

Авторефер
А86

ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

АРТЕМЕНКО СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ

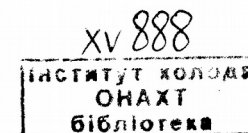
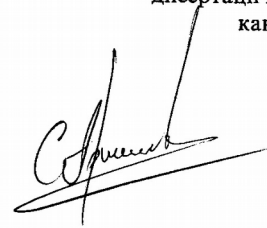
УДК 536.7.004 (043.3)

**БАГАТОКРИТЕРІАЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ
ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ
ПРИРОДНИХ РОБОЧИХ ТІЛ**

Спеціальність 05.14.06 – Технічна теплофізика
та промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук



Одеса - 2004

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Одеській державній академії холоду Міністерства освіти і науки (МОН) України

Науковий керівник - доктор фізико - математичних наук, професор
РОГАНКОВ Віталій Борисович,
Одеська державна академія холоду МОН
України, завідувач кафедри фізики

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
ВАССЕРМАН Олександр Анатолійович,
Одеський державний морський університет
МОН України, професор кафедри суднових
енергетичних установок і технічної експлуатації

доктор фізико-математичних наук, професор
СИСОЄВ Володимир Михайлович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
професор кафедри молекулярної фізики

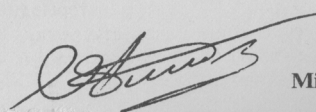
Провідна установа - Одеський національний політехнічний
університет МОН України, Одеса

Захист дисертації відбудеться "2" червня 2004 р. об 11.00 годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д.41.087.01 в Одеській державній
академії холоду за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65026,
Україна.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ОДАХ за адресою:
вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65026, Україна

Автореферат розісланий "2" 05 2004 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
д.т.н., проф.


Мілованов В. І.

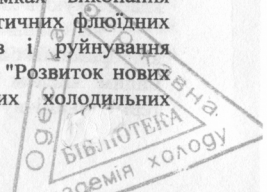
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Концепція сталого розвитку стає найбільш загальноприйнятою формою оцінки ефективності систем генерації, перетворення і споживання енергії. Важливі політичні угоди в області захисту навколишнього середовища (Монреальський Протокол, 1987; Кіотський Протокол, 1997) накладають заборону на використання багатьох традиційних робочих тіл, що руйнують озоновий шар і мають великий потенціал глобального потеплення. Дві основних стратегії - хімічна і природна, переважають у дослідженнях і розробках нових технологічних систем, збалансованих по багатьом показникам сталого розвитку. У хімічному підході наголос робиться на синтез нових робочих речовин, що володіють припустимими потенціалами глобального потеплення і руйнування озонового шару. Природна стратегія використовує такі робочі тіла, як повітря, вода, двооксид вуглецю, аміак і вуглеводні, що завжди існували в біосфері та довели свою безпеку. Хоча перехід на природні робочі тіла вимагає більше часу на створення нового обладнання, довгострокові прогнози сталого розвитку віддають перевагу стратегіям сумісним з існуванням біосфери.

У залежності від діапазону параметрів стану природні робочі тіла мають унікальні властивості, що викликали народження екологічно й енергетично збалансованих, т.зв. "зелених" технологій: знищення органічних забруднень (надкритичне водне окислення), одержання наноматеріалів при швидкому розширенні надкритичних природних флюїдів, надкритичної екстракції, скраплення вугілля та ін. Принципово важливу роль грають природні робочі тіла в холодильній техніці, де заміна та знищення озоноруйнуючих речовин є особливо актуальною задачею.

Одна з основних труднощів застосування нових технологій у промисловому масштабі - відсутність інформації про термодинамічне та фазове поведження сумішей природних середовищ з різними штучно синтезованими речовинами, особливо у надкритичному стані. Розвиток термодинамічних моделей для широкої розмаїтості технологічних середовищ є важливим кроком в аналізі принципово нових процесів за участю природних робочих тіл і робить актуальними дослідження в області опису та прогнозування їхніх властивостей у широкому діапазоні параметрів стану.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Робота виконувалася відповідно до програми фундаментальних і пошукових досліджень, що відповідають Постанові Кабінету Міністрів України №1274 від 17.10.96 р., яка затвердила "Програму припинення виробництва та використання озоноруйнуючих речовин до 2000р.", а також у рамках виконання держбюджетних робіт "Структура і термодинаміка надкритичних флюїдних розчинів - середовища для створення наноматеріалів і руйнування небезпечних речовин" (№ держ. реєстрації: 0103U001589), "Розвиток нових енергетично-ефективних азеотропних і квазіазеотропних холодильних



сумішей на базі термодинамічного і молекулярного моделювання" (№ держ. реєстрації: 0103U001582).

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження складається в розробці моделей термодинамічної і фазової поведінки природних робочих тіл - перспективного середовища для створення екологічно безпечних технологій знищення органічних забруднень, надкритичної екстракції, заміни озоноруйнуючих речовин у холодильній техніці та ін.

