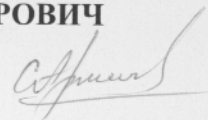


Автореферат
А86

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ ХОЛОДУ

АРТЕМЕНКО СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ



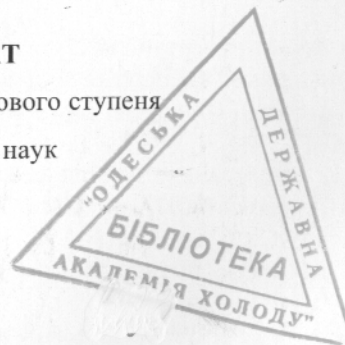
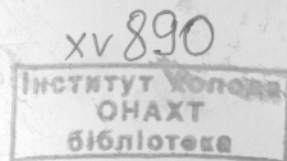
УДК 536.7.004 (043.3)

**ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ
НОВИХ РОБОЧИХ СЕРЕДОВИЩ ДЛЯ
ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

Спеціальність 05.14.06 – Технічна теплофізика та
промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук



Одеса – 2010

холодильних сумішей на базі термодинамічного та молекулярного моделювання" (0103U001582), "Структура та термодинаміка надкритичних флюїдних розчинів – середовища для створення наноматеріалів і руйнування небезпечних речовин" (0103U001589), "Фізико-хімічні властивості нанофлюїдних розчинів – нових робочих тіл і теплоносіїв для енергоконверсійних систем (0106U002617), "Структура та термодинаміка інтелектуальних нанорідин – нової генерації робочих середовищ з наперед заданими властивостями" (0109U000412). У перерахованих наукових дослідженнях автор дисертаційної роботи брав участь як науковий керівник і відповідальний виконавець.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є термодинамічне обґрунтування вибору нових робочих середовищ для сучасних екологічно безпечних технологій (холодоагентів з низьким потенціалом глобального потепління, охолоджуючих рідин для ядерних реакторів IV покоління, органічних теплоносіїв для низькотемпературних термотрансформаційних циклів та інш.).

Для досягнення поставленої мети були сформульовані і вирішені наступні завдання:

- розробити концепцію інтелектуального моделювання термодинамічної поведінки нових перспективних робочих середовищ для екологічно безпечних технологій на основі алгоритмів класифікації, кластеризації та нейромережевого прогнозування фізико-хімічних властивостей речовин;
- розробити методи визначення параметрів моделей кубічних рівнянь стану невивчених речовин, виходячи із квантовомеханічних ab initio розрахунків молекулярної структури, та встановити взаємозв'язок між мікроструктурою та критеріями термодинамічної ефективності систем перетворення енергії;
- побудувати моделі поліаморфних флюїдних систем з декількома критичними точками як відображення двошматкового потенціалу міжмолекулярної взаємодії; дослідити особливості термодинамічної поведінки речовин у метастабільній області діаграми стану та оцінити можливу локалізацію другої критичної точки води;
- встановити критерії сталого розвитку для холодоагентів IV покоління та дослідити глобальну фазову поведінку наступних класів екологічно безпечних і енергетично ефективних бінарних середовищ:
 - аміак – природні й синтетичні холодоагенти,
 - іонні рідини – R1234yf,
 - вуглеводні – пожежобезпечні модифікатори,
 - фторовані ефіри - R1234yf;
- провести експериментальні виміри P - T - x властивостей і оцінити термодинамічну ефективність азеотропних сумішей холодоагентів з низькими значеннями потенціалу глобального потепління GWP < 150: R1270/161 (пропілен/фторетан), R170/717 (етан/аміак) і R600a/161 (ізобутан/фторетан) для областей практичних застосувань кожної із систем;
- розробити загальний підхід до пошуку робочих тіл для циклу Ренкіна із низькопотенційними джерелами теплоти (геотермальні й відновлювані

джерела енергії, скидна теплота паливних елементів та інш.), у якому використовуються органічні речовини;

- встановити область існування лінії Вайдома для надкритичних природних флюїдів і побудувати моделі термодинамічної й фазової поведінки екологічно небезпечних речовин – органічних забруднень та імітаторів хімічної зброї у надкритичних розчинах води та двооксиду вуглецю;
- дослідити принципи можливості збільшення енергетичної ефективності зворотних циклів за рахунок добавок наноконцентів, що мають аномально високу теплопровідність (вуглецеві нанотрубки, металеві наночастки), і оцінити вплив розміру й концентрації наночастинок на зсув критичної точки нанофлюїдів.

Об'єкти дослідження – екологічно безпечні робочі середовища й теплоносії для широкого спектра теплотехнічних пристроїв систем перетворення енергії, а також нових надкритичних флюїдних технологій руйнування органічних забруднень і створення наноматеріалів.

Предмет дослідження – вплив добавок нових компонентів на фазову поведінку та термодинамічну ефективність робочих тіл у системах перетворення енергії. Термодинамічне обґрунтування вибору робочих середовищ для екологічно безпечних технологій.

Методи досліджень – комп'ютерне моделювання теплофізичних властивостей і фазових рівноваг багатоконцентних робочих середовищ, інтелектуальна обробка даних для прогнозування термодинамічної ефективності невивчених речовин, лабораторні експерименти, порівняння даних числового моделювання з результатами експериментальних досліджень.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі вперше отримані наступні нові наукові результати:

- розвинена стратегія моделювання термодинамічної та фазової поведінки нових і маловивчених класів робочих середовищ для екологічно безпечних технологій на основі підходів, що реалізують перехід від парадигми надлишкових, але інформаційно недостатніх даних до інтелектуальних систем відновлення та прогнозування термодинамічної поведінки речовин на основі штучних нейронних мереж;
- побудовані штучні нейронні мережі для визначення параметрів моделей кубічних рівнянь стану широкого класу речовин небезпечних для навколишнього середовища, які використовують тільки результати неемпіричних квантовомеханічних розрахунків молекулярної структури; встановлені кореляційні взаємозв'язки між інформаційними характеристиками речовин (дескрипторами молекулярної структури) і критеріями їхньої термодинамічної ефективності в різних аплікаціях;
- розроблені моделі двокомпонентних перспективних робочих середовищ, що включають фторовані ефіри, іонні рідини, екологічно небезпечні сполуки, на основі кубічних рівнянь стану типу Пенга – Робінсона, Соава – Редліха – Квонга, параметри яких знайдені за допомогою штучних нейронних мереж, навчених за обмеженими експериментальними даними;

- запропонована концепція формування узагальненого критерію сталого розвитку для холодоагентів IV покоління у вигляді нечіткої згортки локальних критеріїв енергетичної ефективності, економічній доцільності та екологічної безпеки, за допомогою якого встановлені компромісні концентрації двокомпонентних робочих середовищ;
- представлені результати експериментальних вимірів P - T -х властивостей азеотропних сумішей з $GWP < 150$ і точками нормального кипіння компонентів у діапазоні температур від -40 °C до -80 °C: R1270/161, R170/717 і R600a/161, що мають подібні термодинамічні властивості на лінії насичення та холодопродуктивність у порівнянні з традиційними холодоагентами, що підлягають виводу з обігу через високі значення потенціалу глобального потепління;
- проаналізована глобальна фазова поведінка перспективних розчинів іонних рідин із промисловими холодоагентами (системи абсорбент - холодоагент), що відносяться до IV і/або V типів за класифікацією Скотта - ван Кониненбурга; показано, що присутність іонних рідин призводить до руйнування азеотропії в сумішах бінарних холодоагентів; представлені результати розрахунку фазових рівноваг сумішей іонних рідин на основі імідзола з R134a і R1234yf при температурах 273...350K;
- на основі штучних нейронних мереж, що прогнозують енергетичну ефективність циклів, за даними про критичні параметри та температуру нормального кипіння речовин, минаючи етап обчислення термодинамічних функцій, здійснено вибір нових робочих тіл для низькотемпературного циклу Ренкіна в класі фторованих ефірів;
- показано, що екстремуми ізотермічної стисливості, ізобарної теплоємності й коефіцієнта теплового розширення (лінія Вайдома), що відображають функції відгуку на термічні й механічні збурювання, не є універсальним продовженням кривої пружності; для реалізації надкритичних флюїдних технологій оптимальна область параметрів стану обмежується відносними значеннями тисків $P/P_c < 1,4$ для води та $P/P_c < 1,8$ для двооксиду вуглецю;
- визначені особливості термодинамічної поверхні модифікованої моделі ван дер Ваальсу для поліаморфних флюїдних систем з декількома критичними точками для двома масштабною потенціалу міжмолекулярної взаємодії; виявлено існування метастабільної третьої критичної точки при високих тисках і дана оцінка параметрів другої критичної точки води ($T_{C2} = 203 \pm 5$ K, $P_{C2} = 0...25$ МПа);
- за допомогою методів термодинаміки на кінцевих часах дана оцінка граничних можливостей енерготрансформаційних систем, що використовують новий клас робочих середовищ – нанофлюїди; у рамках лінійної моделі для властивостей нанофлюїдів знайдено, що в циклах холодильних машин збільшення на 40% коефіцієнта теплопровідності холодоагенту за рахунок добавок вуглецевих нанотрубок веде до підвищення холодильного коефіцієнта на 20%.

