda) = D(\lambda)/cl$, где l — толщина поглощающего слоя. Полученный спектр в видимой области излучения аппроксимируется для определения эмпирических коэффициентов a и b . Рассчи-

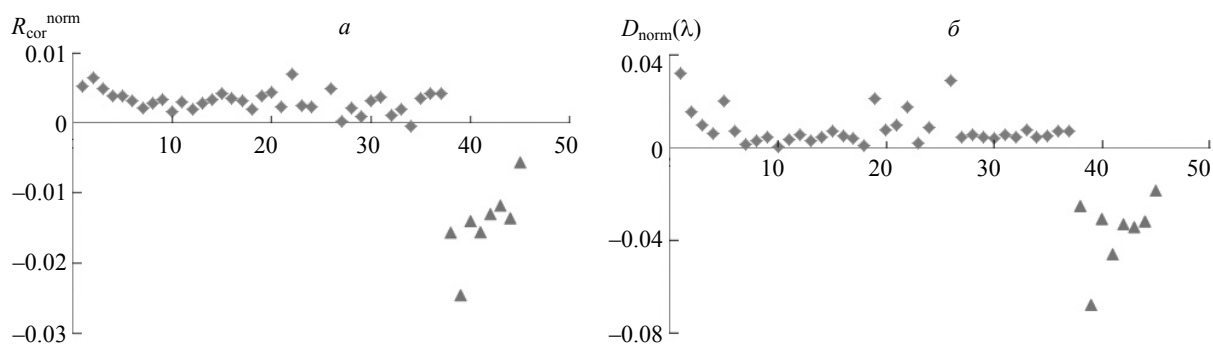


Рис. 3. Нормированные значения автокорреляционной функции (а) и дисперсии (б) интенсивности поглощения растворов в толуоле пластовой (◆) и товарной (▲) нефти

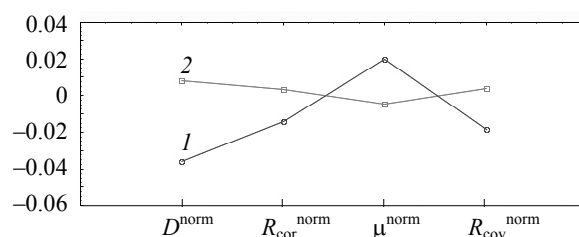


Рис. 4. Диаграмма кластеризации нефти по интегральным параметрам сигнала электронного спектра поглощения товарной нефти (1) и пластовой нефти (2)

тываются сигнальные параметры функции распределения интенсивности поглощения по формулам (4)–(7); тестовая статистика по критериям Фишера и Стьюдента для сравнения сигнальных параметров, полученных в результате эксперимента, с сигнальными параметрами эталонов с целью дальнейшей идентификации объекта. Сравнение полученных характеристик проводится по общеизвестным статистическим формулам. Для сравнения дисперсий вычисляется критерий Фишера $F_{\text{calc}} = D(\lambda)_{\text{max}}/D(\lambda)_{\text{min}}$, где $D(\lambda)_{\text{max}}$ — наибольшая из двух дисперсий, $D(\lambda)_{\text{min}}$ — наименьшая из дисперсий. Если $F_{\text{calc}} > F_{\text{tabl}}$, то различия между дисперсиями существенны, если $F_{\text{calc}} < F_{\text{tabl}}$, то они аналогичны друг другу. Для сравнения автокорреляционной и автоковариационной функций вычисляется критерий Стьюдента (функции предварительно нормируются):

$$t_{\text{calc}} = \frac{0.5}{\sqrt{1/(n_1 - 3) + 1/(n_2 - 3)}} \ln \frac{(1 + r_1)(1 - r_2)}{(1 - r_1)(1 + r_2)},$$

где r_1, r_2 — нормированная автокорреляционная (автоковариационная) функция двух образцов; n_1, n_2 — объем выборки (в нашем случае $n_1 = n_2 = 400$). Если $t_{\text{calc}} < t_{\text{tabl}}$, то различия между r_1 и r_2 незначительны.

При условии, что тестовая статистика подтверждает несущественность отличия сигнальных параметров, полученных в результате эксперимента, от сигнальных параметров эталона, можно утверждать, что сравниваемые образцы растворов нефти идентичны с вероятностью 95 %.

