

Проведено математическое моделирование этой задачи. Для численного решения математической модели использован неполный метод Галеркина, сводящий начально-краевые задачи для уравнения теплопроводности к системе задач Коши для обыкновенных дифференциальных уравнений, которая решается численно с помощью стандартного численного метода Рунге–Кутты.

Заключение

Проведенные численные расчеты модельной задачи показали эффективность предложенного алгоритма и позволили получить оригинальные сведения о явлениях, протекающих в рассматриваемой задаче.

Статья поступила в редакцию 11 октября 2006 г.

Electrodialysis method of softening and decrease causeticity waters

V. M. Proskurin, N. V. Smirnov

Orion-Research-and-Production Association, Moscow, Russia

The review of ways for softening and dealcalization of water is made. The method of electro dialysis desalination of water with use the ion-exchanging membranes is considered. Mathematical modelling this problem is lead. Numerical calculations of modelling problems are reproduced.

УДК 541.1+665.7.085(07)

Взаимосвязь физико-химических и цветовых свойств углеводородных систем в колориметрических системах RGB и XYZ

М. Ю. Доломатов, Г. У. Ярмухаметова, Л. А. Доломатова
Уфимская государственная академия сервиса, г. Уфа, Россия

Определены и изучены цветовые характеристики многокомпонентных высокомолекулярных углеводородных систем (УВС). Исследования проведены в колориметрических системах XYZ и RGB. Установлены линейные зависимости между цветовыми характеристиками и различными физико-химическими свойствами исследуемых веществ. Выводы подтверждены статистической обработкой данных.

Введение

Развитие новых технологий и необходимость экспрессного контроля производства и состояния окружающей среды требуют совершенства физических методов исследования сложных физико-химических систем. Стандартные способы исследования физико-химических свойств (ФХС) углеводородных многокомпонентных систем (УМС) [1, 2] характеризуются трудоемкостью, длительностью и сложностью обработки результатов. Определенные перспективы в этом направлении открывают методы спектроскопии в УФ- и видимой областях [3] и методы ЯМР [4].

В ранее произведенных исследованиях было установлено, что в УМС с удовлетворительной для практики точностью выполняются зависимо-

сти, которые получили название корреляции "спектр—свойство" [3, 5, 6].

$$Z = A + BK_{\lambda},$$

где Z — одно из физико-химических свойств УМС;

K_{λ} — один из коэффициентов поглощения излучения раствора вещества в ультрафиолетовой, видимой и ближней, инфракрасной областях спектра при длине волны λ ;

A, B — эмпирические коэффициенты, определяемые физико-химическими свойствами, природой изучаемых систем и диапазоном электромагнитного спектра.

Дальнейшие исследования [7] показали, что в УМС выполняется также линейная корреляция

между ФХС и цветовыми характеристиками (ЦХ) растворов веществ в оптически прозрачных растворителях в виде соотношения

$$Z = B_0 + B_1 H, \quad (1)$$

где H — одна из цветовых характеристик растворов, например координаты цветности, светлота;

B_0, B_1 — константы, зависящие от свойства источника излучения и природы исследуемых веществ;

Z — физико-химическое свойство.

Недостатки существующих работ — привязка результатов к одной колориметрической системе XYZ , ограниченный объем объектов исследования, а также отсутствие систематических исследований различных УМС. Поэтому интерес представляет исследование корреляций "цвет—свойство" в колориметрической системе RGB , которая широко распространена в электронных средствах контроля цвета.

Экспериментальные исследования

Основными целями данного исследования являются расширение объектов исследования, изучение корреляции ЦХ растворов и ФХС в колориметрических системах XYZ и RGB , а также систематизация имеющихся данных по корреляции "цвет—свойство".

В качестве объектов исследования выбраны УМС: товарные и пластовые нефти, битумы, асфальтены и нефтяные смолы. Выбор объектов исследования обусловлен их распространенностью на нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях. Физико-химические свойства УМС: плотности, температуры деструкции, коксуемости по Конрадсону — были определены стандартными методами [2]. Молекулярные массы определены криоскопией в нафталине, энергия активации вязкого течения — методами ротационной вязко-

метрии при температурах вязкого течения УМС. Диапазоны ФХС приведены в табл. 1.