Обґрунтованість і вірогідність отриманих результатів забезпечуються коректною постановкою завдань і перевіркою адекватності теоретичних моделей

і експериментальних даних; використанням сучасних математичних методів і програмних засобів розв'язання завдань ідентифікації моделей рівнянь стану; порівнянням з наявними експериментальними даними в межах похибки спостережень.

Практична цінність отриманих результатів. Запропоновані в дисертаційній роботі термодинамічні підходи до розробки методів розрахунку є інформаційним підґрунтям для вибору робочих середовищ для нових технологій і дозволяють:

- розрахувати критичні й псевдокритичні параметри стану невивчених речовин, виходячи тільки з їхньої молекулярної структури (органічні забруднювачі, нові холодоагенти та інш.);
 - одержати інформацію про термодинамічні властивості бінарних робочих середовищ, що включають холодоагенти з низьким потенціалом глобального потепління, фторовані ефіри, іонні рідини, екологічно небезпечні сполуки для вирішення завдань промислової енергетики, холодильної техніки й хімічної технології;
 - оцінити на основі нейромережових методів енергетичну ефективність циклів на нових робочих тілах винятково за даними про критичні параметри та температуру нормального кипіння речовин, минаючи стандартний етап обчислення термодинамічних функцій; рекомендувати нові холодоагенти IV покоління на основі азеотропних сумішей R1270/161, R170/717 і R600a/161 для заміни речовин з великим потенціалом глобального потепління в холодильних машинах, системах кондиціонування повітря та теплових насосах.
- Розроблені підходи скорочують обсяги й строки дорогих експериментальних досліджень щодо вибору перспективних робочих середовищ, для яких відсутня інформація про термодинамічну та фазову поведінку в широкому діапазоні параметрів стану; розширюють наявні бази даних щодо властивостей речовин. Результати роботи були використані при виконанні міжнародних проектів з університетами Іспанії, Угорщини й Польщі.

Особистий внесок здобувача. У спільних наукових працях здобувачеві належить постановка завдань числового моделювання, розробка математичних моделей та алгоритмів вирішення завдань із застосуванням теорії нечіткої логіки та нейронних мереж, розробка алгоритмів і програм для визначення параметрів взаємодії моделей рівнянь стану з експериментальних даних в середовищі MATLAB. Здобувачем обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, проведені збір і аналіз експериментальної інформації про структурні й фізико-хімічні характеристики перспективних робочих тіл; виконані розрахунки фазових рівноваг і критичних ліній бінарних сумішей, параметрів рівнянь стану, показників ефективності термодинамічних циклів та інш.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідалися на 26th European Meeting on Supercritical Fluids. New Perspectives in Supercritical Fluids. Materials Nanoscience and Processing (Graz, Austria, 2010); 1st IIR Conference on Sustainability and Cold Chain (Cambridge, England, 2010); 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transport Processes of Refrigerants (Boulder, USA, 2009); 3rd, 4th, 5th International Conference Physics of Liquid Matter:

Modern Problems (PLMMP) (Київ, 2006, 2008, 2010); "Natural Working Fluids" (Copenhagen, Denmark, 2008); «Metastable systems under pressure» NATO Advanced Research Workshop (Одеса, 2008); 4th European Congress on Economics and Management of Energy in Industry (Porto, Portugal, 2007); Glassy systems under pressure (Ustrone, Poland, 2007); 16th Symposium on Thermophysical Properties (Boulder, USA, 2006); IIR/IIFConference "Compressors'2006" (Papiernicka, Словаччина, 2006); 4th International Conference on Computational Heat and Mass Transfer (Paris, France, 2005); «Soft matter under exogenic impacts» NATO Advanced Research Workshop (Одеса, 2005); XI теплофизическая конференция (Санкт Петербург, 2005); International Mechanical Engineering Congress (Anaheim, CA, USA - November 13-19, 2005); UNESCO Advanced Thermodynamic School (Udine, Italy, 2005); міжнародних конференціях «Сучасні проблеми холодильної техніки та технологій» (Одеса 2005, 2008, 2009 pp.); «Інформаційні системи та технології» (Одеса, 2005).

Публікації. Основний зміст дисертації викладено в 45 наукових роботах, зокрема в 25 статтях, опублікованих в професійних періодичних журналах і монографіях, що відповідають вимогам ВАК України; 20 публікацій представлено у вигляді доповідей і тез доповідей у збірках наукових робіт регіональних і міжнародних конференцій.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація складається із вступу, семи розділів, що містять основні наукові результати, висновків, додатків і списку використаних джерел, що містить 457 найменувань. Робота викладена на 307 сторінках машинописного тексту, містить 34 таблиці і 120 малюнків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання досліджень; визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, конкретний особистий внесок автора, відомості про апробацію результатів дисертації та публікації.

Перший розділ дисертації присвячено розробленому підходу до інтелектуального моделювання термодинамічної поведінки робочих середовищ для екологічно безпечних технологій. Прискорене проектування, оцінка перспективності й оптимізація нових процесів вимагають розвитку моделей фізико-хімічних властивостей речовин і матеріалів, що адекватно відображають надійні експериментальні дані. У роботі обговорюється сучасна кіберінфраструктура в області моделювання теплофізичних властивостей речовин як скоординована сукупність інформаційних технологій і експертних оцінок, що необхідна для створення, поширення та зберігання даних, інформації та наукових знань. Розглянуто перехід від парадигми обмеженості даних до парадигми надмірності, як результат експоненційного росту робіт в області неемпіричних квантовомеханічних розрахунків молекулярних структур і молекулярно-динамічних комп'ютерних експериментів. Інтелектуальний аналіз теплофізичних властивостей робочих середовищ і кіберінфраструктури є одним із сучасних наукових підходів до вирішення проблем, що виникають. Представлений огляд основних алгоритмів класифікації, кластеризації та

прогнозування термодинамічних даних, що дозволяють побудувати безперервний ланцюг від даних до знань і наступного прийняття рішень.

Проблема вибору перспективних робочих середовищ для нових технологій розглянута з погляду концепції сталого розвитку, що будує баланс між енергетичними показниками та екологічною безпекою проєктованих систем. Різноманітність показників стійкого розвитку представлено нечіткими множинами, що відображаються безрозмірними функціями приналежності $\mu(X)$. Компромісне рішення досягається як результат перетинання функцій приналежності нечітких показників:

$$\mu_K(X) = \mu_{K1}(X) \cap \mu_{K2}(X) \dots \cap \mu_{Kn}(X), i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

де X – вектор змінних управління, компоненти якого ідентифікують робоче тіло (наприклад, молекулярні дескриптори, критичні параметри речовини та інш.).

Відображення нечітких показників сталого розвитку на функції приналежності проводили у такий спосіб. Попередньо визначали максимальні та мінімальні границі показників:

$$K_i^{\min} = \min_j K_j(X_j^0) = K_i(X_i^0), \quad i = 1..n; \quad (2)$$

$$K_i^{\max} = \max_j K_j(X_j^0), \quad i = 1..n.$$

Відповідні функції приналежності для всіх нечітких показників наводили у вигляді:

$$\mu_{K_i}(X) = \begin{cases} 0, & \text{if } K_i(X) > K_i^{\max} \\ \frac{K_i^{\max} - K_i}{K_i^{\max} - K_i^{\min}} & \text{if } K_i^{\min} < K_i \leq K_i^{\max}, \\ 1, & \text{if } K_i(X) \leq K_i^{\min} \end{cases} \quad (3)$$

Рішення (1), отримане в результаті перетинання функцій приналежності для всіх нечітких показників, формально є найкращим наближенням до критерію сталого розвитку для даної системи. Вектор X визначає компромісне рішення, що ідентифікує робоче середовище для обраної технології. Пошук компромісних рішень для різних аплікацій становить основний зміст наступних розділів дисертації.