Заключение. На основе феноменологического подхода определены интегральные параметры сигнала электронных спектров поглощения растворов товарной и поверхностной нефти в толуоле, такие как дисперсия, математическое ожидание, автоковариационная и автокорреляционная функции. Установлено, что данные характеристики различаются для нефти различного состава, свойств и степени подготовки. На основании индивидуальности рассматриваемых параметров предложен метод идентификации объектов исследования.

- [1] ГОСТ 4.25-83. Система показателей качества продукции. Нефтепродукты. Топлива жидкие. Номенклатура показателей, Москва, Стандартинформ (2010)
- [2] **И. В. Чечкенов, А. Б. Сизов, Л. Л. Калинин, Е. И. Алаторцев, В. А. Вагин, А. А. Балашов, В. Г. Веселов, О. П. Наметкин, Е. С. Лазарев, А. М. Шеленин.** Автоматизированный способ идентификации и определения кондиционности нефтепродуктов, патент RU № 2075062, МПК G01N 21/35, № 94042592/25; заяв. 29.11.1994; опубл. 10.03.1997
- [3] **М. Дж. Смит.** Флуоресцентный маркер для нефтепродуктов, патент RU № 214988, C10L1/00, C10M171/00, C10L1/18, G01N33/22, № 97114188/04; заяв. 22.12.1995; опубл. 27.05.2000
- [4] **С. А. Ахманов.** Статистическая радиофизика и оптика. Случайные колебания и волны в линейных системах, под ред. С. А. Ахманов, Ю. Е. Дьякова, А. С. Чиркина, Москва, Физматлит (2010)
- [5] **В. П. Цымбал.** Математическое моделирование сложных систем в металлургии, Москва, АСТШ (2006)
- [6] **М. Ю. Долوماتов.** Применение электронной спектроскопии в физико-химии многокомпонентных стохастических и сложных молекулярных систем, Уфа, ЦНТИ (1989)
- [7] **Л. А. Долوماتова, З. Ф. Кузьмина.** Журн. прикл. спектр., **55**, № 3 (1991) 369—374 [**L. A. Dolomatova, Z. F. Kuzmina.** J. Appl. Spectr., **55** (1991) 845—849]
- [8] **А. Б. Сергиенко.** Цифровая обработка сигналов, СПб, Питер (2002)
- [9] **С. С. Гоц.** Основы описания и компьютерных расчетов характеристик случайных процессов в статистической радиофизике, Уфа, РИО БашГУ (2005)
- [10] **О. А. Бейко.** Химический состав нефтей Западной Сибири, Новосибирск, Наука, Сиб. отд. (1988)
- [11] **Р. С. Мин.** Распределение, выделение и разделение сернистых соединений нефтей Западной Сибири, автореф. дис.... д-ра хим. наук, Томск, ИХН СО РАН (1999)
- [12] **Г. Ф. Большаков.** Азоторганические соединения нефти, Новосибирск, Наука (1988)
- [13] **Ф. Г. Унгер.** Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов, под ред. Ф. Г. Унгера, Л. Н. Андреевой, Новосибирск, Наука, Сибир. издат. фирма РАН (1995)
- [14] **Н. Д. Русьянова.** Углерод, Москва, Наука (2003)
- [15] **Н. К. Надилов.** Выделение, концентрирование и возможности использования порфириновых комплексов тяжелых нефтей и природных битумов, под ред. Н. К. Надилова, Г. А. Мусаева, С. П. Гарманова, сб. тр. Всесоюз. науч. конф., Казань (1991) 47
- [16] **И. Р. Хайрудинов, М. М. Ахметов, Э. Г. Теляшев.** Журн. рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, № 1 (2006) 25
- [17] **И. Р. Кузеев.** Физическая природа разрушения, уч. пособие под ред. И. Р. Кузеева, Д. В. Куликова, Н. В. Мекаловой, М. М. Закирничной, Уфа, УГНТУ (1997)
- [18] **О. Ф. Сидоров, А. Н. Селезнев.** Журн. рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, № 1 (2006) 16
- [19] **М. Ю. Долوماتов, Г. У. Ярмухаметова.** Башкир. хим. журн., **16**, № 2 (2009) 62
- [20] **И. П. Суздалев.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, Москва, Комкнига (2006) 287
- [21] **И. Д. Мандель.** Кластерный анализ, Москва, Финансы и статистика (1988)