исследования спектров — видимая область 400—760 нм. Спектры УМС определяли в растворах толуола, который оптически прозрачен в исследуемом диапазоне.

Компьютерная обработка и результаты

В колориметрических системах XYZ и RGB ЦХ рассчитаны по специально разработанной программе на языке Visual Basic по следующему алгоритму:

1. Ввод коэффициентов поглощения $k(\lambda)$ непосредственно или из базы данных [8]. Особенностью алгоритма является его совместимость с БД по электронным абсорбционным спектрам и ФХС УМС.

2. Определение $\tau(\lambda)$ -функции распределения спектрального коэффициента пропускания, выраженной в соответствии с законом Бугера-Ламберта $\tau(\lambda) = 10^{-k(\lambda)}$.

3. Определение координат цвета X, Y, Z , светлоты L по методике МКО [9—11], скорректированной для оптически прозрачных сред при стандартных источниках излучения A, B, C и D_{65} по формулам:

$$\begin{aligned} X &= \sum_{400}^{700} E(\lambda) \tau(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda; \\ Y &= \sum_{400}^{700} E(\lambda) \tau(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda; \\ Z &= \sum_{400}^{700} E(\lambda) \tau(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda, \end{aligned} \quad (2)$$

где $E(\lambda)$ — спектральная характеристика источника излучения;
 $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ — функции сложения стандартного колориметрического наблюдателя.

Таблица 1

Диапазон изменения некоторых ФХС УМС

Углеводородные системы*	Физико-химические параметры				
	относительная плотность ρ	среднечисловая молекулярная масса M , моль	температура начала деструкции материала T_d , °C	коксуемость по Конрадсону g , мас. %	энергия активации вязкого течения E_a , кДж/моль
Пластовые нефти	0,9222—0,9311	384—447	55—61	3,9—6,5	4,8—11,0
Товарные нефти	0,9269—1,1984	408—480	56—64	5,2—7,5	8—13,6
Битумы	0,9636—1,0001	594—924	74—105	14,2—23	26,6—50,0
Нефтяные смолы	0,9141—1,0272	358—501	52—65	2,2—25,1	1,2—40,8
Асфальтены	0,9553—1,338	625—2378	77—241	13,3—121,8	23,2—212,8

* Углеводородные системы — УВС.

Цветовые характеристики определяли по электронным абсорбционным спектрам поглощения

растворов УМС, полученным на двухлучевых спектрометрах Specord UV-VIS и СФ-46. Диапазон

Как известно, в колориметрической системе XYZ координата цвета Y равна светлоте цвета или яркости объекта [9].

Соотношения (2) в данной программе выражаются в матричной форме

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E(\lambda_1)\bar{x}(\lambda_1) & E(\lambda_2)\bar{x}(\lambda_2) & \dots & E(\lambda_i)\bar{x}(\lambda_i) \\ E(\lambda_1)\bar{y}(\lambda_1) & E(\lambda_2)\bar{y}(\lambda_2) & \dots & E(\lambda_i)\bar{y}(\lambda_i) \\ E(\lambda_1)\bar{z}(\lambda_1) & E(\lambda_2)\bar{z}(\lambda_2) & \dots & E(\lambda_i)\bar{z}(\lambda_i) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \tau(\lambda_1) \\ \tau(\lambda_2) \\ \dots \\ \tau(\lambda_{i-1}) \\ \tau(\lambda_i) \end{pmatrix} \quad (3)$$

или $\Phi_{XYZ} = E_{XYZ} \cdot T, \quad (4)$

где Φ_{XYZ} — вектор-столбец координат цвета исследуемого объекта в системе XYZ;

E_{XYZ} — матрица произведений спектра стандартного источника излучения на функцию сложения стандартного колориметрического наблюдателя в системе XYZ;

T — вектор-столбец соответствующих коэффициентов пропускания.