У другому розділі проаналізовані методи інтелектуального моделювання термодинамічних властивостей робочих середовищ на основі молекулярної структури. Наведено моделі молекулярних дескрипторів і дана нечітка класифікація термодинамічно подібних речовин на основі кластерного аналізу. Процедура нечіткої кластеризації побудована на подібності розподілу точок у кожному кластері, виражених через свої функції приналежності. Запропоновано новий підхід до визначення параметрів кубічних рівнянь стану із квантовомеханічних ab initio розрахунків молекулярної структури без етапу обчислення критичних властивостей. Необхідність у таких методах розрахунку

становить значний інтерес для прогнозування термодинамічних властивостей синтезованих сполук, важких органічних речовин, іонних рідин, мастил та інших матеріалів, що зазнають термічного або хімічного розкладу ще до досягнення критичних температур. У дисертації пропонується наступний алгоритм визначення оптимальних параметрів кубічних рівнянь стану:

- обчислення рівноважної геометрії молекул в ідеальному газі та побудова молекулярних дескрипторів;
- побудова навчальної вибірки "молекулярні дескриптори – тиск насичення", що містить відомі властивості речовини при заданій температурі;
- навчання й перевірка вірогідності штучної нейронної мережі "структура – параметри рівняння стану";
- прогнозування термодинамічної поведінки невивчених робочих середовищ на основі ідентифікованих моделей рівнянь стану.

Як мінімальний набір показників молекулярної структури речовин використали фізико-хімічні (молекулярна маса, дескриптори водневого зв'язку, молекулярні об'єми й площі поверхонь) і квантово-хімічні (енергії граничних молекулярних орбіталей, часткові заряди на атомах і часткові порядки зв'язків, індекси Вінера) дескриптори.

Штучна нейронна мережа (ANN) зв'язувала молекулярні дескриптори X зі значеннями параметрів рівнянь стану. Для параметра T_c використали 5 латентних шарів. Перший містив два нейрони, п'ятий – один, а інші – 3. Для параметрів P_c і ω використали 3 латентних шари. Перший містив 2 нейрони, другий – 5, третій – один. В якості активаційної функції було використано гіперболічний тангенс – $\tanh$. Навчальна вибірка містила дані для 30 холодоагентів, тестування проводили для 22 холодоагентів, а перевірку адекватності здійснювали для 12 речовин. Середньоквадратичне відхилення в термінах $\ln P$ для повного набору холодоагентів має значення 0,1257.

Аналогічні результати було отримано для вуглеводнів (256 речовин) і екологічно небезпечних з'єднань (172 речовини). Показано, що результати можна поліпшити, якщо провести процедуру нечіткої класифікації. Наприклад, для холодоагентів застосування FCM алгоритму для поділу навчальної вибірки на два класи дозволяє знизити середньоквадратичні відхилення при описі тиску насиченої пари: для першого кластеру (центр кластеру $T_c=196,6$ K, $P_c=4,46$ МПа, $\omega = 0,0$, $RMS = 0,0476$); для другого кластеру (центр кластера $T_c=520,1$, $P_c=3,8$ МПа, $\omega = 0,2$, $RMS = 0,0322$). На рис. 1(а, б) порівняно нейромережеві прогнози та експериментальні значення критичної температури для основних промислових холодоагентів (64 речовини) і вуглеводнів (256 речовин), відповідно.

Після навчання мережа стає здатною до прогнозування нової інформації на основі обмеженої вибірки відомих взаємозв'язків між вхідними та вихідними величинами. У цьому випадку параметри рівняння стану варто розглядати як деякі підгінні величини, орієнтовані на вирішення конкретного завдання – більш точного опису кривої пружності в низькотемпературній області.

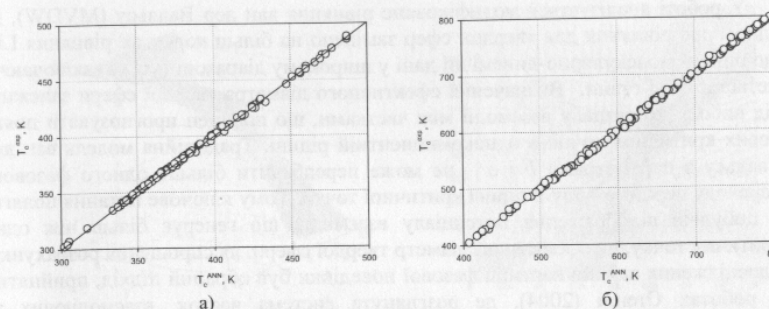


Рис. 1. Порівняння прогнозованих і експериментальних значень критичних температур: а) промислові холодоагенти; б) вуглеводні

Поява нових робочих тіл, для яких термодинамічні властивості невідомі, ускладнює завдання оцінки енергетичної ефективності перспективних систем перетворення енергії та вимагає розробки сучасних підходів для її вирішення. Енергетична ефективність прямих і зворотних циклів є функціоналом від параметрів рівнянь стану робочих середовищ X , що корелюють із молекулярними дескрипторами – інформаційними характеристиками речовини. Таким чином, для того, щоб визначити енергетичні характеристики робочого середовища, виходячи тільки з ab initio розрахунків структури молекули без обчислення термодинамічних властивостей, необхідно побудувати навчальну вибірку робочих тіл із заданими дескрипторами молекулярної структури (вхідні величини) і коефіцієнтами перетворення або іншими технологічними показниками (вихідні величини). Побудована штучна нейронна мережа дозволяє прогнозувати коефіцієнт перетворення (COP) або іншу величину для нового робочого тіла тільки на основі його молекулярних дескрипторів.

Нейрокомп'ютинг або обробка даних за допомогою штучних нейронних мереж, реалізованих у вигляді комп'ютерних програм, що моделюють співвідношення "структура - експлуатаційні характеристики циклів" вирішує важливе завдання скрінінга більших обсягів показників ефективності нових робочих середовищ, міняючи дорогий і тривалий етап визначення термодинамічних властивостей.

У третьому розділі досліджуються моделі поліаморфних флюїдних систем – нових об'єктів, пов'язаних із виникненням технологій, що використовують високі тиски та метастабільні стани. Експериментальні дані, що було опубліковано протягом останнього десятиліття, про наявність фазових переходів рідина – рідина в однокомпонентних системах (вуглець, фосфор, азот, кремній і ін.) при високих тисках, викликали значний інтерес до ще нерозшифрованих явищ поліаморфізму. Дотепер питання про наявність другої та третьої критичної точок у воді залишається дискусійним. Основний механізм незвичайної поведінки води – конкуренція ентропійних мір між існуючими латентними структурами, які присутні у метастабільних станах складних рідин.

У роботі аналізується модифіковане рівняння ван дер Ваальсу (MVDW), де одновимірне рівняння для твердих сфер замінено на більш коректне рівняння Liu, що описує молекулярно-динамічні дані у широкому діапазоні густин, включаючи метастабільні стани. Визначення ефективного діаметра твердої сфери залежить від вибору потенціалу взаємодії між частками, що повинен прогнозувати появу нових критичних точок в однокомпонентній рідині. Традиційна модель ван дер Ваальсу з параметрами b і a – не може передбачити більше одного фазового переходу першого роду й однієї критичної точки. Тому ключове питання полягає у побудові відображення потенціалу взаємодії, що генерує більш ніж одну критичну точку, на ефективний діаметр твердої сфери. Для спрощення розрахунків і дослідження якісної картини фазової поведінки був обраний підхід, прийнятий у роботах Стенлі (2004), де розглянута система часток, взаємодіючих за допомогою парного потенціалу

$$U(R) = \begin{cases} \infty, & R \leq d_0 \\ U_R, & d_0 < R \leq d_h \\ -U_A, & d_h < R \leq d_s \\ 0, & R > d_s \end{cases} \quad (4)$$

де d_h – діаметр твердої сфери, d_s – діаметр м'якої сфери, що характеризує неможливість проникнення в серцевину при низьких температурах і низьких густинах.

