

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

И. З. Мухаметзянов, Имитационное моделирование роста ассоциатов макромолекул в нефтяных системах, *Матем. моделирование*, 2004, том 16, номер 9, 61–71

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.87

19 марта 2025 г., 03:40:34



ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА АССОЦИАТОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ

© *И.З.Мухаметзянов*

Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062 Уфа, Космонавтов, 1

Сформулированы основные правила и методы имитационного компьютерного моделирования образования ассоциатов молекул и макромолекул в нефтяных системах. Предложена имитационная модель для описания процессов образования молекулярных и макромолекулярных ассоциатов в нефтяных системах применительно к термодинамическому состоянию в терминах кластерного роста, позволяющая рассчитывать структурные характеристики кластеров и всей кластерной системы.

SIMULATED MODELLING OF MACROMOLECULAR ASSOCIATES GROWTH IN PETROLEUM SYSTEMS

I.Z.Mukhametzyanov

Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Russia

Basic rules and methods of simulated computer modelling of molecular and macromolecular associates formation in petroleum systems have been formulated. Simulated model for the description of molecular and macromolecular associates formation in petroleum systems has been suggested. It can be applied to thermodynamic condition in terms of cluster growth, allowing to calculate structural characteristics of clusters and the whole cluster system.

Введение

Высокомолекулярные соединения в нефти и нефтяных остатках создают технологические проблемы на всех стадиях цепочки: добыча, транспорт и переработка нефти. Это, например, проблемы отложений парафинов, транспорта реофизически сложных нефтей, смолисто-асфальтеновые отложения в трубопроводах и резервуарах, закоксовывание змеевиков реакционных печей нефтепереработки, удержание на дисперсных структурах легких фракций нефти в процессах первичной переработки, проблемы переработки вторичных высокоструктурированных нефтяных остатков.

Измерения молекулярного веса широких фракций нефтяных систем – масел, смол и асфальтенов – находятся в сильной зависимости от экспериментальных параметров, таких как растворитель, концентрация растворенного вещества, температура и методики разделения на фракции. Например, наблюдаемый высокий молекулярный вес смол и асфальтенов а также широкий интервал значений (100-5000) [1] может быть таковым для ассоциатов, а не отдельных молекул. Предполагается, что такие результаты можно объяснить ассоциацией молекул и макромолекул.

Ассоциаты характеризуются размером и сложной пространственной структурой, придающей нефтяной системе характерные макроскопические свойства. Трудность исследований обусловлена тем, что ассоциаты молекул и макромолекул являются термодинамически неус-

тойчивыми образованиями. Исследование же структуры ассоциатов как правило проводится в рамках модельных представлений.

Особенностью рассматриваемых объектов является многокомпонентность и широкий спектр распределений по составу. Распределение по размерам (или молекулярному весу) узких фракций характеризует преобладание молекул или макромолекул определенного вида, что служит исходной базой моделирования структурных образований.

Ассоциаты молекул и макромолекул целесообразно определить как кластеры – большие совокупности, внутри которых образующие их элементы сохраняют свою индивидуальность. Это позволяет идеализировать представление последних в виде частицы и не учитывать их индивидуальные свойства, такие как атомарно-молекулярную структуру, конформацию.

Кластеры являются устойчивыми образованиями в данных физико-химических условиях среды и придают среде новые свойства. Изменения параметров состояния системы (температура, давление) в свою очередь влияют на структуру кластеров. Из-за широкого спектра состава нефтяных систем, образование кластеров, состоящих из молекул и макромолекул, происходит в температурном интервале от затвердевания нефтяной системы ($-20 \div 40$ °С, 1 ат.) и до температур крекинга углеводородов (450 °С, 1 ат.) и размеры кластеров (число образующих кластер частиц) в нефтяной системе изменяются от 100 Å до 100 мкм и выше (от 10^2 частиц до ∞), как, например, для кластеров асфальтенов со средним «молекулярным» весом ~ 500 в гудронах и кластерных сетей фракций смол, в состоянии студня.

Кластерам можно с определенными оговорками придать свойства дисперсной фазы. В соответствии с определением дисперсной системы [2] должны выполняться два условия:

- размер включений и неоднородностей в смеси много больше молекулярно-кинетических размеров, т.е. неоднородности содержат очень большое количество молекул;
- размер неоднородностей много меньше расстояний, на которых макроскопические или осредненные параметры смеси или фаз меняются существенно.