Для досягнення наміченої мети було поставлено і вирішено наступні задачі:

- мінімізації невизначеностей при ідентифікації параметрів моделей, джерелами якої є конфлікт між різнорідними експериментальними даними і неозначеність меж адекватності наближених моделей термодинамічної і фазової поведінки;
- локального відображення фундаментальних рівнянь стану чистих природних флюїдів на трипараметричні кубічні рівняння стану типу моделей флуктуаційної термодинаміки, Соава-Редліха-Квонга, Пенга-Робінсона та їхніх модифікацій для опису і прогнозування термодинамічної і фазової поведінки сумішей;
- створення рівняння стану для опису термодинамічних властивостей, фазових рівноваг і критичної кривої природного робочого тіла вода - двооксид вуглецю в інтервалі температур від 400 до 1000K і тисків до 1000 МПа;
- прогнозування за допомогою нейронних мереж і класифікації азеотропних бінарних сумішей природних і штучних холодоагентів на основі мінімальної інформації щодо критичних параметрів і температури нормального кипіння чистих компонентів;
- розробки моделей термодинамічної і фазової поведінки природних робочих тіл у процесах надкритичної оксидації (системи: надкритична вода - органічний забруднювач) і надкритичної екстракції (системи: надкритичний двооксид вуглецю - екстрагент).

Об'єктами дослідження є природні робочі тіла різних теплотехнічних пристроїв перетворення енергії, холодильних систем, а також нових екологічно безпечних технологій руйнування органічних забруднень і надкритичної екстракції.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у тому, що розроблено універсальну стратегію прогнозування азеотропії по властивостям чистих компонентів у сумішах природних і альтернативних холодоагентів, що використовує строгі термодинамічні критерії й обмежену експериментальну інформацію для побудови штучних нейронних мереж, що класифікують азеотропні стани в раніше недосліджених системах;

на основі концепції оптимальності по Парето розроблено алгоритм відображення багатопараметричних моделей рівнянь стану на прості моделі з малим числом параметрів, що з тією ж точністю описують локальну термодинамічну поверхню;

запропоновано підхід до зменшення невизначеності при побудові моделей термодинамічних властивостей, заснований на перетині функцій приналежності нечітких критеріїв якості опису різнорідних експериментальних даних;

отримано широкодіапазонне рівняння стану природного робочого тіла $H_2O - CO_2$, що у порівнянні з відомими моделями описує з більшою точністю та в більш широкому інтервалі параметрів наявні експериментальні дані по термодинамічним властивостям, фазовим рівновагам і критичній кривій;

одержано інформацію про фазові рівноваги для різних класів органічних сполук у надкритичній воді, що дозволяє зробити апіорну оцінку перспективності знищення речовин, небезпечних для навколишнього середовища.

На основі отриманих результатів у дисертації сформульовані і захищаються *нові наукові положення*:

1. Концепція Парето-оптимального локального відображення реальної термодинамічної поверхні на трипараметричні моделі рівнянь стану є раціональним підходом до визначення функцій перетворення в принципі відповідних станів, що забезпечують повну погодженість і адекватність простих моделей термодинамічної поведінки в довільній точці фазової діаграми чистої речовини.

2. Об'єднання підходу на основі нейронних мереж і уявлень про глобальну фазову діаграму суміші як класифікатора різних топологічних типів фазової поведінки дозволяє здійснити надійне прогнозування появи азеотропії в бінарних сумішах природних і штучних холодоагентів на основі мінімальної інформації про критичні параметри і температуру нормального кипіння чистих компонентів.

Обґрунтованість і вірогідність наукових положень та результатів визначаються:

- коректною постановкою задач і перевіркою адекватності теоретичних моделей і експериментальних даних;
- використанням сучасних математичних методів і програмних засобів розв'язання задач ідентифікації моделей рівнянь стану.

Практична цінність отриманих результатів. Отримані в роботі дані про термодинамічні властивості надкритичних природних робочих тіл, програми розрахунку фазових рівноваг у системах надкритична вода - органічні забруднювачі, надкритичний двооксид вуглецю - екстрагенти є інформаційною базою для розвитку екологічно збалансованих надкритичних флюїдних технологій. Проведені дослідження дозволяють скоротити обсяг і терміни коштовних експериментальних досліджень по виявленню азеотропних бінарних холодоагентів з мінімальним потенціалом глобального потепління; розширити наявні бази даних і бази знань для альтернативних холодоагентів. Результати роботи було використано при виконанні проектів TACIS - TSP/UK003 і Ukraine - INTAS - 95-0096.

Особистий внесок здобувача. Наведені в дисертаційній роботі результати досліджень отримано здобувачем у межах наукової тематики, що виконувалася в Одеській державній академії холоду і лабораторії вимірювальної техніки і моделювання концерну "Рургаз" (м.Дорстен, Німеччина). Особистий внесок полягає в обґрунтуванні вибору об'єктів дослідження; зборі й аналізі експериментальної інформації про фізико-хімічні характеристики природних робочих тіл; розробці алгоритмів і складанні програм у середовищі MATLAB з розрахунку Парето оптимальних параметрів моделей рівнянь стану і пошуку азеотропних станів сумішей на основі нейронних мереж; проведенні розрахунків фазових рівноваг у надкритичних розчинах природних флюїдів та ін.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були повідомлені на 13 і 15 Симпозіумах з теплофізичних властивостей речовин (Боулдер, Колорадо, США, 1997, 2003); міжнародній конференції "Природні робочі тіла" (Осло, Норвегія, 1998); 1-му Симпозіумі з глобальних фазових діаграм (Валберберг, Німеччина, 2000); семінарі Міжнародної спілки чистої і прикладної хімії (IUPAC) "Термохімічні, термодинамічні і транспортні властивості галоїдоподібних вуглеводнів і їх сумішей" (Париж, 2001); 13-м Міжнародному форумі по сонячній енергетиці (Берлін, 2002); конференції "Людина та навколишнє середовище: проблеми безперервної екологічної освіти" (Одеса, Україна, 2002); "Інформаційні системи і технології" (Одеса, Україна, 2003).

