

А.Б. Григоров, В.А. Руднев

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НЕФТИ КАК ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ КЛАССИФИКАЦИОННЫЙ ПРИЗНАК

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
Харьковский НИИ судебных экспертиз имени заслуженного профессора Н.С. Бокариуса

Предложено использовать параметр диэлектрической проницаемости для классификации товарных нефтей, что позволяет более полно охарактеризовать нефть с технологической точки зрения. Полученные результаты кластерного анализа подтверждают адекватность и рациональность предложенного решения.

Введение

С начала XX век было представлено много вариантов классификации нефти. Однако, учитывая то, что нефть представляет собой довольно сложный объект исследования, вопрос разработки ее классификации, которая бы достаточно полно и четко характеризовала нефть с научной и практической точки зрения, до сих пор остается открытым.

Анализ публикаций

В настоящее время различают химическую, геохимическую и технологическую классификации нефти [1–3].

Рассматривая химические классификации нефти, отметим, что наиболее распространены классификации по групповому химическому составу, плотности и содержанию в нефти серы [1,2].

Геохимическая классификация рассматривает нефть с точки зрения геолого-геохимической истории, фундаментом для ее создания служат гипотезы возникновения нефти. Так, классификация Добрянского [3] базируется на предположении, что выдающимся фактором при формировании нефтей того или иного состава являются геохимические условия преобразования начального нефтематеринского вещества. Классификация нефтей Успенского [1] базируется на предположении, что сначала образуются нефти парафиновой основы, а превалируют в геохимической истории изменения, связанные с процессами окисления.

Технологическая классификация нефти имеет прикладное значение. В ее основу взяты показатели, которые характеризуют нефть как сырье для процессов нефтепереработки. Главное значение этой классификации состоит в облегчении выбора наиболее рациональной схемы переработки нефти, а также прогнозирование качества полученных продуктов [1,2].

Постановка задачи

Существенным недостатком химической классификации по групповому химическому составу,

является то, что класс нефти условно определяют не по всей пробе нефти, а лишь в ее погонах, которые выкипают до 300°C. Практика показывает, что нефть не только разных, но и того самого месторождения может давать при разгонке фракции, которые выкипают до 300°C в разных количествах.

Ряд геохимических классификаций нефти построен с учетом влияния на состав нефти таких процессов, как: адсорбция, фильтрация, окисление, которые протекают в земной коре. Однако из позиций современных представлений об образовании и преобразований нефти в недрах Земли, все рассмотренные классификации имеют определенные недостатки, так как не учитывают тип состава начального (материнского) вещества нефти.

Также существенным недостатком большинства классификаций, рассмотренных выше, есть то, что для характеристики нефти и отнесение ее к тому или другого класса необходимо осуществить большое количество аналитических определений, которые требуют значительных затрат времени и сил.

Наиболее рациональным является путь внедрения такого параметра, благодаря которому, можно было быстро и достаточно достоверно охарактеризовать нефть. Рассмотрим основные критерии, которыми руководствуются при классификации нефтей.

Одним из наиболее крупных европейских поставщиков нефти является Российская Федерация [4]. Характеристики экспортируемой нефти при этом устанавливаются соответствующим стандартом [5]. Согласно данному стандарту нефти делятся на классы (по содержанию серы), типы (по плотности, выходу атмосферных дистиллятных фракций, содержанию парафинов), группы (по степени подготовки) и виды (по массовой доле сероводорода и легких меркаптанов). Деление на классы, группы и виды достаточно полно характеризует различные нефти, учитывая технологи-

ческие особенности переработки. Однако представляется повысить информативность деления нефтей на типы путем внесения дополнительной информации о составе. Определение непосредственного содержания таких компонентов, как, например, ароматические или смолисто-асфальтеновые - может внести больше информации о конкретном образце нефти, ее ценности для получения тех или иных продуктов (топлива, смазочных или строительных материалов).

При этом установление содержания таких соединений дополнительно увеличивают время анализа образца нефти и, соответственно, удорожают его. Поэтому представляется актуальным введение какого-либо физико-химического параметра, который зависит от состава нефти, и, таким образом, косвенно характеризует последний, а также является достаточно экспрессным и недорогим. В качестве такого параметра возможно использовать значение относительной диэлектрической проницаемости (ϵ).