Указанные допущения позволяют описывать макроскопические процессы в гетерогенной смеси в рамках представлений сплошной среды с помощью совокупности нескольких взаимопроникающих и взаимодействующих континуумов, заполняющих один и тот же объем. Однако число образующих кластер частиц в нефтяной системе, а также размеры меняются в широких пределах, что необходимо требует как конкретизации параметров состояния системы или процесса, так и определения элементной базы (частиц) кластера и его размеров. Ввиду этого представление нефтяной системы как дисперсной системы не может быть общим и должно быть уточнено применительно к конкретной системе и состоянию.

Следующее важное замечание относится к полидисперсности в связи с определением модели смеси, непрерывной по составу, и возможности параллельной независимой кластеризации ('парафины сами по себе, смолы сами по себе') или совокупной кластеризации на базе множественности образующих кластер частиц.

Детальные механизмы межмолекулярных ассоциаций не достаточно ясны. Для изучения кооперативных эффектов целесообразно использовать представления теории самоорганизации, отражающие наиболее общие свойства поведения сложных систем [3]. Одной из важных идей изучения самоорганизующих систем является принцип иерархии. Иерархические уровни постулируются для конкретных систем с рациональных позиций и должны удовлетворять следующим принципам: 1) быть целесообразными;

2) быть идентифицируемыми; 3) находиться в иерархической взаимосвязи. Следуя такому подходу, в нефтяных системах можно выделить четыре уровня иерархии – три в жидкой фазе и одну в твердом (студнеобразном) состоянии – в соответствии с характерными размерами определяемых на данных уровнях структур [4]:

- 1) молекулярный уровень – алканы, нафтены и другие индивидуальные соединения характерного размера 10-30 Å ;
- 2) макромолекулярный уровень – высшие алканы, смолы, асфальтены и другие макромолекулы характерного размера 30-100 Å ;
- 3) уровень ассоциатов – кластеры, состоящие из макромолекул фракций масел, смол и асфальтенов характерного размера порядка 1000 Å (10 мкм.);
- 4) макроскопический уровень – сети кластеров с характерным размером порядка 10^3 мкм.

Определенные выше уровни иерархии используются в дальнейшем при компьютерном имитационном моделировании структуры ассоциатов.

Первый и второй уровни иерархии, ввиду их стабильности, присутствуют в широких термодинамических условиях во всех нефтяных системах и являются элементной базой 3-го и 4-го уровней. Доля же второго уровня увеличивается с углублением переработки нефти. Именно с состоянием нефтяных систем, при которых реализуются третий-четвертый уровни структурной организации, связаны прежде всего технологические проблемы, указанные в начале настоящей работы.

Информация о структуре реализуемых кластеров может быть получена в настоящее время только путем ее прямого моделирования с последующим применением кластер-анализа для классификации и идентификации системы (отсутствие неразрушающих методов инструментального анализа).

В настоящей статье сформулированы основные правила и методы имитационного компьютерного моделирования образования ассоциатов молекул и макромолекул в нефтяных системах на базе агрегационных моделей для широкого класса нефтяных систем – нефть, первичные остатки нефтепереработки – гудроны, вторичные остатки – крекинг остатки, дистиллятные крекинг остатки, смолы пиролиза и др.

Агрегационные модели роста кластеров. Параметр порядка структуры

Одна из простейших агрегационных моделей, основанная на методах Монте-Карло, состоит в следующем [5]. В локальный объем случайным образом запускается большое количество частиц. Генерируются случайные блуждания частиц и моделируются столкновения и агрегирование в кластеры, с последующим вовлечением кластеров в процесс блуждания и агрегирования с возможностью образования кластерной сети. Общность такого подхода заключается в реализации в различных процессах и явлениях режима беспорядочного роста, приводящего к образованию статистически самоподобных неупорядоченных структурных образований. Агрегационные модели применяются, например, для исследования неупорядоченных структурных образований в различных физических явлениях: ассоциация твердых частиц, образование полимеров, агрегация коллоидов, различные биофизические процессы и т.д. [6].

Важным вопросом исследования является проблема определения количественной меры для идентификации системы – определение параметров порядка структуры кластеров и кластерной системы.