Публікації. Основний зміст дисертації представлено у п'ятьох статтях, надрукованих у професійних періодичних журналах і збірниках наукових праць міжнародних конференцій, що відповідають вимогам ВАК України; 4 роботи представлено у тезах доповідей регіональних і міжнародних конференцій.

Обсяг і структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, основних висновків, списку літератури, що містить 297 джерел, і додатків. Зміст роботи викладено на 185 сторінках, включаючи 20 таблиць і 46 рисунків. Обсяг двох додатків – 17 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми дисертації, відбитий зв'язок з державними програмами і темами, сформульовано мету і задачі дослідження. Наведені нові наукові положення, конкретний особистий внесок автора, відомості про апробацію результатів дисертації і публікації.

Перший розділ дисертації присвячений аналізу сучасних баз даних про властивості речовин; існуючим моделям термодинамічної поведінки природних робочих тіл; джерелам невизначеності при описі і прогнозуванні термодинамічних даних; обґрунтуванню принципу локального відображення термодинамічних поверхонь стану на моделі з невеликим числом підгінних параметрів. Відзначено значний внесок у розв'язання проблеми рівняння стану робочих середовищ в енергетиці і холодильній техніці вітчизняних і

закордонних вчених: В.В. Алтуніна, В. Вагнера, О.А. Вассермана, М.П.Вукаловича, Я.З. Казавчинського, П.М. Кессельмана, М. Мак Линдена, В.А. Рабиновича, В.В. Сичева та ін.

Показано, що перехід від реального явища до його моделі приводить до виникнення невизначеності, причинами якої є статистичний характер і невраховані систематичні похибки експериментальної інформації, неадекватність і неоднозначність застосованих моделей та ін. Традиційні методи ідентифікації моделей використовують статистичні підходи на основі принципів максимальної правдоподібності чи апостеріорної імовірності, що носять детермінований характер і не враховують інші типи невизначеностей, що виникають у результаті конфліктів і лінгвістичних неточностей.

Системний опис нечітких ситуацій, вербальні моделі яких містять класи об'єктів, що розрізняються прикметниками великий, значний, наближений, точний і т.п., представлено у вигляді трійки {мети, альтернативи, обмеження}. Нечіткі вербальні моделі типу "рівняння стану справедливе в околиці критичної точки", "високотемпературне наближення", "адекватна модель" та інші є нечітко сформульованими цілями, що залежать від суб'єктивної оцінки меж використовуваних наближень.

У роботі розглянуто приклади виникнення невизначеності, джерелом якої є конфлікти:

- при прагненні до термодинамічно погодженого опису різномірних властивостей робочих тіл;
- між різними способами опису лінії рівноваги фаз для чистих речовин;
- між різними критеріями якості опису експериментальних даних;
- між описом фазових рівноваг і критичної кривої в бінарних сумішах;
- між експериментальними даними різних авторів та ін.

Задача пошуку раціональних параметрів моделей термодинамічної поведінки природних робочих тіл в умовах невизначеності сформульована як багатокритеріальна задача нечіткого математичного програмування. Формальне рішення багатокритеріальної задачі визначає область параметрів керування, де жоден з локальних критеріїв не може досягти переваги за рахунок погіршення якості інших. Така область параметрів називається множиною компромісу, чи множиною Парето. Розглянуто різні обчислювальні методи знаходження області Парето (алгоритми нелінійного програмування, еволюційні генетичні алгоритми) і перевага була віддана методу пересічення нормальних границь (Das, Dennis; 1998).

Остаточне рішення в області компромісу враховувало нечіткі уявлення про цілі, обмеження і альтернативи. Пошук раціонального розв'язання задачі в розпливчастих умовах розглядали в рамках моделі Беллмана – Заде. Критерії відповідності моделей експериментальним даним й обмеженням були представлені нечіткими множинами. Алгоритм пошуку раціонального розв'язку в цьому випадку є покроковою процедурою, а підсумкове вирішення багатокритеріальної задачі визначали пересіченням функцій приналежності нечітких цільових функцій і обмежень. На рис. 1а розглянуто

вирішення задачі пошуку псевдокритичних параметрів T_c , P_c і фактора ацентричності ω в моделі Соава-Редліха-Квонга (СРК) за даними уздовж кривої пружності (K_1) та ортобаричної кривої (K_2) для CO_2 , де K_1 - критерій методу найменших квадратів. Прийняття остаточного рішення носить суб'єктивний характер і в залежності від вибору схеми компромісу приводить до різних результатів. Лінія Парето і можливі раціональні розв'язки для різноманітних схем компромісу, що розглянуто в роботі, ілюструються на рис. 1а.

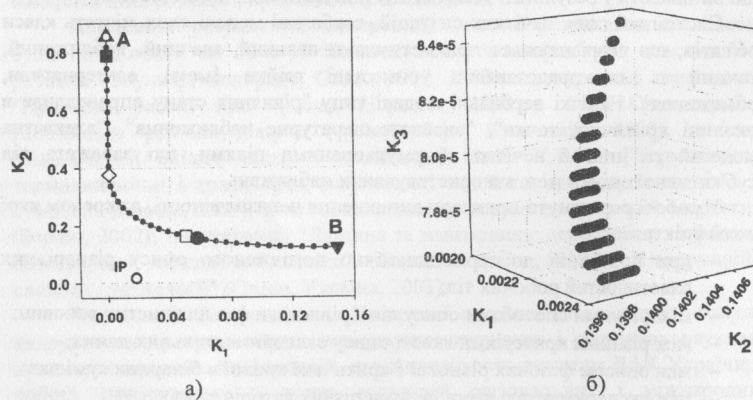


Рис.1. а) Лінія Парето для двох критеріїв;
 Раціональні рішення : IP - ідеальна точка; ▲ - найкращий опис даних по тиску; ▼ - найкращий опис даних по густині; ● - адитивна схема;
 ○ - арбітражна схема Неша; □ - цільове програмування; ■ - ентропійна схема, ◇ - модель нечіткої логіки.
 б) Поверхня Парето для трьох критеріїв.