Потенціал має три безрозмірні параметри: d_h/d_0 , d_s/d_0 , і U_R/U_A , де $d_0 = 1$ і $U_A = 1$ було вибрано як одиниці довжини та енергії, відповідно. Даний потенціал генерує три критичних точки, дві з яких розташовані в метастабільній області, що відповідає твердому стану. Поведінка виключеного об'єму (геометричного параметра - b) у рівнянні ван дер Ваальсу, що залежить від температури й густини, ілюструється на рис. 2. Рис. 3 демонструє фазову поведінку для MVDW рівняння стану, у якому діаметр твердих сфер залежить від змінних стану. У результаті чисельних експериментів було виявлено появу не тільки другої, але й третьої критичної точки в метастабільній області. Цей факт дозволяє розглянути рідкий стан як суміш двох рідких фаз - низької (LDL) і високої густини (HDL). Найбільш правдоподібно виглядає гіпотеза про те, що HDL не стабільна, а швидше за все, релаксаційна з VHDL (фази дуже високої густини) метастабільна структура. У якості прикладу на рис. 3 наведені результати розрахунків критичних точок ($\pi_{C1} = 0,0064$, $\tau_{C1} = 0,1189$, $\gamma_{C1} = 0,0998$; $\pi_{C2} = 0,1423$, $\tau_{C2} = 0,3856$, $\gamma_{C2} = 0,33$; $\pi_{C3} = 0,07487$, $\tau_{C3} = 0,2398$, $\gamma_{C3} = 0,6856$) в однокомпонентній системі для набору модельних параметрів MVDW рівняння стану: $a = 6,962$, $b_h = 2,094$, $U_R/U_A = 3$, $b_s = 7,0686$.

Моделі типу ван дер Ваальсу в силу принципових обмежень теорії середнього поля не в змозі прогнозувати аномальну поведінку функцій відгуку на механічні й термічні збурювання поблизу критичної точки рідина - рідина, де розбіжності більш слабкі у порівнянні із критичною точкою рідина - пар.

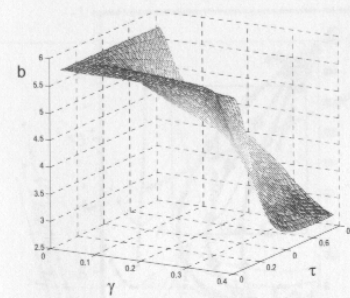


Рис. 2. Відображення потенціалу (4) на діаметр твердих сфер. Залежність виключеного об'єму (b) від температури ($\tau = kT/U_R$) та густини ($\gamma = b_0\rho$) для набору модельних параметрів: $d_h = 2,27$, $U_R/U_A = 2$, $d_s = 10,29$

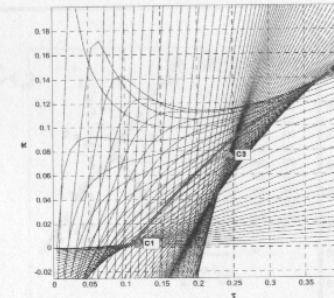


Рис. 3. Еволюція ізохор на $P - T$ фазовій діаграмі для модифікованого рівняння стану ван дер Ваальсу з другою та третьою критичними точками в метастабільній області: $C1 \rightarrow \text{газ} + \text{LDL}$, $C2 \rightarrow \text{LDL} + \text{HDL}$, $C3 \rightarrow \text{HDL} + \text{VHDL}$ критичні точки

Для оцінки другої критичної точки в роботі проаналізована поведінка лінії Вайдома для води за рівнянням стану IAPWS-95 і експериментальним даним Mallamace et al. (2008) у метастабільній області. Перетинання ліній C_p^{max} , k_T^{max} і критичної ізохори з високою точністю визначає критичну точку, а екстраполяція наявних даних дозволяє прогнозувати збіг зазначених кривих поблизу мінімуму густини при 203K у інтервалі тисків від 0 до 25МПа. На рис. 4 порівняно ймовірне розташування другої критичної точки, отримане в нашій роботі, з оцінками різних авторів. Реконструкція ізохор у метастабільній області (рис. 5) показала, що їхній хід нагадує поведінку λ – лінії для фазового переходу HeI – HeII у зворотній шкалі тисків. Невизначеність у локалізації λ – лінії практично нерозрізнена, знаходиться у межах розкиду прогнозів різних авторів. Аналіз можливого розташування третьої критичної точки води показав, що вона ідентифікується набором параметрів: $T_{C3} \approx 320$ K, $\rho_{C3} \approx 1315$ кг/м³, $P_{C3} \approx 2000$ МПа. Цей результат підтверджує якісний прогноз моделі MVDW і відповідає параметрам стану, що спостерігаються експериментально для HDL і VHDL фаз.

Явище поліморфізму та пов'язаних з ним фазових переходів між неупорядкованими станами ускладнює класифікацію фазової поведінки сумішей. Характерна риса моделі ван дер Ваальсу для бінарних сумішей при високих тисках – відсутність безперервності критичних ліній для II, III й IV типів фазової поведінки для бінарних сумішей. Для перевірки гіпотези безперервності критичної лінії при переході зі стабільної критичної точки одного компонента в метастабільну критичну точку іншого компонента досліджували III тип фазової поведінки. На рис. 6 представлені результати розрахунків, що підтверджують безперервність критичної лінії. Коефіцієнти бінарної взаємодії k_{12} варіювались усередині інтервалу [0...0,5].

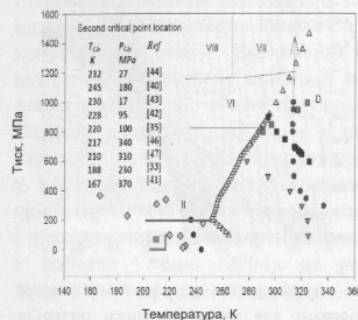


Рис. 4. Лінії екстремальної поведінки ізотермічної стисливості, ізобарної теплоємності та термодинамічних похідних. Позначення: лінія плавлення (Δ), $C_p^{\max}$ ($\blacksquare$), $k_T^{\min}$ ($\bullet$), $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T^{\max}$ (Δ) і термічної дифузії ($\blacksquare$), що розраховані відповідно IAPWS-95. $C_p^{\max}$ ($\bullet$) із молекулярно-динамічних розрахунків для потенціалу взаємодії TIP5P. Теоретичні прогнози другої критичної точки ($\diamond$) для різних моделей. T_{C2} відповідно гіпотези цієї роботи ($\blacksquare$).

При проведенні розрахунків не було виявлено додаткових критичних ліній, які було знайдено в моделі Truskett-Ashbaugh (2007) при аналізі фазової поведінки бінарних сумішей з поліморфним компонентом. Одним з можливих пояснень цієї непогодженості може служити протилежний нахил кривих рідина – рідина в досліджуваних моделях. Для потенціалу взаємодії, що генерує ефективний діаметр твердих сфер в MVDW моделі не вдалося знайти набір параметрів, що відтворює негативний нахил кривої рідина – рідина, як у моделі Truskett-Ashbaugh. Молекулярно – динамічні експерименти для сферично симетричної моделі сольвенту із двома масштабами на відштовхувальній гілці потенціалу взаємодії також не підтвердили появу нових сингулярностей у порівнянні із класичною картиною Скотта - ван Кониненбурга.

У четвертому розділі розглянуті термодинамічні моделі надкритичних природних флюїдів, як середовища для знищення екологічно небезпечних забруднень. Технології, що використовують надкритичні розчини природних флюїдів – води й двооксиду вуглецю, являють собою потужні альтернативні рішення проблем нейтралізації екологічно небезпечних речовин, включаючи хімічну зброю.

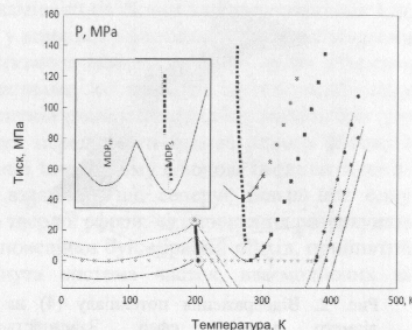


Рис. 5. Експериментальні та прогнози ізохори води при низьких температурах. Густини відповідають значенням: 1020 кг/м³ ($\blacksquare$), 1000 кг/м³ ($\blacksquare$), 953 кг/м³ ($\bullet$), 941 кг/м³ ($\bullet$), 924 кг/м³ – суцільна лінія, відповідно IAPWS-95. Пунктирна лінія – лінія плавлення. Якісна глобальна поведінка ізохор наведена на вставці. MDP_S і MDP_m означають точки максимуму густини в стабільній та метастабільній фазах, відповідно. Гіпотетична λ -лінія показана суцільною товстою лінією.