4. Вычисление координат цветности в системе МКО по формулам

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}; \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}. \quad (5)$$

5. Преобразование координат цвета из системы XYZ в систему RGB. Для перехода из системы XYZ в RGB используем известные соотношения [9]:

$$\begin{aligned} X &= 0,4185R + 0,0912G + 0,0009B; \\ Y &= 0,1588R + 0,2524G + 0,0025B; \\ Z &= 0,0829R + 0,0157G + 0,1786B. \end{aligned} \quad (6)$$

При этом проводим следующее матричное преобразование

$$\Phi_{XYZ} = \Phi \cdot \Phi_{RGB} \Rightarrow \Phi_{RGB} = \Phi^{-1} \cdot \Phi_{XYZ}, \quad (7)$$

где $\Phi = \begin{pmatrix} 0,4185 & 0,0912 & 0,0009 \\ 0,1588 & 0,2524 & 0,0025 \\ 0,0829 & 0,0157 & 0,1786 \end{pmatrix}$ — матрица

переходных коэффициентов от системы RGB к системе XYZ;

$$\Phi^{-1} = \begin{pmatrix} 2,769148 & -1,00058 & 0,0000516455 \\ -1,73101 & 4,590889 & -0,055539252 \\ -1,13318 & 0,06087 & 5,603962401 \end{pmatrix} —$$

обратная матрица коэффициентов перехода от системы XYZ к системе RGB;

$$\Phi_{RGB} = \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} — \text{вектор-столбец, элементами ко-}$$

торого являются цветовые координаты в системе RGB, скорректированные для определенного источника излучения.

6. Вычисление цветового модуля $m = R + G + B$ и трехцветных координат цветности в системе RGB:

$$r = R/m; \quad g = G/m; \quad b = B/m. \quad (8)$$

Таким образом, соответствующие ЦХ системы RGB получили путем стандартного алгебраического преобразования ЦХ системы XYZ. Поэтому в данной методике расчета координаты RGB зависят от стандартных источников излучения и обозначаются соответствующими индексами:

$R_A, R_B, R_C, R_D, G_A, G_B, G_C, G_D$ — координаты цвета;

$r_A, r_B, r_C, r_D, g_A, g_B, g_C, g_D, b_A, b_B, b_C, b_D$ — координаты цветности: R — красного, G — зеленого, B — синего излучений.

7. Расчет коэффициентов уравнения (1) методом наименьших квадратов через известные значения ФХС, определенные по стандартным лабораторным методикам и ЦХ, полученным по соотношениям (2)—(8).

Отметим, что за счет корреляционной связи ФХС и ЦХ в системе XYZ следует соответствующая корреляционная зависимость в колориметрической системе RGB

$$Z = A_0 + A_1 \theta_{RGB}, \quad (9)$$

где Z — свойство УВС; A_0, A_1 — числовые коэффициенты, постоянные для данного класса;

θ_{RGB} — цветовые характеристики раствора в системе RGB.

8. Расчет статистических характеристик адекватности линейных корреляций "цвет-свойство": стандартного отклонения, коэффициентов корреляции и вариации и критерия Фишера.

В отличие от исследований [7] расчет ЦХ проводили для растворов УМС с концентрацией 1 г/л, так как эмпирически установлено, что в этом случае получали наиболее адекватные (т. е. с наименьшим стандартным отклонением) результаты линейной аппроксимации ЦХ и ФХС. В табл. 2 представлены диапазоны ЦХ отдельных УМС.

В ходе экспериментов по определению ФХС и соответствующих статистических расчетов было установлено, что зависимость вида (1), (9) выпол-

няется для всех без исключения исследуемых веществ в системах измерения цвета XYZ и RGB, для всех исследованных источников излучения. Это