Диэлектрическая проницаемость является аддитивной величиной для смесей нефтяного происхождения, при условии отсутствия образования каких-либо соединений в таких смесях [6,7]. Очевидно, что измерение значения ϵ следует проводить при относительно низких частотах (около 10^6 – 10^7 Гц и ниже), при которых значение ϵ практически не меняется [8]. Следует отметить, что как повышение температуры отбора нефтяных фракций, так и повышение температур кипения индивидуальных компонентов (внутри классов углеводородов – алканов, аренов, циклоалканов) приводит к повышению значения ϵ , что следует из анализа литературных источников [9,10]. Нами ранее было показано наличие зависимости между групповым содержанием алканов и аренов нефтяных фракций со значением диэлектрической проницаемости [11], а также показано, что совместное использование значений плотности и ϵ , в совокупности с данными фракционного состава нефтяной фракции, является достаточно информативным для проведения классификационного исследования [12].

Отдельно следует рассмотреть вопрос о влиянии воды на значение ϵ . Известно, что вода обладает собственным значением ϵ (~80), которое значительно больше, нежели для углеводородов нефти (~1,7–2,5) [10]. На данном свойстве воды основан стандартный диэлькометрический метод определения влажности [13].

Безусловно, влияние воды, которая может содержаться в нефтях до 0,5–1,0 мас.% [5], может существенно повлиять на значение ϵ . Однако следует отметить, что в нефти, которая исследуется для установления типа и, следовательно, подвергается фракционной перегонке, взвешенная вода должна практически отсутствовать, что достигается выбором подходящей пробы или обезвоживанием [14]. Таким образом, аналогично выбирая пробу для диэлькометрических измерений, возможно существенно минимизировать влияние воды на значение ϵ .

Таким образом, весьма интересной задачей представляется введение значения ϵ при классификации нефтей, в совокупности с данными о плотности, фракционном составе и содержании парафинов. Для проверки этого утверждения были проведены исследования на примере девяти различных образцов нефти (таблица), для которых измерялись диэлектрическая проницаемость ϵ (ГОСТ 6581), плотность ρ (ГОСТ 3900), содержание светлых фракций Φ_{350} (ГОСТ 2177).

По данным, приведенным в таблице, используя пакет STATISTICA 6.0 посредством процедуры иерархического кластерного анализа, были построены дендограммы классификации исследуемых нефтей по значениям ϵ , с учетом их плотности (рис. 1) и потенциального содержания светлых фракций (рис. 2). Следует отметить, что содержание парафинов не входило в массив исследуемых данных, поскольку ограничение его содержания [5] на уровне не более 6 мас.% имеет, вероятно, более технологический характер, чем отражает химический состав нефти, и призвано максимально облегчить транспортировку.

Дендограммы (рис. 1, 2) построены по методу «полных связей», который позволяет объединить в одну группу (кластер) объекты, имеющие коэффициент сходства, который меньше некоторого порогового значения.

Расстояния между связями рассчитывались посредством степенного расстояния Минковского, которое находят по формуле [15]

$$d(X_i, X_j) = \left(\sum_k |x_{ik} - x_{jk}|^p \right)^{1/r}$$

где X_i, X_j – векторы измерения i -го и j -го объектов; $d(X_i, X_j)$ – расстояние между векторами i -го и j -го объектов; p – параметр, характеризующий постепенное взвешивание разностей по отдель-

Результаты исследований нефтей

Наименование показателя	№ испытуемой нефти								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ϵ	2,4718	2,4585	2,4421	2,3240	2,3061	2,2833	2,1934	2,1403	2,1129
ρ , г/см ³	0,8931	0,8764	0,8568	0,8267	0,8058	0,8021	0,7820	0,7961	0,7742
Φ_{350} , %	46	57	60	74	78	80	75	83	87

ным координатам; γ – параметр, характеризующий прогрессивное взвешивание больших расстояний между объектами.