Для структур четвертого иерархического уровня свойство самоподобия кластеров проявляется в различных метрических масштабах, благодаря чему структура кластеров может быть идентифицирована введением параметра порядка – фрактальной размерности [7], представляющей топологический инвариант для описания сильно изломанных («толстых») линий, поверхностей и тел. Для физических объектов, таких как кластеры, данный показатель (физический аналог) определяется согласно общему свойству фрактальных кластеров – убывание средней плотности частиц в кластерах от центра к периферии меняется по закону: $\rho(r)=c/r^{\nu}$, где ρ – средняя плотность частиц в кластере; r – текущий радиус кластера; c – постоянная; ν

– число ($0 < \nu < 1$). Тогда фрактальная размерность определяется как $d - \nu$, где d – топологическая размерность.

Для третьего иерархического уровня структурной организации в нефтяных системах в среднем кластеры состоят из 50-100 частиц. Дальнейший рост кластеров идет весьма медленно при отсутствии конверсии среды в частицы, отсутствии процессов конденсации системы либо отсутствии систематической составляющей вектора внешних сил. Такая ситуация типична для нефтяных систем и ее нельзя идентифицировать как дисперсную, поскольку характерные размеры неоднородностей невелики. В данной ситуации для идентификации системы можно использовать статистические методы кластерного анализа [8,9].

Таким образом, имеется теоретическая база моделирования “выращивания” кластеров и описания структуры полученных кластеров.

Обоснование применимости агрегационных моделей для нефтяных систем представлено в наших работах [10-14], основные результаты которых состоят в следующем:

- для широкого класса нефтяных остатков – гудронов, крекинг-остатков, смол пиролиза и полученных из них нефтяных пеков и битумов – по результатам экспериментальных реофизических исследований обоснован механизм последовательной агрегации, характерной для механизма роста кластеров в трех моделях агрегации – частица-кластер, кластер-кластер, дендритный рост в зависимости от нефтяной системы и термодинамических условий;

- обнаружены и исследованы макроскопические фрактальные структуры (четвертый иерархический уровень) в нефтяных пеках при затвердевании, фрактальная размерность которых согласуется с расчетными данными по модели кластер-кластерной агрегации;

- разработана экспериментально-теоретическая методика расчета параметра порядка структуры ассоциатов асфальтенов нефтяных пеков;

- показана масштабная инвариантность параметра порядка структуры для различных иерархических уровней структурной организации.

Важное уточнение представления нефтяных систем применительно к термодинамическому состоянию достигается расслоением системы на четыре составляющие U_1, U_2, U_3, U_4 , в соответствии с определенными выше иерархическими уровнями, где U_1 – молекулярный уровень; U_2 – макромолекулярный уровень; U_3 – кластерный уровень; U_4 – макроскопический (кластерная сеть). Тогда нефтяную систему можно определить как аддитивную функцию подсистем вида $U = \sum_i \alpha_i U_i$, где α_i – массовая доля i -й составляющей, и определить для нее эн-

тропию H как меру степени неопределенности системы [15]: $H = - \int_U f(x) \cdot \ln f(x) dx$, где $f(x)$ –

плотность вероятности характерного свойства X подсистемы A . Два предельных случаев $U=U_1$ и $U=U_4$ имеют наименьшее значение меры неопределенности (как аддитивные функции состояния) и могут быть полностью заданы молекулярно-массовым распределением для первого случая и параметром порядка структуры кластерной сети (например, фрактальной размерностью) для $U=U_4$. Переход системы из состояния $U=U_1$ к состоянию $U=U_4$ через состояния $U = \sum_i \alpha_i U_i$ сопровождается увеличением и последующим уменьшением степени неопре-

деленности системы, что полностью согласуется с основным положением самоорганизации в неравновесных системах – переход системы через хаос к порядку [3].

Имитационное моделирование роста кластеров для нефтяных систем

Несмотря на различие в деталях механизма агрегаций и самих нефтяных системах, общность их состоит в идеализации элементной базы и возможности моделирования агрегаций на основе случайных процедур методами имитации процесса роста по определенным, присутствующим данной системе, правилам. Для нефтяных систем возможно использование трех типов аг-

регационных моделей – частица-кластер, кластер-кластер, модель дендридного роста [5], реализуемых для различных систем и в различных термодинамических условиях среды.