Таблица 2

Диапазоны ЦХ УВС

УВС	Стандартный источник излучения	Светлота, % отражения видимого излучения	Координаты цветности в системе XYZ, безразмерные величины			Координаты цветности в системе RGB, безразмерные величины		
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>r</i>	<i>g</i>	<i>b</i>
Окисленные, остаточные, дорожные и строительные битумы (битуминозные материалы)	A	9,06—30,57	0,57—0,61	0,38—0,42	0,01—0,02	0,73—0,96	0,51—0,59	-0,47÷-0,32
	B	7,61—27,46	0,52—0,58	0,41—0,44	0,01—0,04	0,56—0,81	0,58—0,62	-0,38÷-0,17
	C	7,09—26,28	0,50—0,57	0,42—0,44	0,01—0,06	0,49—0,75	0,60—0,62	-0,35÷-0,10
	D ₆₅	7,02—26,14	0,50—0,57	0,42—0,44	0,01—0,06	0,49—0,74	0,60—0,63	-0,34÷-0,11
Товарные нефти Российской Федерации (Башкортостана, Западной Сибири, Татарстана)	A	21,06—70,11	0,49—0,54	0,42—0,46	0—0,08	0,48—0,74	0,56—0,62	-0,37÷-0,03
	B	18,63—67,77	0,41—0,5	0,4—0,49	0,01—0,19	0,3—0,6	0,46—0,68	-0,28—0,25
	C	17,71—66,8	0,37—0,49	0,38—0,51	0,01—0,24	0,24—0,55	0,40—0,70	-0,25—0,36
	D ₆₅	17,60—66,74	0,01—0,24	0,37—0,48	0,39—0,51	0,24—0,54	0,42—0,70	-0,24—0,34
Нефтяные смолы	A	32,01—98,9	0,45—0,59	0,4—0,44	0,01—0,14	0,38—0,84	0,49—0,65	-0,42—0,13
	B	27,82—98,71	0,35—0,56	0,36—0,46	0,01—0,29	0,22—0,7	0,35—0,69	-0,34—0,43
	C	26,25—98,62	0,31—0,54	0,32—0,47	0,02—0,36	0,17—0,65	0,29—0,69	-0,3—0,54
	D ₆₅	26,05—98,62	0,32—0,54	0,33—0,48	0,02—0,35	0,17—0,64	0,31—0,7	-0,3—0,52
Асфальтены	A	0,01—31,12	0,56—0,72	0,28—0,42	0—0,03	0,7—1,77	0,06—0,59	-0,83÷-0,29
	B	0,01—28,22	0,51—0,71	0,29—0,44	0—0,06	0,52—1,74	0,07—0,62	-0,81÷-0,12
	C	0,01—27,11	0,48—0,71	0,29—0,44	0—0,08	0,45—1,73	0,08—0,63	-0,81÷-0,04
	D ₆₅	0,01—26,98	0,48—0,71	0,29—0,44	0—0,08	0,45—1,72	0,09—0,63	-0,81÷-0,04
Пластовые нефти	A	64,13—84,55	0,48—0,51	0,42—0,43	0,07—0,10	0,44—0,52	0,54—0,57	-0,09—0,02
	B	61,34—82,79	0,39—0,43	0,39—0,42	0,15—0,22	0,26—0,33	0,43—0,50	0,17—0,31
	C	60,20—82,04	0,35—0,39	0,37—0,40	0,20—0,28	0,21—0,27	0,37—0,45	0,28—0,42
	D ₆₅	60,12—82,00	0,35—0,40	0,37—0,41	0,20—0,27	0,21—0,27	0,38—0,46	0,26—0,40

подтверждают данные статистической обработки: коэффициенты линейной корреляции 0,94—0,99, коэффициенты вариации 0,06—7,88 % (исключения составляют высокомолекулярные соединения нефти асфальтена, для них точность определения несколько ниже). Корреляция выполняется для

всех ЦХ с удовлетворительной точностью, адекватность зависимости (1) подтверждена критерием Фишера, который больше табличного значения при доверительной вероятности 0,95. Данные по наилучшим корреляциям между ЦХ и ФХС приведены в табл. 3.

Таблица 3

Оптимальные ЦХ для определения физико-химических свойств УВС при различных источниках излучения