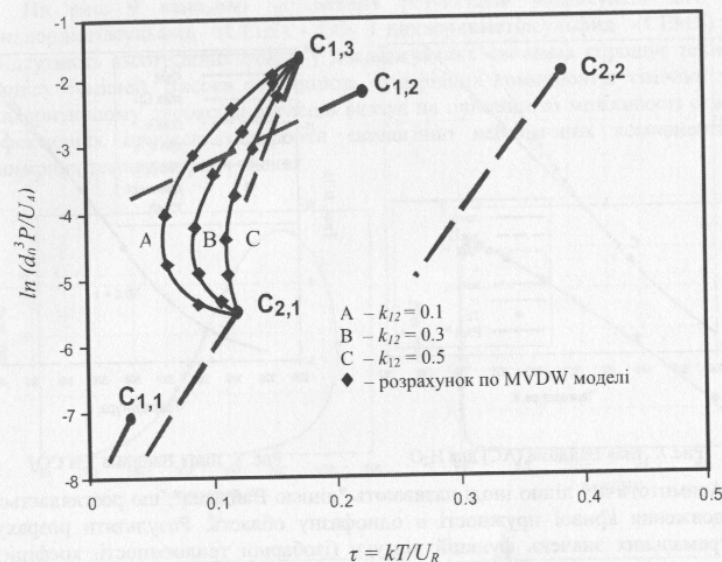


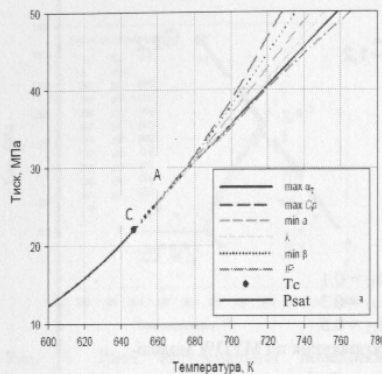
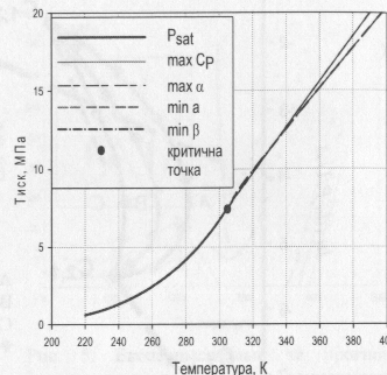
Рис. 6. Критичні лінії для бінарних сумішей компонентів з декількома критичними точками. Суцільні лінії – критичні лінії бінарних сумішей; пунктирні лінії – лінії криві пружності чистих компонентів; $C_{n,m}$ – m критична точка ($m \geq 1$) для n чистого компоненту ($n = 1, 2$); $m = 1$ ідентифікує критичну точку пар – рідина; $m > 1$ відповідає критичним точкам рідина – рідина

Уздовж лінії Вайдома, що відображає екстремальну реакцію функцій відгуку на термічні й механічні збурення, густина води змінюється в 7 разів у діапазоні декількох градусів, у той час як ізотермічна стисливість і ізобарна теплоємність змінюються на кілька порядків, що ускладнює оцінку реальних процесів переносу.

Термодинамічна та фазова поведінка хімічних сполук у надкритичних флюїдах є основою для оцінки перспективності нових екологічно безпечних технологій. Тепловий ефект і зміна об'єму в хімічній реакції лінійно залежать від поведінки стисливості рідин. Найбільший інтерес представляє поведінка локальних екстремумів ізотермічної стисливості $\alpha_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ й ізобарного

розширення $\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$, які поряд із максимальними значеннями ізобарної

теплоємності C_p значно впливають на характер процесів переносу теплоти й маси у надкритичних флюїдах. Поблизу критичної точки лінії екстремумів для функцій, що характеризують реакцію системи на зовнішні збурювання, практично збігаються (рис. 7, 8).

Рис. 7. Лінія Вайдома (AC) для H₂OРис. 8. Лінія Вайдома для CO₂

Асимптотичну лінію іноді називають "лінією Вайдома", що розглядається як продовження кривої пружності в однофазну область. Результати розрахунку екстремальних значень функцій відгуку (ізobarної теплоємності, коефіцієнтів стисливості, швидкості звуку - α , точок перегину - IP, ізотермічного дросель-ефекту - λ) для надкритичної води й двооксиду вуглецю по рівняннях Wagner et al. наведені на рис. 7, 8.

Перспективи застосування альтернативних технологій (наприклад, надкритична екстракція або надкритичне водне окиснення, знищення або перетворення екологічно небезпечних речовин у порівнянні із традиційним спалюванням, що супроводжується утворенням побічних (іноді більш токсичних) продуктів, багато в чому залежать від оцінки розчинності забруднювачів у надкритичних природних середовищах. У роботі досліджено методи оцінки розчинності на основі аналізу глобальної фазової поведінки розчинів екологічно небезпечних речовин у надкритичних природних флюїдах.

Надкритичний двооксид вуглецю є одним з найбільш привабливих природних розчинників для створення технологій переробки запасів хімічної зброї, завдяки відносно невисоким значенням робочих тисків процесу. Якісна картина фазової поведінки найпоширеніших видів хімічної зброї (гази нейропаралітичної дії – діетілметилфосфат $C_5H_{13}O_3P$ і гірчичні гази – дихлордіетилсульфід $(ClCH_2CH_2)_2S$ у надкритичному двооксиді вуглецю відповідає I типу за класифікацією ван Конингенбурга й Скотта. Для моделювання розчинності основних імітаторів хімічної зброї в CO₂ були використані експериментальні дані та однорідна модель рівняння стану Соава – Редліха – Квонга. Параметри моделі для чистих компонентів визначали на основі кореляцій Лідерсена – Джобака для критичної температури (T_c) і тиску (P_c), а також літературних даних про нормальну температуру кипіння (T_B). Підгінні параметри моделі k_{12} і l_{12} знаходили з умови найкращого опису $P - T - x$ даних.

На рис. 9 наведено зіставлення результатів розрахунків для систем дихлордіетилсульфід (CEES) - CO₂ і дихлордиметилсульфід (CEMS) - CO₂. Відсутність азеотропних станів у досліджуваних системах спрощує технологію поділу сумішей. Висока розчинність сульфідних компонентів хімічної зброї у надкритичному двооксиді вуглецю вказує на принципові можливості створення ефективних процесів переробки екологічно небезпечних компонентів при помірних температурах і тисках.

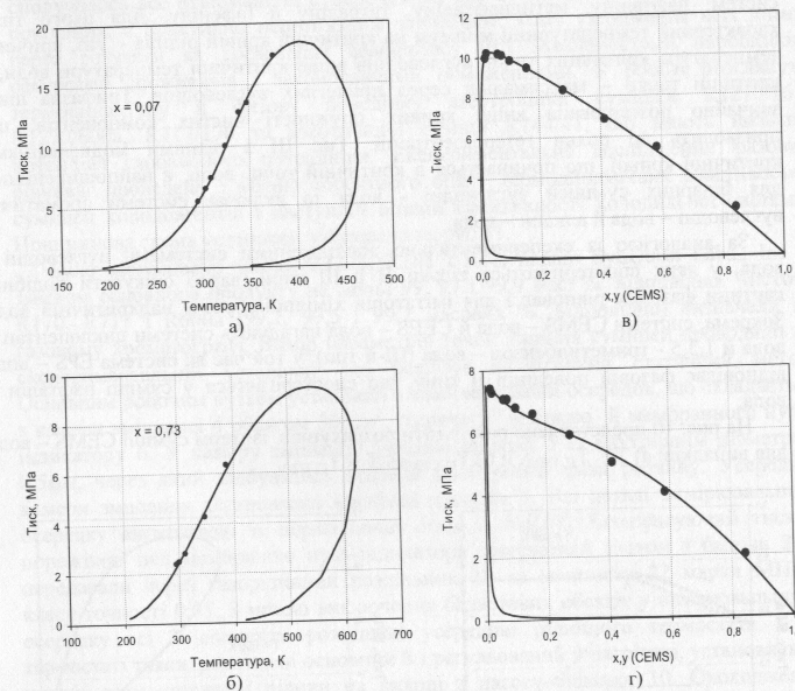


Рис. 9. Порівняння розрахункових і експериментальних ізотерм (ізоплет) для систем:

а) CEES - CO₂ ($k_{12} = 0,007287$; $l_{12} = -0,01147$); б) CEES - CO₂ ($k_{12} = -0,0678$; $l_{12} = -0,1275$);
в) CEMS - CO₂ ($k_{12} = 0,022884$; $l_{12} = -0,03399$; $\omega = 1,079938$); г) CEMS - CO₂ ($k_{12} = 0,06776$;
 $l_{12} = -0,03645$; $\omega = 0,645712$). Позначення: ● – експериментальні дані Garch-Domech (2002),
Shen (2004); суцільні лінії – наш розрахунок фазової рівноваги за моделлю Соава – Редліха –
Квонга

Розчинність імітаторів хімічної зброї у надкритичній воді надає важливу інформацію для технологій знищення небезпечних хімічних сполук методами надкритичного водного окиснення (SCWO). Робочі умови для здійснення SCWO процесів звичайно реалізуються в області температур від 630K до 670K і тисків

до 30 МПа. При цьому досягається практично повне знищення шкідливих органічних сполук без появи шкідливих продуктів реакцій і значних енергетичних затрат, характерних для традиційних технологій спалювання відходів. Проаналізовано розподіл критичних точок вуглеводнів і імітаторів хімічної зброї, на основі якого можна зробити попередній висновок щодо приналежності бінарної системи до того або іншого типу фазової поведінки. Тип II для систем вуглеводні – вода спостерігається лише для невеликої кількості систем: нафталіну, метилнафталіну, тетраліну й біфенілу. Для цього типу характерний температурний мінімум на критичній кривій рідина – газ, причому температура критичних точок вуглеводнів вище критичної температури води, а критичні тиски – максимальні серед прилеглих вуглеводнів. Трифазна лінія звичайно розташована вище кривих пружності чистих компонентів, що призводить до появи гетероазетропії. Тип III з різними модифікаціями критичної кривої, що починається в критичній точці води, є найпоширенішим для бінарних сумішей вуглеводні – вода та включає системи ароматичні вуглеводні – вода й алкани – вода.

За аналогією із експериментально дослідженими системами вуглеводні – вода, у яких спостерігаються тільки II й III типи, варто очікувати подібної картини фазових рівноваг і для імітаторів хімічної зброї у надкритичній воді. Зокрема, системи CEMS – вода й CEES – вода нагадують системи циклопентан – вода й 1,3,5 - триметилбензол – вода (III-й тип), у той час як система EPS – вода відповідає фазовій поведінці II типу, що спостерігається у суміші нафталін – вода.

На рис. 10 представлено результати розрахунків ізотерм суміші CEMS – вода для випадків: а) $T < T_{C, \text{CEMS}}$ і б) $T_{C, \text{CEMS}} < T < T_{C, \text{H}_2\text{O}}$.

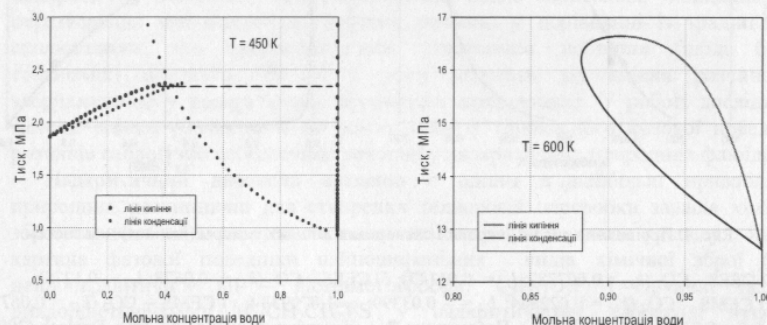


Рис. 10. Еволюція ізотерм суміші CEMS – H₂O

При низьких температурах дана система має трифазну рівновагу рідина – рідина – пара. Як показують розрахунки, критична лінія суміші CEMS – H₂O, що починається в критичній точці води, проходить через мінімум поблизу 570 K і потім різко зростає зі зниженням температури. Суміш EPS – H₂O відноситься до II-го типу фазової поведінки, хоча якісно еволюція ізотерм практично збігається

із системами CEMS – H₂O і CEES – H₂O. Відмінність полягає в поведінці критичної кривої, що з'єднує критичну точку води із критичною точкою EPS, (етілфенілсульфід). Трифазна лінія при низьких температурах розташована ліворуч від кривої пружності води. Для таких систем цілком імовірна поява азеотропії.

П'ятий розділ присвячено пошуку нових холодоагентів із низьким потенціалом глобального потепління. Знаходження чистої речовини, в якій би сполучалося все різноманіття суперечливих вимог до холодоагенту четвертого покоління, є практично нерозв'язним компромісу між можливостями виробників, ресурсами споживачів і законодавчими обмеженнями. У роботі розглянуто термодинамічну й фазову поведінку азеотропних сумішей R1270/161, R1270/600a, R717/170 та азеотропної суміші R744/41, що мають низький потенціал глобального потепління. Експериментальне дослідження фазових рівноваг проведено з метою коректного опису термодинамічних властивостей сумішей холодоагентів і наступної оцінки ефективності холодильної системи. Принципова схема установки зображена на рис. 11.

Було застосовано зразки R1270, R161 і R41, надані SynQuest Labs., Inc зі змістом основного продукту не менш 99, 97 і 99,9 мас. %, відповідно. Чистоту R170, R717 і R600a (99,7, 99,5 і 99,2 масових %, відповідно) визначали на газовому хроматографі. Вимір параметрів точок кипіння сумішей проводили на експериментальній установці, що реалізує аналітичний статичний метод. Основним робочим вузлом установки є вимірювальний осередок, що складається з камери змішання 4 обсягом 300 см³, "гарячого" вентилу й мембранного нуль-індикатору 6. У камеру змішання уведено капіляр 5 із внутрішнім діаметром 0,5 мм, через який відбувались відбори проб рідкої фази розчину. Усередині камери змішання встановлена магнітна мішалка 3. Всі деталі вимірювального осередку виготовлені із нержавіючої сталі X18H10T. Компенсуючий тиск у порожнині над мембраною нуль-індикатора створювали азотом з балона 20 і передавали через газорідний роздільник 18 на манометр 22 марки МП-60 класу точності 0,05. З метою виключення баластових обсягів у вимірювальному осередку всі її елементи розміщені усередині рідинного термостата 1. У термостаті також розміщені основний 8 і регульований 9 нагрівачі, установлені в потоці термостатичної рідини на виході з насос-мішалки 10. Охолодження термостату здійснювали уайт-спіритом через теплообмінник 11 з допоміжного термостату 12, підключеного до холодильної машини. Для підтримки постійної температури в термостаті 1 застосовували автоматичну систему на базі високоточного регулятора температури BPT-2, що включала в себе платиновий термометр опору 7 і міст постійного струму. Коливання температури в експерименті не перевищували 0,002 K. Температуру вимірювали платиновим термометром опору 2 моделі ПТС-10 за компенсаційною схемою із застосуванням потенціометра Р-348 класу точності 0,002 і зразкової котушки Р-321 класу точності 0,01. Як показав аналіз, погрішності виміру не перевищували: для температури – 0,015 K; для тиску – 0,1%; для тиску у волюмометрі – 0,02%; для концентрації – 0,0004 моль/моль.

Отримані в експериментах докладні P - T - x дані для систем R1270/R161, R170/R717, R600a/R161 і R744/41 наведені в дисертації.