На рис. 1б представлена множина Парето у випадку конфлікту між різними способами опису експериментальних даних уздовж кривої пружності CO_2 для моделі СРК (критерій найменших квадратів для абсолютних - K_1 і відносних - K_2 відхилень; рівномірне наближення - K_3).

Термодинамічно погоджений опис припускає відсутність множини Парето, тобто збіг точок **A** й **B** (рис.1а), що через статистичну погрішність експериментальних даних малоймовірно. На практиці необхідно досягти угоди про те, яка точність експерименту для даної ситуації є гранично досяжною (ідеальна точка IP на рис.1а). Якщо ідеальна точка попадає в область Парето для розглянутої моделі, то така модель може вважатися адекватною, чи термодинамічно погодженою. Якщо адекватність моделі

недосяжна, то необхідно переглянути модель, або збільшивши число параметрів, або змінивши функціональне представлення моделі.

Уявлення про Парето оптимальні рішення дозволили сформулювати гіпотезу локального відображення реальної термодинамічної поверхні на параметри перетворення в принципі відповідних станів для кубічних моделей рівнянь стану, які забезпечують збіг значень тиску і його похідних по температурі і густині для "точної" і модельної термодинамічних поверхонь у довільній крапці фазової діаграми чистої речовини.

В другому розділі розглянуто новий підхід до моделювання і прогнозування азеотропії в сумішах природних і штучних робочих тіл холодильної техніки, що використовує уявлення про глобальні фазові діаграми - як класифікатори особливостей фазової поведінки, та нейронні мережі - як універсальні апроксиматори функцій невідомої структури.

Спроба класифікувати бінарні суміші по наявності азеотропії за допомогою нейронних мереж, у першу чергу, ґрунтується на виборі вихідної величини чи критерію, по яких можна судити про приналежність суміші до того чи іншого класу. Звичайна стратегія полягає в тім, щоб врахувати можливо більше число змінних, від яких треба очікувати впливу на виникнення явищ азеотропії. Сюди відносяться критичні параметри речовин, молекулярна маса, температура кипіння, параметр розчинності Гільдебранда, ацентричний фактор, сольвато-хроматичні параметри, кислотність, валентність та ін.

Усе різноманіття фазової поведінки може бути передбачено на основі строгого термодинамічного розгляду тільки фундаментальних даних про критичні параметри чистих компонентів і параметри, що характеризують перехресні взаємодії в суміші. Критичні параметри холодоагентів надійно визначено для багатьох речовин як експериментальним шляхом, так і на основі апробованих кореляцій. Параметри перехресних взаємодій у термодинамічних моделях фазової поведінки є суть емпіричні величини, незважаючи на їхній теоретичний взаємозв'язок з різномірними міжмолекулярними взаємодіями. З цієї точки зору параметри перехресної взаємодії доцільно вибрати як вихідні величини для роботи нейронної мережі.

Область азеотропних станів на глобальній фазовій діаграмі обмежується виродженими азеотропними точками, що визначаються співвідношеннями:

$$\lim_{\substack{x_j \rightarrow 0 \\ x_j \rightarrow 1}} \frac{\partial P}{\partial x_i} = 0,$$

де x_j - концентрації компонентів.

Межі азеотропії були обчислені аналітично для рівняння стану Пенга - Робінсона і представлені через критичні параметри чистих компонентів - T_{ci} , P_{ci} і коефіцієнти перехресної взаємодії - k_{12} і l_{12} :

$$Z_2 = \mp Z_1 - (1 \pm Z_1) \left(\frac{1 - Z_4}{1 \pm Z_3} - 1 \right) A, \text{ де } A = 0,7026855137,$$

Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 - безрозмірні координати глобальної фазової діаграми

$$Z_1 = \frac{T_{c2}^2/P_{c2} - T_{c1}^2/P_{c1}}{T_{c2}^2/P_{c2} + T_{c1}^2/P_{c1}}, \quad Z_2 = \frac{T_{c2}^2/P_{c2} - 2(1 - k_{12}) \frac{T_{c1}T_{c2}}{\sqrt{P_{c1}P_{c2}}} + T_{c1}^2/P_{c1}}{T_{c2}^2/P_{c2} + T_{c1}^2/P_{c1}},$$

$$Z_3 = \frac{T_{c2}/P_{c2} - T_{c1}/P_{c1}}{T_{c2}/P_{c2} + T_{c1}/P_{c1}}, \quad Z_4 = \frac{T_{c1}/P_{c1} - (1 - k_{12})(T_{c1}/P_{c1} + T_{c2}/P_{c2}) + T_{c2}/P_{c2}}{T_{c2}/P_{c2} + T_{c1}/P_{c1}}$$

Як навчальну вибірку використовували дані для коефіцієнтів перехресної взаємодії для 54 пар холодоагентів, відомих з опублікованих літературних джерел. Для сумішей природних і альтернативних холодоагентів: R170 - R600, R170-R600a, R290-R600, R290-R600a, R600a-R600, R744-R600, R744-R152a, R717-R170, R717-R600, R717-R600a, R23-R116, R32-R143a, досліджених М.Г. Хмельнюком (2003), і сумішей R32-R143a, R32-R116, R32-R125, R32-R290, R23-R116, R116-R744, R125-R717, вивчених Shiflett і Sandler (1998) у роботі відновлені додаткові значення k_{12} , що були включені в навчальну і тестову вибірку.