Модель частица-кластер предполагает наличие центра (центров) кластеризации. Рост кластера происходит от центров к периферии по механизму зарождения (инициации) от активного центра или имеет характер случайных блужданий частиц и агрегирования при столкновениях с неподвижным кластером в зависимости от рассматриваемой системы.

Суть кластер-кластерной модели заключается в следующем. В пространство одновременно запускается большое количество частиц (структурообразующие элементы системы). В результате случайных блужданий и агрегации частиц формируется большое число мелких кластеров. Дальнейшее движение и агрегация частиц и кластеров приводит к образованию связанной системы кластеров – сети.

В модели дендридного роста (древовидная модель) происходит избирательность процесса агрегирования, когда относительно некоторого центра происходит агрегация сначала только определенного вида частиц, например, макромолекул асфальтенов. В результате этого образуется ядро ('ствол дерева') с определенным составом частиц. При этом окружающая среда обедняется частицами данного вида. Затем на полученное ядро из среды агрегируют частицы уже другого типа, например, смолы. В результате кластер укрупняется ('рост веток на стволе'). Окружающая кластер среда опять 'обедняется' уже частицами второго типа. Далее процесс продолжается с частицами третьего типа и так далее либо до исчерпания из среды всех частиц (как при дендридной кристаллизации из жидкой в твердую фазу), либо процесс прекращается по исчерпанию из среды всех способных к агрегированию частиц (дендридный рост в жидкой фазе).

Указанные модели возможно использовать в двух реализациях – решеточная и координатная, на плоскости и в трехмерном пространстве. Для качественного анализа достаточно реализации модели на плоскости. Результаты расчетов для решеточных и координатных моделей сопоставимы в пределах статистической погрешности [5].

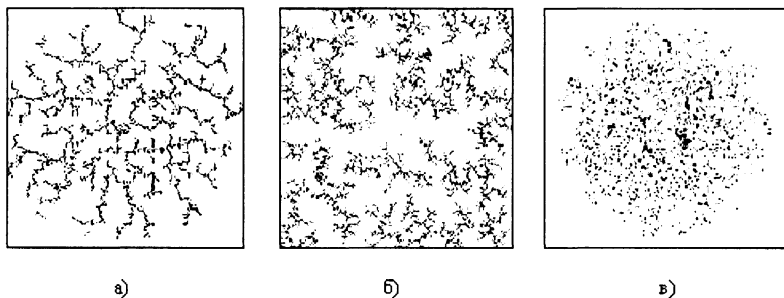


Рис.1. Кластеры, полученные в имитационном моделировании в моделях: а) частица-кластер; б) кластер-кластер; в) дендридный рост.

На рис.1 приведены кластеры, полученные в имитационном моделировании в трех рассматриваемых моделях.

Для агрегационных моделей принимаются допущения, связанные с идеализацией представления частиц, блуждания частиц и агрегирования.

Моделирование системы осуществляется заданием начальных параметров θ_i, p_{ij}, q_n , где θ_i – доля частицы i -го типа в системе ($0 \leq \theta_i \leq 1$); p_{ij} – вероятность ассоциации частиц i -го и j -го типа в условиях столкновения ($i, j=1, \dots, N$); q_n – вероятность распада кластера; n – количество частиц в кластере; N – количество структурообразующих элементов, способных к ассоциированию.

1. Основные допущения:

1) существует минимальный размер частицы (ребро куба в решеточной или радиус в координатной модели). Все остальные размеры вычисляются в единицах заданного размера. Метрические характеристики частицы не имеют значения для расчета структуры кластеров, макроскопические же свойства систем устанавливаются по корреляционным функциям размер-свойство;

2) выделение локального объема производится в единицах размера частицы и в зависимости от доли структурообразующих элементов и оценок максимального размера кластера. Максимальный размер локального объема соизмеряется с характерным размером иерархического уровня структурной организации;

3) идеализация взаимодействия частиц – взаимодействие происходит при “столкновениях” в терминах характерного размера – (характерный радиус или размер решетки);

4) идеализация перемещения проводится в соответствии с молекулярно-кинетической теорией пропорционально размерам кластера в выбранном временном масштабе в направлении случайного вектора;

5) временной масштаб агрегации определяется как один акт перемещения всех одиночных частиц.