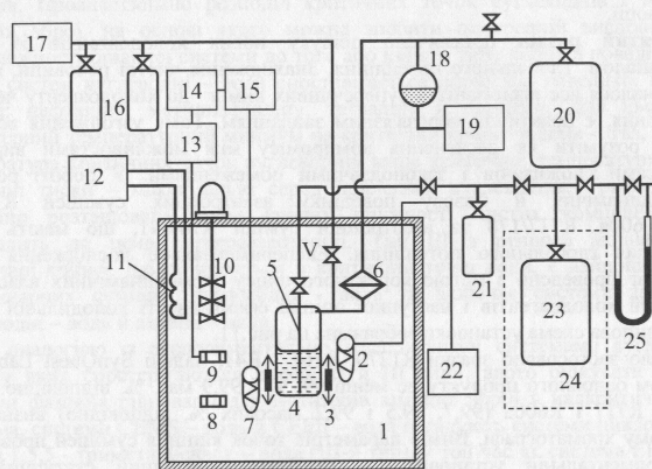


Рис. 11. Схема експериментальної установки

Позначення: 1 - термостат; 2 - платиновий термометр опору; 3 - магнітна мішалка; 4 - камера змішання; 5 - капіляр; 6 - мембранний нуль-індикатор; 7 - датчик системи регулювання температури; 8 - основний нагрівач; 9 - регульований нагрівач; 10 - мішалка; 11 - теплообмінник; 12 - допоміжний термостат; 13 - тиристорний підсилювач; 14 - регулятор температури BPT-2; 15 - міст постійного струму; 16 - заправні балончики; 17 і 27 - вакуумні системи; 18 - роздільник; 19 - манометр МП-60; 20 - балон з азотом; 21 - балон; 22 - потенціометр; 23 - мірна посудина; 24 - повітряний термостат; 25 - диференціальний ртутний манометр; V - "гарячий" вентиль

Багатокомпонентні холодоагенти демонструють все різноманіття явищ фазових рівноваг, які спостерігаються в бінарних сумішах. У роботі для моделювання термодинамічної та фазової поведінки холодоагентів використали модифіковану модель Пенга - Робінсона (PR78). Використання запропонованого раніше методу локального відображення в кожній точці на лінії рівноваги дозволяє домогтися точного збігу тиску насичення і його похідної за температурою за рахунок відповідного вибору фактора ацентричності. У цьому випадку фактор ацентричності стає функцією температури. Параметри (k_{ij} і l_{ij}) термодинамічних моделей для досліджених сумішей були отримані із експериментальних даних за фазовими рівновагами. У таблиці 1 представлені основні термодинамічні й екологічні параметри для досліджених азеотропних сумішей.

Таблиця 1

Основні характеристики азеотропних сумішей із низькими значеннями GWP

Суміш	Аналог R410A	Аналог R717	Аналог R502
Склад (мольний)	75% R1270, 25% R161	45% R170, 55% R717	80% R600a, 20% R161
Молекулярна маса	43,6	22,9	56,0
Нормальна точка кипіння, (°C)	-49,2	-89,0	-35,1
Критична температура, (°C)	94,9	41,9	101,3
Клас безпечності	A3	A2	A3
ODP	0	0	0
GWP (100)	7	2	2

Рис. 12 демонструє типову ізотерму, що включає азеотропний стан із максимумом тиску в низькотемпературній області для сумішей R717/170. Рис. 13 відображає азеотропному поведінку в суміші R161 із пропіленом.

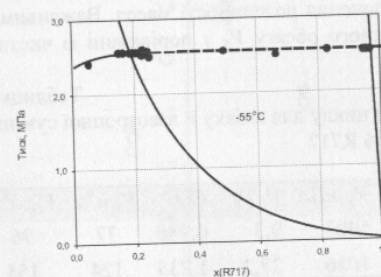


Рис. 12. Гетероазеотропія в суміші R717/170. Суцільні лінії - розрахункові тиски по рівнянню Пенга - Робінсона, пунктирна лінія - трифазна лінія. ● - експериментальні дані. $k_{ij} = 0,223742$; $l_{ij} = -0,01021$; $\omega_{R170} = 0,2526$; $\omega_{R170} = 0,0995$

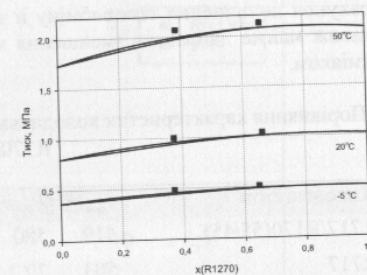


Рис. 13. Ізотерми суміші R1270/161. Суцільні лінії - тиск, розрахований по рівнянню Пенга - Робінсона; ■ - експериментальні дані. $\omega_{R1270}=0,144$; $\omega_{R161}=0,221$; $k_{12} = 0,0445$ при $T = -5^{\circ}\text{C}$; $\omega_{R1270}=0,144$; $\omega_{R161}=0,224$; $k_{12} = 0,0347$ при $T = 20^{\circ}\text{C}$; $\omega_{R1270}=0,144$; $\omega_{R161}=0,241$; $k_{12} = 0,0347$ при $T = 50^{\circ}\text{C}$

Оцінка збіжності розрахункових параметрів з експериментальними даними із використанням усього обсягу отриманої експериментальної інформації з фазових рівноваг показала, що середня похибка по тиску при заданих температурі й складу не перевищує в середньому 0,01 МПа і є типовою для кубічних рівнянь стану.

Система R717/170. Дослідження ефективності суміші R717/170 є складним завданням, тому що суміш має складну фазову поведінку, при якій спостерігаються дві критичні криві, фазові рівноваги газ – рідина та рідина – рідина – газ, а також явища гомо- і гетероазетропії. Розраховані термодинамічні властивості були використані для оцінки енергетичної ефективності зворотних циклів. При виборі температури в конденсаторі 27°C, суміш багата R170 має тенденцію зниження ефективності в міру наближення до верхньої кінцевої критичної точки. З іншого боку, збільшення частки аміаку поліпшує холодильний коефіцієнт. Зазначені тенденції обмежують область складів величинами від 40% R170/60% R717 до 70% R170/30% R717. Для використання даної суміші в області температур нижче -33°C з урахуванням класу безпеки "A2" остаточна композиція була обрана рівною 45% R170/55% R717 як компроміс між досить високою критичною температурою й класом безпеки.

Ефективність обраного складу була підтверджена розрахунками основних характеристик холодильного циклу з температурами у випарнику й конденсаторі -55°C і +27°C (табл. 2), відповідно. Холодопродуктивність для одноступінчатого циклу приймали рівною $Q_0 = 10$ кВт. Із табл. 2 видно, що для даної суміші різко знижується відношення тисків P_k/P_0 і температура потоку T_{out} на виході компресора у порівнянні із чистим аміаком. Теоретичне значення COP дає трохи гірші результати, хоча варто очікувати більш високих реальних значень за рахунок поліпшення теплообміну й збільшення розчинності масел. Важливим є також майже дворазове зменшення мертвого обсягу V_s у порівнянні із чистим аміаком.

Таблиця 2

Порівняння характеристик холодильного циклу для аміаку й азеотропної суміші R170/55% R717

Холодоагенти	T_{out}, K	P_0, kPa	P_k, kPa	P_k/P_0	COP	$V_s, m^3/2$	$V_D, m^3/2$
R717/R170(55/45)	419	580	5403	9,3	0,988	77	96
R717	503	29,2	1086	37,2	1,235	124	155

V_D – теоретична об'ємна холодопродуктивність компресора

Система R600a/161. Для даної системи було розглянуто цикл теплового насосу, основні характеристики якого було задано наступними умовами.

Теплота, що передається у приміщення	10 кВт
Температура у випарнику	5°C
Температура в конденсаторі	70°C
Переохолодження	2°C
Перегрів	5°C
Адіабатична ефективність компресора	70%.

Для азеотропного складу суміші R600a/161 (20:80) результати практично збігаються із характеристиками чистого R161, які показують певні переваги у

порівнянні із R502. Зіставлення енергетичної ефективності сумішей R161 з холодоагентами R134a, R152a, R281ea, RE170 показало, що найкращі характеристики, як з енергетичної, так і з екологічної точок зору має суміш із ізобутаном.

Система R1270/161. Для моделювання було обрано повітряний кондиціонер з номінальною холодопродуктивністю 5 кВт, що працює на суміші R1270 /161. Температури навколишнього середовища й приміщення приймали рівними +35°C і +19°C, відповідно. Компресор вибирали із фіксованим значенням мертвого обсягу (6.0 м³/год) і адіабатичною ефективністю 100%. Перегрів у випарнику задавали рівним 6 K, а переохолодження в конденсаторі 3 K. Результати моделювання для різних складів суміші R1270/161 зіставлені із аналогічними розрахунками для R410A в таблиці 3.