Для побудови нейронних мереж були обрані моделі лінійних мереж і мереж зі зворотним поширенням помилки. Як вхідний вектор було використано значення критичної температури, критичного тиску і фактора ацентричності для кожного з компонентів.

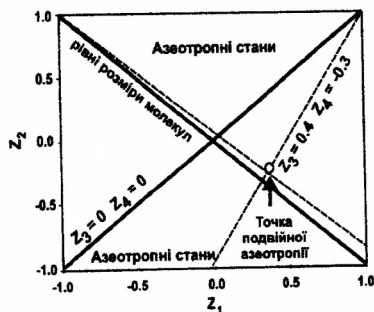


Рис. 2. Межі азеотропії для глобальної фазової діаграми моделі Пенга - Робінсона

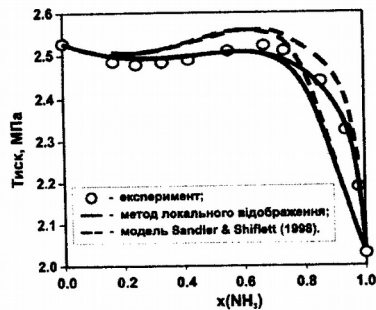


Рис. 3. Подвійна азеотропія для системи $\text{NH}_3 - \text{R125}$

Найкраще відтворення вихідної вибірки показала двошарова мережа зі зворотним поширенням, що містить 8 нейронів у схованому нелінійному шарі (середньоквадратичне відхилення для навчальної мережі становить $SD = 2,84e-7$). У той же час, застосування даної мережі для передбачення коефіцієнтів взаємодії для нових сумішей показало найгірший результат серед усіх конкуруючих мереж ($SD = 0,175$).

Досліджена лінійна мережа продемонструвала задовільні можливості для прогнозування значень k_{ij} , але в той же час показує найгірші серед досліджуваних мереж результати при відтворенні навчальної множини ($SD = 0,0026$). Тришарова мережа, що містить два схованих нелінійних шари, у яких присутні 3 і 2 нейрони, відповідно, є компромісним вибором між точністю опису і прогнозуванням даних (навчання: $SD = 0,0003$; передбачення: $SD = 0,0015$). Збільшення числа нейронів у шарі веде до перегружування мережі, тобто дуже точному відтворенню навчальної вибірки і незадовільному результату прогнозу.

Розташування крапки з координатами Z_1 і Z_2 , у верхньому чи нижньому створі кутів (рис. 2), що знаходяться між лініями критичної азеотропії, є критерієм існування азеотропії для заданих критичних параметрів вихідних компонентів і отриманого нейронною мережею значення k_{12} . Побудована нейронна мережа описує і прогнозує наявність/відсутність азеотропії для 1770 можливих бінарних комбінацій природних і штучних холодоагентів, що у даний час пропонуються промисловістю. Надійність прогнозів підтверджена зіставленням з експериментальними даними по азеотропних сумішах, що не були включені в навчальну вибірку, і кореляційною схемою Morrison, McLinden (1993) для альтернативних холодоагентів. В усіх випадках поява азеотропії була передбачена точно. Повна матриця можливих бінарних азеотропних сумішей холодоагентів, що класифіковані ASME, наведена у Додатку дисертації.

Показано, що багатокритеріальне моделювання і принцип локального відображення дозволяють описати явища подвійної азеотропії на основі традиційних правил змішування і не потребують ускладнення класичної схеми розрахунків фазових рівноваг у порівнянні з іншими моделями (рис.3).

У третьому розділі досліджена термодинамічна і фазова поведінка найбільш розповсюдженої природної системи: вода - двооксид вуглецю в діапазоні температур від 400 до 1000K і тисків до 1000 МПа та розроблено підхід к прогнозуванню глобальної фазової поведінки сумішей вода - вуглеводні, виходячи з їх молекулярної структури.

Для точного і погодженого прогнозування термодинамічних величин уздовж кривої співіснування фаз представлена система простих феноменологічних рівнянь, отриманих методом флуктуаційної термодинаміки (Роганков, 1991). Модель апробована на властивостях CO_2 , CH_4 , C_2H_6 в інтервалі температур від критичної точки до точки Пінцера. Прикметна риса запропонованого підходу полягає в тому, що всі системно-залежні коефіцієнти моделі корельовано з фундаментальними параметрами принципу відповідних станів. Незалежний прогноз схованої теплоти

фазового переходу підтвердив досить високу точність опису даних і термодинамічну погодженість моделі флуктуаційної термодинаміки.

Для води і двооксиду вуглецю розроблено високоточні широкодіапазонні рівняння стану з великим числом підгінних параметрів (Pruss, Wagner, 1995; Span, Wagner, 1996), що є міжнародним стандартом опису термодинамічної поведінки зазначених природних робочих тіл. Спроби застосувати методологію рівнянь стану у формі енергії Гельмгольца для опису суміші $H_2O - CO_2$ виявилися безуспішними через недолік експериментальних даних і принципових проблем надійності прогнозування топології фазових діаграм. З іншого боку, прості кубічні моделі рівнянь стану, параметри яких звичайно знаходять із критичних умов, в області високих густин виявляють неприпустимі відхилення від експериментальних ($p - \rho - T - x$) даних (~40%), хоча і добре описують ($p - T - x$) дані по фазовим рівновагам.