2. Параметры агрегационных моделей нефтяных систем.

В табл.1 приведены параметры агрегационных моделей для типичных нефтяных систем со структурообразованием на 3-м и 4-м иерархических уровнях структурной организации.

Таблица 1

Параметры агрегационных моделей нефтяных систем

№	Нефтяная система, технологическая ситуация	Тип агрегирования	Структурообразующие элементы	Перемещения	Агрегация
1.	Смолисто-парафиновые отложения нефти в резервуарах в нормальных условиях (25 °С, 1 ат.)	кластер-кластер	Двух типов: С ₇ -С ₁₆ и среднестатистическая макромолекула фракции смол.	Случайные блуждания с ростом малых кластеров с последующим преобладанием перемещения кластеров в направлении силы тяжести.	Вероятности агрегирования $p_{ij} \sim 0,5$. Диссоциация кластеров незначительна $q_k = 0$.
2.	Образование структур макромолекул смол или асфальтенов в процессах термоллиза (350-400 °С, 1-2 ат.)	кластер-кластер; частица-кластер	Одного типа: среднестатистическая макромолекула фракции смол (асфальтенов).	Медленные случайные блуждания частиц и кластеров в большом локальном объеме.	Вероятности агрегирования $p_{ij} \sim 0,8$. Диссоциация кластеров присутствует $q_k \sim 0,3$.
3.	Коксообразование на поверхности в высокотемпературных процессах (~500 °С и выше, 3 ат.)	частица-кластер	Одного типа: среднестатистическая макромолекула фракции карбоидов.	Быстрые блуждания частиц в малом локальном объеме при их фиксированном малом составе.	Вероятности агрегирования $p_{ij} \sim 0,8$. Диссоциация кластеров присутствует $q_k \sim 0,3$.

4.	Образование структур макромолекул смол и асфальтенов в процессах термоллиза (400-460 °С, 1-2 ат.)	дендридный рост, кластер-кластер	Двух типов: среднестатистические макромолекулы фракций асфальтенов- 1 и фракции смол-2.	Медленные случайные блуждания частиц и кластеров в большом локальном объеме.	Сначала велики вероятности агрегирования асфальтенов $p_{11} \sim 0,9$. С уменьшением доли θ_i растет p_{12} , p_{22} . При исчерпании фракции асфальтенов $p_{22} \sim 0,9$. Диссоциация кластеров не моделируется $q_k = 0$.
----	---	----------------------------------	---	--	--

Оценка параметров произведена на основании данных модельных вычислительных экспериментов в решеточной модели в плоском случае.

3. Моделирование физико-химических условий. Правила имитации.

Важным вопросом имитационного моделирования является выбор правил имитации процессов роста, адекватных тем или иным физико-химическим условиям и системам. В табл.2 приведены возможные для нефтяных систем правила и приемы имитации, уточнение которых достигается решением обратных оптимизационных задач.

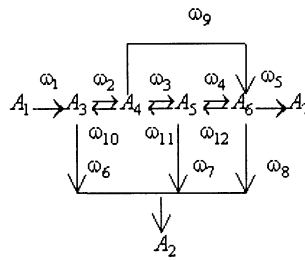
Таблица 2

Моделирование физико-химических условий правилами имитации

Моделируемые условия	Правила имитации
Термический режим, давление	Изменение длины свободного пробега частиц и кластеров; сжатие временного масштаба агрегирования; изменение значений вероятностей агрегирования частиц p_{ij} и диссоциации кластеров q_k .
Химические процессы	Задание закона распределения вероятностей агрегирования p_{ij} в соответствии с химической конверсией в процессе.
Конденсирование системы	В выделенный локальный объем добавляются порции частиц или кластеров в соответствии с кинетическими зависимостями.
Градиент внешних сил	Изменение закона распределения вероятностей для определения случайного вектора перемещения частиц или кластеров.

4. Сопряжение с формально-кинетической моделью.

Возможности моделирования агрегации с последующим анализом структуры 3-го и 4-го уровня структурной организации связаны с доступностью экспериментальной информации по фракционному составу нефтяных систем. Наличие такой информации позволяет также использовать формально-кинетические модели превращения групповых компонентов при имитации физико-химических процессов роста кластеров. В качестве примера ниже приводится формально-кинетическая модель превращения групповых компонентов для процесса коксования нефтяных остатков, предложенная в [16].