УВС	ФХС УВС	ЦХ толуольных растворов УВС	Коэффициенты корреляций "цвет – свойство"		Коэффициент корреляции <i>R</i>	Коэффициент вариации <i>V</i> , %
			<i>A</i> ₀ , имеет размерность физико-химического свойства	<i>A</i> ₁ , безразмерная величина		
Окисленные, остаточные, дорожные и строительные битумы	<i>M</i>	<i>B_A</i>	1151,25	15,07	0,99	1,5
	<i>p</i>	<i>b_D</i>	0,9440	-0,1495	0,97	0,3
	<i>g</i>	<i>y_D</i>	163,58	-335,91	0,98	3,6
	<i>E_a</i>	<i>x_A</i>	-214,86	430,77	0,97	3,9
	<i>T_d</i>	<i>B_A</i>	126,30	1,41	0,99	1,2
Товарные нефти Российской Федерации (Башкортостана, Западной Сибири, Татарстана)	<i>p</i>	<i>g_C</i>	0,874	0,130	0,99	0,08
	<i>g</i>	<i>r_A</i>	-7,659	26,866	0,99	1,91
	<i>E_a</i>	<i>R_D</i>	32,826	-0,224	0,99	2,23
	<i>T_d</i>	<i>R_A</i>	84,621	-0,164	0,94	1,03
	<i>M</i>	<i>R_A</i>	696,093	-1,701	0,94	1,53
Нефтяные смолы	<i>p</i>	<i>r_C</i>	0,869	0,245	0,98	0,82
	<i>T_d</i>	<i>R_A</i>	81,159	-0,145	0,97	2,06
	<i>M</i>	<i>R_A</i>	665,249	-1,543	0,98	2,99
Асфальтены	<i>p</i>	<i>g_A</i>	1,357	-0,676	0,99	1,39
	<i>g</i>	<i>g_B</i>	129,995	-187,337	0,99	7,88
	<i>E_a</i>	<i>r_D</i>	-51,075	148,085	0,96	25,22
	<i>T_d</i>	<i>g_A</i>	260,684	-310,360	0,99	5,93
	<i>M</i>	<i>g_A</i>	2583,060	-3315,094	0,99	6,85
Пластовые нефти	<i>p</i>	<i>b_C</i>	0,951	-0,068	0,97	0,06

g	r_D	-4,587	40,113	0,97	3,03
T_d	R_A	84,732	-0,168	0,99	0,37
M	R_A	706,671	-1,804	0,99	0,55
E_a	r_D	-16,367	99,634	0,96	5,54

Рассмотрим отдельные примеры, иллюстрирующие зависимость (9). В качестве УМС выбраны нефтяные битумы и пластовые нефти, а также их ЦХ для определения ФХС в соответствии с данными табл. 3. Например, выберем молекулярные массы битумов и координаты синего цвета (B) их растворов; относительные плотности пластовых нефтей и координаты цветности синего излучения (b). Соответствующие зависимости приведены на рис. 1, 2. Из них видно, что характер зависимостей линейный.

Таким образом, из полученных результатов следует, что ФХС связаны с ЦХ, рассчитанными в системах измерения цвета RGB и XYZ . Кроме того, существуют ЦХ, по которым эти свойства можно найти с максимальной точностью. Для определения каждого свойства целесообразно использовать определенную ЦХ, которая обеспечивает наибольшую точность измерения.

В табл. 4 приведены данные по результатам определения отдельных ФХС образца остаточного битума из товарной западно-сибирской нефти, полученные по ЦХ толуольных растворов.



Рис. 1. Корреляция среднечисловых молекулярных масс различных битумов и координат цвета синего излучения (источник А):

1 — битум БНД 90/130 окисленный; 2 — битум остаточный, дорожный; 3 — битум дорожный, остаточный, компаундированный (T_p по Киш 41 °С); 4 — битум дорожный, остаточный, компаундированный (T_p по Киш 33 °С); 5 — битум окисленный (T_p по Киш 41°С); 6 — битум дорожный из смеси сибирских нефтей (T_p по Киш 38 °С); 7 — битум компаундированный (T_p по Киш 33,5 °С); 8 — битум остаточный из арланской нефти; 9 — битум из остатка висбрекинга гудрона; 10 — битум окисленный, из западно-сибирской нефти; 11 — битум окисленный, из смол пиролиза газов; 12 — битум окисленный, строительный из западно-сибирской нефти; 13 — битум марки БН-3