У дисертації на основі принципу локального відображення розроблена Парето-оптимальна процедура ідентифікації трьохпараметричного рівняння стану СРК, що у довільній точці фазової діаграми точно відтворює термодинамічну поверхню фундаментальних рівнянь стану у формі функції Гельмгольца. Ця обставина дозволяє використовувати переваги дво-рідинних моделей суміші, у яких точно реалізуються граничні умови при $x \rightarrow 0$ та $x \rightarrow 1$, одночасно зберігши простоту і надійність розрахунків фазових рівноваг для кубічних рівнянь стану.

Алгоритм побудови рівняння стану суміші здійснено за наступною схемою.

- $P - T - x$ простір змінних стану попередньо розбивається на кінцеві елементи, у яких містяться експериментальні дані для суміші. Границі кінцевих елементів підбираються таким чином, що досягається раніш задана похибка опису експериментальних даних.
- На основі методу локального відображення для кожної експериментальної точки знаходяться псевдокритичні параметри моделі СРК - (T_c, P_c, ω), що забезпечують точний збіг тиску, коефіцієнту ізотермічної стисливості та внутрішньої енергії модельного і стандартного рівнянь стану чистих компонентів.
- Для кожного кінцевого елемента визначаються коефіцієнти перехресної взаємодії k_{12}, I_{12} для енергетичного і геометричного параметрів у моделі СРК з умови мінімуму середньоквадратичних відхилень від даних по густині, рівновазі пар - рідина і критичної кривої.
- Границі кінцевих елементів уточнюються таким чином, щоб досягти необхідної точності опису експериментальних даних.
- Будуються навчальна і тестова вибірки для визначення і перевірки якості нейронної мережі $k_{12} \cap I_{12} = f(P, T, x)$, використаної в ролі універсального апроксиматора.

- У залежності від постановки задачі вибирається схема компромісу для визначення параметрів перехресної взаємодії і проводиться розрахунок термодинамічних характеристик у довільній точці фазової діаграми суміші на основі рівнянь СРК, точно відтворюючих властивості чистих компонентів, і нейронної мережі, що містить інформацію про k_{12} і I_{12} .

У таблиці 1 наведена інформація про базу даних по властивостях системи $H_2O - CO_2$, а також середньоквадратичні відхилення (SD) розрахункових і експериментальних значень густини для найбільш точної моделі Duan (1995) та результатами багатокритеріального моделювання (БМ).

Термодинамічна модель системи $H_2O - CO_2$, яка побудована в роботі на основі принципу локального відображення, забезпечує більш високу точність опису термічних величин, фазових рівноваг і критичної кривої в більш широкому інтервалі температур, концентрацій і тисків у порівнянні з існуючими рівняннями стану інших авторів. За допомогою одержаного рівняння стану розраховано таблиці термодинамічних властивостей системи $H_2O - CO_2$, які наведені у Додатку к дисертації, в практично важливій області параметрів стану характерних для надкритичної води ($T = 600...800K$ і $P = 20...100MPa$).

Таблиця 1.
База даних і середньоквадратичні відхилення експериментальних і розрахункових значень по густині для суміші $H_2O - CO_2$

Джерело	Рік	Діапазон параметрів		Кіл-сть даних	$SD, \%$	
		T, K	P, MPa		БМ	Duan
<i>P - \rho - T - x дані</i>						
Fenghour, Wakeham, Watson	1996	415 - 700	6 - 35	150	0,1	0,44
Sternier & Bodnar	1991	673 - 1073	10 - 600	106	0,24	0,25
Шмулович, Шмонов, Мазур, Калиничев	1980	673 - 873	200 - 600	45	0,12	0,65
Greenwood	1969	723 - 1073	10 - 50	18	0,05	0,35
<i>P - T - x дані</i>						
Todheide, Franck	1963	323 - 623	20 - 350	105		
фазові рівноваги критична крива		541 - 647	22 - 189	19		

У дисертації розглянуто загальний підхід до моделювання фазової поведінки сумішей вода - вуглеводні, виходячи з молекулярної структури речовин. Розглянуто базу даних про критичні параметри для 260 вуглеводнів, що охоплюють практично всі промислово важливі робочі тіла. На основі глобальних фазових діаграм і наявних експериментальних даних для обмеженого числа систем вода - вуглеводні встановлено, що в залежності від

ВИСНОВКИ

1. На основі принципу локального відображення багатопараметричних рівнянь стану ідентифіковано моделі рівнянь стану Соава-Редліха-Квонга, що відтворюють властивості H_2O і CO_2 у довільній точці фазової діаграми із заздалегідь заданою точністю. Термодинамічна погодженість простих моделей досягається за рахунок багатокритеріальної оптимізації якості опису тиску і його похідних по температурі та густині.

2. Запропонований підхід до пошуку компромісу між суперечливими критеріями може бути використаний при вирішенні конфлікту між експериментальними даними різних авторів. Звичайно, анонсована точність даних, що повідомляється авторами, не погоджується з наступними експериментальними вимірами інших авторів. У багатокритеріальному підході реалізується відкрита процедура ухвалення рішень при наявності протиріч між різними авторами експериментів і різнорідних даних.