Здесь A_1 – водяной пар, не участвующий в реакции; A_2 – углеводороды легкого фракционного состава; A_3 – парафино-нафтеновые углеводороды; A_4 – полициклические углеводороды; A_5 – смолы; A_6 – асфальтены; A_7 – карбены и карбоиды, ω_j – скорость превращения компонентов по j -му направлению. Уравнения материального баланса компонент, баланса импульса и эн- тальпии приводят к математической модели в виде краевой задачи для системы нелинейных дифференциальных уравнений, решение которой позволяет рассчитывать массовую долю каж- дой компоненты во времени и использовать данную характеристику для имитации и сопос- тавления кластерной системы с реальной нефтяной системой.

5. Анализ структуры малых кластеров.

Для системы кластеров, состоящих из 50-100 частиц, идентификация проводится в со- ответствии с выбранной внутри- и межкластерной мерой. Эффективность использования ха- рактеристик кластеров определяется в том числе и системой. Ни одна из них в отдельности не отражает полностью свойства кластера. Это требует предварительной оценки структуры кла- стеров, например, линейности или сферичности структуры, степени изломанности. В силу это- го, классификация кластерной системы осуществляется по многим свойствам кластеров. В вы- числительных процедурах нами использовались следующие внутрикластерные характеристики (вектор состояния $Z=(a_1, \dots, a_{10})$): a_1 – число частиц в кластере; a_2 – плотность кластера (отно- шение числа частиц к ограничивающему кластер локальному объему); a_3 – радиус вращения кластера; статистическое рассеяние

$$a_4 = \frac{1}{n^2 - n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n |x_i - x_j|, \quad a_5 = \frac{1}{n^2 - n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n |y_i - y_j|,$$

где $(x_i; y_i)$ – координата i -й частицы, составляющей кластер; рассеяние относительно центра масс –

$$a_6 = \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|, \quad a_7 = \sum_{i=1}^n |y_i - \bar{y}|, \quad a_8 = \sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})^2 + (y_i - \bar{y})^2],$$

где

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i;$$

a_9 – полный периметр кластера (как многосвязного объекта в единицах размера решетки или характерного размера частицы); a_{10} – показатель ν для корреляционной функции убывания средней плотности частиц от центра кластера $(\bar{x}; \bar{y})$ к периферии, определяемый построением покрытия кластера квадратиками с уменьшающейся стороной.

В качестве межкластерных мер использовали [9]:

евклидово расстояние – $\rho_2(Z_i, Z_j) = \left[\sum_{k=1}^m (a_{ki} - a_{kj})^2 \right]^{1/2}$;

l_1 -норму – $\rho_1(Z_i, Z_j) = \sum_{k=1}^m |a_{ki} - a_{kj}|$;

меру Джеффриса-Матуситы – $\rho_M(Z_i, Z_j) = \left[\sum_{k=1}^m (\sqrt{a_{ki}} - \sqrt{a_{kj}a_{kj}})^2 \right]^{1/2}$;

«коэффициент дивергенции» – $\rho_{CD}(Z_i, Z_j) = \left[\frac{1}{P} \sum_{k=1}^m \left(\frac{a_{ki} - a_{kj}}{a_{ki} + a_{kj}} \right)^2 \right]^{1/2}$;

где первый индекс соответствует внутрикластерному свойству с номером k $k=1, \dots, m$ ($m=10$), второй индекс – номеру кластера.

Для идентификации кластерной системы использовались: статистическое рассеяние $s_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho(Z_i, Z_j)$, $\forall i < j$, и энтропия кластерной системы относительно функции распределения кластеров по размерам (свойство a_3), где $\rho(Z_i, Z_j)$ – одна из определенных выше мер; N – число кластеров.

6. Постановка задач вычислительного эксперимента.

1) определение признакового пространства малых кластеров (параметров структуры), их группировка, последующая классификация кластеров на основе признаков и определение характеристик кластерной системы;

2) определение на множестве параметров модели θ_i, p_{ij}, q_n подмножества в пространстве признаков, характеризующего кластерную систему;

3) определение на множестве параметров модели θ_i, p_{ij}, q_n подобласти, для которой образуется сеть;

4) изучение наличия активных центров $p_{kj}=1$, при всех j , для $k=k_1, \dots, k_r$, где r – количество активных центров;

5) изучение анизотропного потенциала взаимодействия.