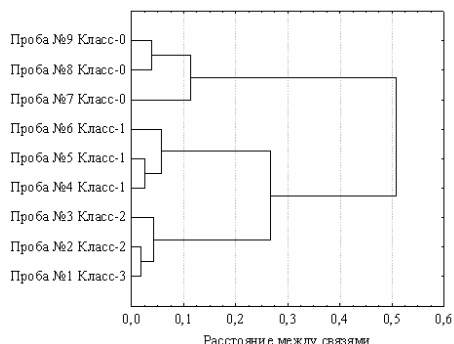


Рис. 1. Дендограмма классификации исследуемых нефтей по значениям ϵ с учетом их плотности: 0 – очень легкие; 1 – легкие; 2 – средние; 3 – тяжелые

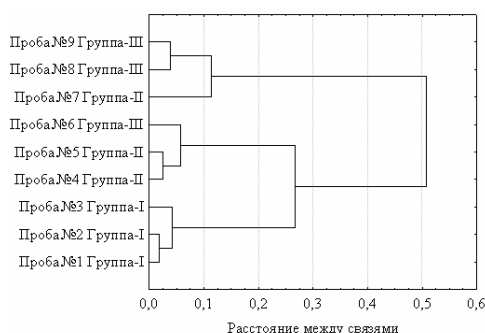


Рис. 2. Дендограмма классификации исследуемых нефтей проб нефтей по значениям ϵ с учетом потенциального содержания светлых фракций: I – содержание светлых фракций до 60 об.%; II – содержание светлых фракций от 60 до 80 об.%; III – содержание светлых фракций более 80 об.%

Пробы нефти (№ 9, № 8), (№ 5, № 4), (№ 2, № 1) имеют между собой близкие значения ϵ , вследствие чего объединяются в один кластер на расстояниях (мерах подобности), соответственно равных 0,04; 0,03 и 0,02. Далее образуются кластеры (№ 9, № 8, № 7), (№ 6, № 5, № 4), (№ 3, № 2, № 1), соответствующие расстояниям, равным соответственно 0,11; 0,06 и 0,04. Кластер (№ 6, № 5, № 4, № 3, № 2, № 1) группируется на расстоянии, равном 0,27.

Окончательно все пробы нефти группируются в один кластер на расстоянии 0,51.

Проведенное исследование с применением иерархического кластерного анализа свидетельствует об удовлетворительных результатах классификации образцов нефтей различных типов, отличающихся плотностью и содержанием дистиллятных фракций, при использовании также значений ϵ .

Таким образом, представляется целесообразным расширить классификационные признаки

в существующей классификации нефти, с учетом плотности и содержания дистиллятных фракций, путем введения одним из признаков значение относительной диэлектрической проницаемости нефтяного образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сюняев З.И. Химия нефти. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
2. Нестеренко Л.Л., Бирюков Ю.В., Лебедев В.О. Основы химии и физики горючих ископаемых. – К.: Выssh. shk., 1987. – 359 с.
3. Добрянский А.Ф. Геохимия нефти. – М.: Гостоптехиздат, 1948. – 476 с.
4. European Union. External action [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://eeas.europa.eu/russia/index_en.htm.
5. ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия. Государственный стандарт Российской Федерации. – Введ. 08.01.02. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 11 с.
6. Wyruch G. Handbook of solvents. – Toronto: Chem Tec Publishing, 2001. – 1675 p.
7. Казакова Л.П. Твердые углеводороды нефти. – М., 1986. – 176 с.
8. Диэлектрическая спектроскопия в исследовании структурной организации нефтяных дисперсных систем / Сараев Д.В., Лунев И.В., Юсупова Т.Н. и др. // Нефтегазовое дело. – 2005. – Вып.1. – С.1-12.
9. Метод и средства идентификации и диагностики качества горюче-смазочных материалов / Усиков С.В., Васильева Л.К., Карташов Ю.И., Богачев И.М. и др. // Горюче-смазочные материалы. – № 10. Электронный ресурс: <http://apris.org.ua>.
10. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 412 с.
11. Руднев В.А., Карножицкий П.В. Применение метода диэлектromетрии при экспертном исследовании нефтепродуктов // Вісник Харківського нац. ун-ту. – 2009. – № 870. – Вип.17(40). – С.172-177.
12. Руднев В.А., Бойченко О.П., Карножицкий П.В. Класифікація товарних бензинів та легких газоконденсатних фракцій родовищ східних областей України на основі діелектрометричних та газохроматографічних даних // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2010. – Т.5. – № 3. – С.148-157.
13. ГОСТ 14203-69 Нефть и нефтепродукты. Диэлектromетрический метод определения влажности. Межгосударственный стандарт. Введен 01.01.1970. – М.: Изд-во стандартов, 2006. – 5 с.
14. ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. – Введ. 01.01.2001. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2002. – 24 с.
15. Халафян А.А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных. – М.: ООО «Бином-Пресс», 2007. – 512 с.

Поступила в редакцию 8.01.2013