3. Широкодіапазонне рівняння стану у формі нейронної мережі для природної системи $H_2O - CO_2$, що описує з точністю експерименту термічні дані, фазові рівноваги і критичну криву в інтервалі температур 400 - 800K і тисків до 1000МПа, має переваги перед відомими рівняннями стану даної системи за рахунок вищої якості відтворення Р-р-Т-х поверхні у більш широкому діапазоні перемінних стану, а також використання сучасних експериментальних даних та адаптивної багатокритеріальної стратегії термодинамічного погодження різнорідних величин.

4. Нейронні мережі є потужним інструментом для узагальнення великої кількості несистематизованих даних про підгінні параметри моделей, що не можуть бути теоретично оцінені й істотно використовують експериментальну інформацію. Використання надійно визначених критичних параметрів робочих тіл у сполученні з термодинамічно строгими критеріями азеотропії і нейронними мережами, що генерують емпіричні дані про параметри перехресної взаємодії, дозволяє апріорно прогнозувати появу азеотропії в бінарних сумішах холодоагентів.

5. Бази даних по екологічним критеріям розподілу хімікалій в системах октанол - вода для вуглеводнів і органічних забруднювачів є основою оцінки параметрів перехресної взаємодії сумішей надкритична вода - органічний забруднювач для подальшого прогнозування фазової поведінки цих компонентів у надкритичних природних робочих тілах - перспективних середовищах для екологічно безпечних технологій знищення шкідливих відходів.

6. Надійний опис густини двоокису вуглецю у надкритичній області на основі принципу локального відображення кубічними моделями рівнянь стану типу Пенга - Робінсона дозволяє розробити алгоритми розрахунку розчинності конденсованих фаз, які необхідні для проектування обладнання для надкритичної екстракції термолабільних біологічних молекул у середовищі природних робочих тіл.

Основний зміст роботи викладено в таких публікаціях

1. Rogankov V.B., Artemenko S.V. et al. Description of Thermodynamic Properties of Liquids over Wide Ranges of Pressure and Temperature // Fluid Phase Equilibria.-1998.- №146.- P.63-72
2. Mazur V., Artemenko S., Boshkov L. Global Phase Behavior of Natural Refrigerant Mixtures // Refrigeration Science and Technology. Proceedings.-Oslo(Norway).- 1998.- N4, P. 495 - 505
3. Artemenko С., Манита В., Хаджирадев Д. Термодинамічна і фазова поведінка хімічних забруднювачів у надкритичній воді // VIII науково-методична конференція "Людина та навколишнє середовище проблеми безперервної екологічної освіти": 36. наук. пр. – Одеса: ОДАХ, 2002.- С. 92-93.
4. Artemenko С.В., Мазур В.А. Парето оптимальная идентификация моделей термодинамического и фазового поведения газов и жидкостей // Тези доповідей семінару "Інформаційні системи і технології". - Одеса: ОДАХ. - 2003.- С.27-28.
5. Artemenko S., Mewis J. Overview of renewable energy sources in Ukraine // 3. Internationales Sonnenforum. - 2002.- DGS Berlin, P.27.
6. Rogankov V., and Artemenko S. A Novel Concept of Symmetry in Model of Fluctuational Thermodynamics // 15th Symposium on Thermophysical Properties. - Boulder, Colorado, USA, June 22-27. - 2003.
7. Роганков В.Б., Артеменко С.В. Обобщенное описание кривой сосуществования фаз в интервале между точкой Питцера и критической точкой. // Холодильна техніка і технологія. - 2003.- №6.- С. 57-64.
8. Артеменко С.В., Мазур В.А. Парето оптимальная идентификация моделей уравнений состояния // Холодильна техніка і технологія. -2004.- №1. С.165-176 .
9. Артеменко С.В. Нейросетевое прогнозирование азеотропии в бинарных смесях хладагентов // Холодильна техніка і технологія. - 2004.- №2.- С.84-90.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

$$K_{LS} = \sum_{i=1}^n [P_i - M_{P_i}(X)]^2 - \text{критерій найменших квадратів;}$$

$$K_C = \sum_{i=1}^n |P_i - M_{P_i}(X)| - \text{рівномірне наближення;}$$

$$K_A(X) = \min \sum_{i=1}^n w_i K_i(X) - \text{адитивна схема;}$$

$K_E(X) = \min \sum_{i=1}^n w_i \ln K_i(X)$ - ентропійна схема;

$K_N(X) = \min \prod_{i=1}^n |K_i(X) - K_i^0|$ - арбітражна схема Неша;

$K_G(X) = \min \sum_{i=1}^n |w_i (K_i(X) - K_i^0)|$ - цільове програмування;

$K_F = \mu_1(X) \cap \mu_2(X) \dots \cap \mu_n(X)$ - модель нечіткої логіки;

P_k - властивість робочого тіла в точці k ; $M_{Pk}(X)$ - модель властивості робочого тіла P ; X - вектор параметрів моделі M_{Pk} для властивості P ; $\mu_i(X)$ - функція приналежності для i -го критерію; CPSP - лінія переходу між типами II і IIIm (critical pressure set point); DCEP - подвійна кінцева критична точка; TCP - трикритична точка.

АНОТАЦІЯ

Артеменко С.В. Багатокритеріальне моделювання термодинамічної поведінки природних робочих тіл. - Рукопис. Дисертація на здобуття ученого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 - „Технічна теплофізика та промислова теплотехніка”. Одеська державна академія холоду. Одеса. 2004.