Спектр возможных постановок задач может быть расширен применительно к конкретной физической системе. Однако нетрудно видеть, что 1)-5) определяют статистическую детерминированность, когда конечные результаты в рамках одной модели зависят только от начальных условий. Легко также дать физическую интерпретацию таких вычислительных экспериментов. По результатам 1)-5) можно дать заключение, на качественном уровне, о свойствах конечной системы.

В указанных постановках задач проведено имитационное моделирование структурообразования при термообработке нефтяных остатков и изучено влияние подготовки сырья и термического режима процесса на динамику роста структуры.

На рис. 2 представлены фрагменты кластерной системы и соответствующие им распределения кластеров по размерам и энтропия H для различных нефтяных сред. Результаты получены имитационным компьютерным моделированием композиции подсистем с использованием агрегационных моделей частица-кластер, кластер-кластер. Вектор α определяет начальный состав композиции иерархических уровней.

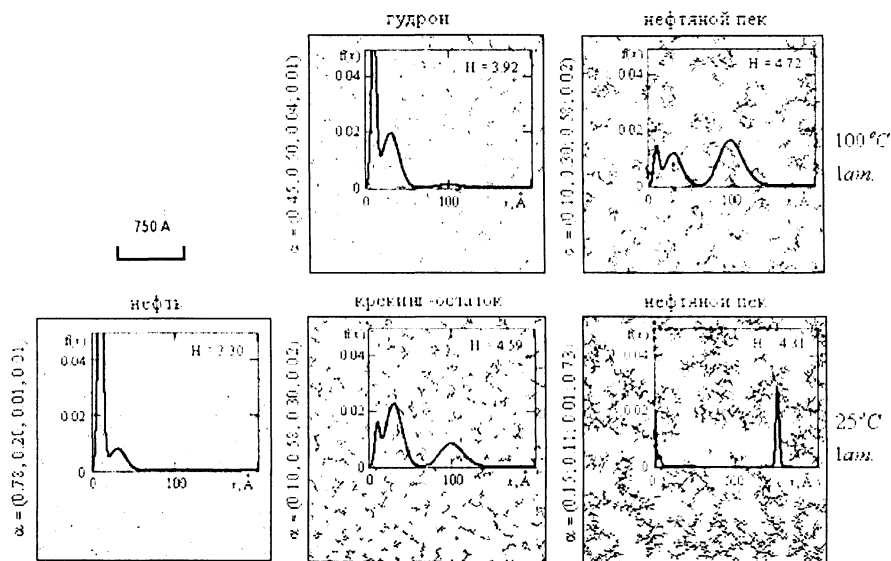


Рис.2. Фрагменты кластерных систем нефтяных сред и соответствующее им значение энтропии H и распределение $f(x)$ кластеров по размерам при температурах 25 и 100°C. Компьютерное моделирование: модель частица-кластер, кластер-кластер.

Некоторые результаты

Весьма важный результат вычислительных экспериментов состоит в полном соответствии параметров агрегирования с информационной моделью. Начальные этапы агрегирования приводят к системе малых кластеров с нормальным законом распределения. Вся информация системы содержится в функции распределения для молекул и макромолекул среды. Последующее агрегирование приводит к росту в системе средних кластеров ($\sim 10^2$ частиц), распределение которых хорошо описывается законом хи-квадрат. Информация системы содержится в функции распределения для молекул и макромолекул среды и в структуре образованных кластеров. Предельное состояние нефтяной системы – образование кластерной сети – вся информация о системе содержится в структуре кластера.

В рамках вычислительного эксперимента применительно к образованию малых кластеров показано:

1) с увеличением начальной концентрации частиц в системе образуются более плотные кластеры. Расчеты проведены при постоянной скорости образования частиц, моделирующих термический режим. Для больших времен ассоциации эта зависимость слабая;

2) увеличение скорости образования частиц в системе в некотором процессе приводит к росту мелких и более плотных кластеров. В трех различных вариантах эти скорости относились как 5 : 2 : 1. Осреднение по результатам расчетов в пяти случаях с начальной концентрацией 1 об. % и конечной концентрацией 10 об. % дали результаты удельной плотности кластеров соответственно 0,298, 0,331, 0,339;

3) средняя удельная плотность образуемых кластеров для различных размеров локальных объемов совпадает в пределах средней статистической ошибки.