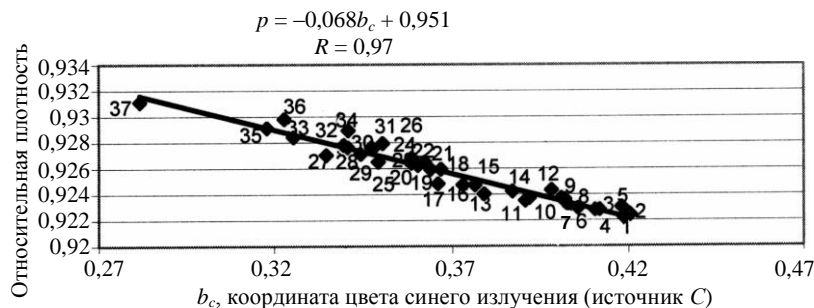


Рис. 2. Корреляция относительных плотностей пластовых нефтей и координат цветности синего излучения (источник С):

пластовые нефти различных геологических характеристик: образцы 1—5, 9—12, 20, 37 — месторождения Южный Балык; образцы 6—8, 13—19, 21—26 — месторождения Южный Сургут

Таблица 4

Точность определения физико-химических свойств образца остаточного битума из смеси западно-сибирских товарных нефтей по корреляциям "цвет-свойства"

ФХС	Аналитическая ЦХ	Значения свойства, полученные		Погрешность	
		общепринятыми методами	по ЦХ	относительная	абсолютная
ρ	b_D	0,9906	0,9914	0,001	0,0008

g , мас. %	y_D	21,6	21,5	0,005	0,1000
E_{gr} , кДж/моль	x_A	44,7	45,9	0,027	1,2000
T_d , °С	B_A	101,4	101	0,004	0,4000
M , у.е.	B_A	882	885	0,003	3,0000

Как следует из табл. 4, значения ФХС, полученные общепринятыми методами, не существенно отличаются от значений, рассчитанных по ЦХ. Относительная погрешность лежит в диапазоне 0,1—2,7 %.

Заключение

На примере различных УМС показана возможность определения ФХС двух колориметрических систем. Установлено существование корреляций цветовых и физико-химических свойств веществ.

Найденные корреляции дают возможность усовершенствовать автоматическую систему промышленного контроля качества нефтей и нефтепродуктов и позволяют по ЦХ УМС быстро (в течение нескольких минут) определить совокупность их ФХС.

Литература

1. Разделение и анализ нефтяных систем// Сб./ Под ред. Г. Ф. Большакова. — Новосибирск: Наука, 1989.

2. Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем. — М.: Химия, 2002.

3. Доломатов М. Ю. Применение электронной спектроскопии в физико-химии многокомпонентных стохастических и сложных молекулярных систем. — Уфа: ЦНТИ, 1989.

4. Кушнарев Д. Ф., Афронина Т. В., Аргеенко А. А., Тренива Л. Г.// Химия и технология топлив и масел. 1990. № 8. С. 30.

5. Мукаева Г. Р., Доломатов М. Ю.// Ж. Прикл. спектроскопии. 1998. № 3. С. 438.

6. Доломатов М. Ю. Химическая физика многокомпонентных органических систем. — Уфа: ИНХП АН РБ, 2000.

7. Доломатов М. Ю., Кыдыргычева О. Т., Доломатова Л. А., Карташева В. В.// Ж. Прикл. спектроскопии. 2000. № 3. С. 387.

8. Доломатов М. Ю., Доломатова Л. А., Маврин А. В. Свидетельство об официальной регистрации базы данных для ЭВМ № 2005620293. База данных по исследованию свойств и идентификации многокомпонентных органических систем в УФ-видимой и ближней ИК-области спектра; Заявл. 26.09.2005; Утвержд. 14.11.2005.

9. Гуревич М. М. Цвет и его измерения. — М.: Изд-во АН СССР, 1950.

10. Методы исследования в текстильной химии: Справочник/ Под ред. Г. Е. Кричевского. — М.: Легпромпиздат, 1993.

11. Юстова Е. Н. Таблицы основных колориметрических величин. — М.: Просвещение, 1997.

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2007 г.

The interaction of color and physic-chemical properties of hydrocarbon systems in colorimetric systems RGB and XYZ

M. Yu. Dolomatov, G. U. Jarmuhametova, L. A. Dolomatova
Ufa State Academy of Economic and Service, Ufa, Russia

In colorimetric systems XYZ and RGB are defined color characteristics of multicomponent high-molecular hydrocarbonic systems. Linear dependences is confirmed between color characteristics and various physic-chemical properties. The Conclusions are confirmed by statistical data processing.

* * *