Дисертацію присвячено багатокритеріальному підходу в розробці моделей термодинамічної і фазової поведінки природних робочих тіл - перспективного середовища для створення екологічно безпечних технологій знищення органічних забруднень, надкритичної екстракції, заміни озоноруйнуючих речовин у холодильній техніці та ін. Встановлено, що нейронні мережі є потужним інструментом для узагальнення великої кількості несистематизованих даних про підгінні параметри моделей, що не можуть бути теоретично оцінені й істотно використовують експериментальну інформацію. Використання надійно визначених критичних параметрів робочих тіл у сполученні з термодинамічно строгими критеріями азеотропії і нейронними мережами, що генерують емпіричні дані про параметри перехресної взаємодії, дозволяє априорно прогнозувати появу азеотропії в бінарних сумішах холодоагентів. Встановлено, що рівняння стану природної системи $H_2O - CO_2$, побудоване за допомогою нейронних мереж, з точністю експерименту описує термічні дані, фазові рівноваги і критичну криву в інтервалі температур 400 - 800К і тисків до 1000МПа та має переваги перед відомими рівняннями стану даної системи за рахунок вищої якості відтворення P-p-T-x поверхні у більш широкому діапазоні перемінних стану. Основні результати праці, що прогнозують термодинамічну і фазову поведінку в системах надкритична вода - органічний забруднювач, надкритичний двоокис вуглецю - біологічні молекули мають практичне

значення при проектуванні теплотехнічного обладнання для нових екологічно безпечних технологій.

Ключові слова: багатокритеріальне моделювання, природні робочі тіла, рівняння стану, термодинамічні властивості, фазові рівноваги.

АННОТАЦИЯ

Артеменко С.В. Многокритериальное моделирование термодинамического поведения природных рабочих тел. - Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.06 - «Техническая теплофизика и промышленная теплотехника». - Одесская государственная академия холода. Одесса. 2004.

Диссертация посвящена многокритериальному подходу к разработке моделей термодинамического и фазового поведения природных рабочих тел - перспективной среды для замены озоноразрушающих веществ в холодильной технике, создания экологически безопасных технологий уничтожения органических загрязнений, сверхкритической экстракции и др. В работе развивается концепция Парето-оптимального локального отображения реальной термодинамической поверхности на трехпараметрические модели уравнений состояния, обеспечивающие полную согласованность и адекватность в произвольной точке фазовой диаграммы чистого вещества. Показано, что нейронные сети являются мощным инструментом для обобщения большого количества сведений о подгоночных параметрах моделей, которые не могут быть теоретически предсказаны и существенно используют экспериментальную информацию. Установлено, что использование в качестве исходной информации надежно определяемых критических постоянных рабочих тел в сочетании с термодинамически строгими критериями азеотропии и обученной нейронной сетью, генерирующей эмпирические данные о параметрах перекрестного взаимодействия, позволяет априорно предсказать возможность азеотропии в бинарных смесях хладагентов. Показано, что широкодиапазонное уравнение состояния природной системы $H_2O - CO_2$, описывающее с точностью эксперимента термические данные, фазовые равновесия и критические кривые в интервале температур 300 - 800К и давлений до 1000МПа, обладает преимуществами перед известными уравнениями состояния данной системы за счет более высокого качества воспроизведения P - p - T - x поверхности, использования современных экспериментальных данных, адаптивной многокритериальной стратегии отображения разнородных величин. Предложен подход к прогнозированию термодинамического и фазового поведения углеводородов и органических загрязнителей в сверхкритических природных рабочих телах - перспективных средах для экологически безопасных технологий уничтожения вредных отходов. Основные результаты работы, в которых содержатся алгоритмы прогнозирования термодинамического и фазового

XV 888

ИНСТИТУТ ХОЛОДА

поведения в системах сверхкритическая вода – органический загрязнитель, сверхкритический диоксид углерода – биологические молекулы имеют важное практическое значение при проектировании теплотехнического оборудования для новых экологически безопасных технологий.

Ключевые слова: многокритериальное моделирование, природные рабочие тела, уравнение состояния, термодинамические свойства, фазовые равновесия.

THE SUMMARY

Artemenko S.V. Multi-criteria Thermodynamic Behaviour Modeling of Natural Working Fluids. – Manuscript.

Thesis for a candidate of science (engineering) degree by specialty 05.14.06 – «Technical Thermophysics and Industrial Heating Engineering». – Odessa State Academy of Refrigeration. Odessa. 2004.

The dissertation is devoted to multi-criteria approach in thermodynamic and phase behaviour modeling of natural working fluids as a promising medium for a new generation of environmentally friendly technologies such as supercritical water oxidation for ultimate destruction of organic wastes, supercritical extraction, ozone destroying refrigerant replacement etc. Artificial neural nets are powerful tool for generalization of nonsystematic data on fitting model parameters, which cannot be estimated theoretically and use experimental information. Critical parameters of refrigerants and rigorous thermodynamic relationships for azeotropic behaviour in combination with neural net technique of empirical binary interaction parameters prediction provide a new approach to forecast azeotropy in binary mixtures natural and alternative refrigerant mixtures. It is shown that the neural net equation of state for natural working fluid $H_2O - CO_2$ describes within experimental uncertainty thermodynamic data in a wide range of temperatures (400 - 800K) and pressures (up to 1000MPa). Comparisons with other models of equation of state are presented for available P- ρ -T-x data, phase equilibria and critical line. Results of comparisons have demonstrated better quality of the data description in the more wide range of state variables. The main results of thermodynamic and phase behaviour prognosis for systems supercritical water – organic chemicals and supercritical carbon dioxide – low volatile component have practical meaning at design stage of industrial utilities for new environmentally friendly technologies.

Key words: multi-criteria modeling, natural working fluids, equation of state, thermodynamic properties, phase equilibria.