Полученные на основе вычислительных экспериментов в модели кластер-кластерной агрегации результаты показывают, что процессы роста структур могут существенно влиять на ход некоторого суммарного процесса или явления.

Заключение

Информация о структуре реализуемых кластеров может быть получена в настоящее время только путем ее прямого моделирования с последующим применением кластер-анализа для классификации и идентификации системы.

Предложенная кластерная модель нефтяных систем позволяет методами имитации на основе агрегационных моделей моделировать кластерную систему с последующим расчетом структурных характеристик кластеров и всей кластерной системы и установить корреляции между кластерной системой и макроскопическими физическими свойствами нефтяных систем.

Из-за отсутствия информации о механизме роста кластеров, имитационная модель имеет идентификационный характер. Это означает, что структура и параметры модели восстанавливаются на основании промышленно-экспериментальной информации путем постановки и решения обратных задач.

Перспективы модели состоят в следующем:

- идентификация модели для реальных систем осуществима – экспериментальная информация по составу структурообразующих элементов, макроскопической кинетике групповых компонентов и макроскопическим физико-химическим свойствам доступна;
- проведение вычислительного эксперимента в широких пределах изменения параметров модели, моделирующих технологию (сырье, температуру, давление добавки и т.д.), т.е. изучение качественных и количественных закономерностей поведения реальной системы, в том числе и свойств целевых продуктов;
- приложения к системам и процессам с характерными размерами для физических взаимодействий $\sim 10^{-6}$ - 10^{-4} м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти (смолы и асфальтены). – М.: Наука, 1979, 270 с.
2. Р.И. Нигматуллин. Основы механики гетерогенных сред. – М.: Наука, 1978, 336 с.
3. Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. – М.: Мир, 1979, 348 с.
4. И.З. Мухаметзянов, И.Р. Кузеев., В.Г. Воронов, С.И. Спивак. Структурная организация нефтяных дисперсных систем // Докл. АН, 2002, т.387, №3, с.353-356.
5. Б.М. Смирнов. Фрактальные кластеры // Успехи физ. наук, 1986, т.49, №2, с.178-219.
6. Фракталы в физике / Ред. А. Пьетронеро, Э. Тозатти. – М.: Мир, 1988, 672 с.
7. В.В. Mandelbrot. The Fractal Geometry of Nature. – San Francisco: Freeman, 1982, 132 p.
8. Классификация и кластер / Ред. Дж. Вэн Райзин. – М.: Мир, 1980, 390 с.
9. Б. Дюран, П. Одел. Кластерный анализ. – М.: Статистика, 1977, 128 с.
10. И.З. Мухаметзянов. Вискозиметрические исследования агрегации надмолекулярных образований нефтяных остатков в процессе термализации // Коллоид. журн., 1991, т.53, №3, с.538-543.
11. И.З. Мухаметзянов, И.Р. Кузеев. Фрактальная структура парамагнитных агрегатов нефтяных пеков // Коллоид. журн., 1991, т. 53, №4, с.762-766.
12. И.З. Мухаметзянов. О применимости моделей фрактального роста к описанию структурообразования в нефтяных дисперсных системах // Коллоид. журн., 1991, т.53, №4, с.760-761.
13. И.Р. Кузеев, И.З. Мухаметзянов, Ю.М. Абызгильдин. Макроскопические структуры нефтяных пеков при затвердевании // Коллоид. журн., 1991, т.53, №3, с.503-508.
14. И.Р. Кузеев, И.З. Мухаметзянов, Ю.М. Абызгильдин. Фрактальные структуры при карбонизации нефтяного сырья // Химия твердого топлива, 1990, №6, с.91-94.
15. А.М. Яглом, И.М. Яглом. Вероятность и информация. – М.: Наука, 1973, 512 с.
16. В.Г. Воронов, В.М. Рассказов. Математическое моделирование обогреваемых змеевиков печей установок замедленного коксования // Химическая технология, 1984, №3, с.30-33.