Система R744/41 виявляє максимальне температурне ковзання (1,5 K) при 40% концентрації R744. У температурному діапазоні від -50°C до 35°C система є практично азеотропною. Рис. 14 ілюструє залежність COP для оптимального складу суміші (50:50) у порівнянні із чистим двооксидом вуглецю.

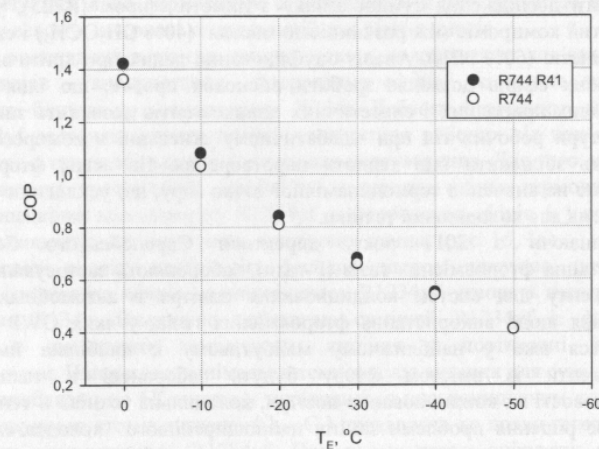


Рис. 14. Порівняння холодильних коефіцієнтів R744 і R744/41 в залежності від температури (T_E) у випарнику

У шостому розділі розглянуто альтернативні робочі тіла для холодильної техніки і промислової теплоенергетики. Однією з можливих альтернатив перехідним холодоагентам третього покоління – гідрофторвуглеводням (HFC) є фторовані ефіри, що активно пропагуються, в основному, японськими дослідниками. Основне завдання пошуку нових фторованих ефірів – відтворити теплофізичні властивості холодоагенту R134a.

Таблиця 3
Порівняння характеристик холодильного циклу для R410A та
азеотропної суміші R1270/161

Мольний склад суміші R1270/161					R-410A
	0,8	0,7	0,6	0,5	
R-1270	0,2	0,3	0,4	0,5	
R-161					
Холодопродуктивність, (кВт)	4,26	4,31	4,34	4,34	5,13
Потужність компресору, (кВт)	0,81	0,83	0,83	0,82	1,08
COP	5,24	5,22	5,24	5,28	4,75
Температура у випарнику (точка роси), (°C)	10,1	10,0	10,1	10,6	10,2
Температура в конденсаторі, (°C)	38,7	38,6	38,6	38,7	39,4
Температура нагнітання, (°C)	67,7	68,2	68,6	68,9	71,4

Позитивним імпульсом до розвитку робіт у цьому напрямку послужили результати дослідження суміші аміаку з диметилефіром (R723), у якому був досягнутий компроміс між розчинністю мастил (40% CH_3OCH_3) і енергетичною ефективністю (60% NH_3). Аналіз опублікованих даних про критичні параметри фторованих ефірів дозволяє зробити висновок про те, що їхня добавка до традиційних природних і синтетичних холодоагентів дозволить знизити високі температури робочих тіл при адіабатичному стисканні в компресорі, а також дозволить збільшити їхні теплоти паротворення. На жаль, фторовані ефіри практично не вивчені з термодинамічної точки зору, що ускладнює оцінку їхніх перспектив для холодильної техніки.

Починаючи з 2011 року, директиви Європейського Союзу щодо використання фторовмісних газів (F-гази), забороняють застосування R134a як холодоагенту для систем кондиціювання повітря в автомобілях. Додаткові обмеження щодо використання фторовмісних газів, у яких GWP більше 150, очікуються вже у найближчому майбутньому і, найбільш ймовірно, що холодоагенти із вмістом фтору будуть заборонені в таких секторах промисловості як кондиціювання повітря, холодильна техніка й теплові насоси. Можливе рішення проблеми заміни найпоширенішого холодоагенту R134a у мобільних системах повітряного кондиціювання було анонсовано фірмами Honeywell і DuPont, що запропонували холодоагент R1234yf (2,3,3,3 – тетрафторпропілен, $\text{CF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ = CH_2). Термодинамічна оцінка показує, що заміна холодоагенту R134a на R1234yf в автомобільній системі кондиціювання повітря холодопродуктивністю близько 6 кВт при заданій об'ємній продуктивності компресора 7,8 м³/г знижує холодопродуктивність на 2%, а холодильний коефіцієнт на 1%. Недоліком R1234yf є його досить висока займистість, що викликає негативну реакцію серед виробників автомобілів. У дисертації дана попередня оцінка фазової поведінки холодоагентів на основі сумішей R134a із фторованими ефірами.

Отримана інформація дозволила звужити коло можливих альтернативних рішень щодо зменшення маси заправлення R134a і рекомендувати для досліджень найбільш перспективні холодоагенти. Для сумішей R134a із фторованими ефірами у пошукових системах відсутні будь-які експериментальні дані, необхідні для відновлення перехресних коефіцієнтів у моделях рівнянь стану. Тому було використано результати раніше розробленого підходу до прогнозування k_{ij} за допомогою штучних нейронних мереж (Артемченко, 2004). У якості вхідної інформації для роботи штучної нейронної мережі задавали значення критичних параметрів і факторів ацентричності компонентів суміші.

Експериментальні дані щодо фазових рівноваг сумішей фторованих ефірів з R134a у відомій літературі відсутні, що ускладнює оцінку адекватності запропонованою моделі. Показано, що для більшості сумішей фторованих ефірів з холодоагентом R134a характерна наявність азеотропії, причому із зростанням різниці критичних температур компонентів зростає ймовірність появи гетероазеотропних станів, коли парова фаза співіснує із двома рідкими фазами. У дисертації наведені детальні результати розрахунку фазових діаграм температура – склад для різних систем. Наприклад, суміш R134a з ефіром $\text{C}_2\text{HF}_5\text{O}$ характеризується явно вираженими азеотропними й близькими до азеотропних станами у всьому інтервалі концентрацій для різних тисків.

Один з можливих варіантів пошуку нового холодоагенту для автомобільних кондиціонерів – використання фторованих ефірів, які мають теплофізичні властивості близькі до холодоагенту R134a. Добавка фторованих ефірів (HFE) до R1234yf дозволяє знизити високі температури робочих тіл при стисканні в компресорі, а також збільшити їхні теплоти паротворення. Для того, щоб звужити коло можливих претендентів, необхідна попередня оцінка термодинамічної й фазової поведінки холодоагенту R1234yf із фторованих ефірів, і, у першу чергу, відбір компонентів, що формують азеотропні суміші (рис. 15, 16).

На основі аналізу глобальних фазових діаграм показано, що більшість сумішей фторованих ефірів з холодоагентом R1234yf утворюють азеотропні стани аналогічно R134a. Важливою перевагою сумішей R1234yf із фторованими ефірами є зменшення температури кипіння у порівнянні із чистими компонентами. Наприклад, мінімальна температура кипіння для суміші R1234yf- $\text{C}_2\text{HF}_5\text{O}$ приблизно на 6K нижче у порівнянні із низькокиплячим компонентом. Збільшення числа атомів вуглецю (C_3 - C_5) призводить до появи гетероазеотропії при малих концентраціях R1234yf. При цьому варто очікувати поліпшення енергетичної ефективності системи у порівнянні із чистим R1234yf і компенсувати більш низький холодильний коефіцієнт у порівнянні з R134a.

Безліч комбінацій R1234yf - HFE викликає складності при розрахунках термодинамічних властивостей і критеріїв ефективності невивчених холодоагентів. Розв'язання цієї проблеми було здійснено шляхом побудови характеристик циклу на основі нейромережових співвідношень "параметри рівнянь стану – характеристики циклу". Кореляції для холодильного коефіцієнта (COP) і відносини тисків конденсатор/випарник як функції критичної температури, критичного тиску та фактора ацентричності - ω (вхід) були побудовані на основі існуючих баз даних холодоагентів.

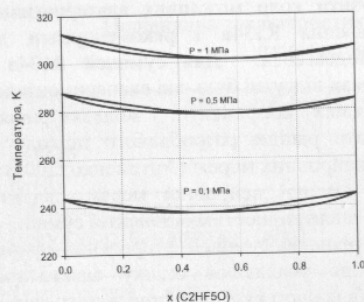


Рис 15. p - T - x , y діаграма бінарної суміші R1234yf - $C_2H_2F_6O$

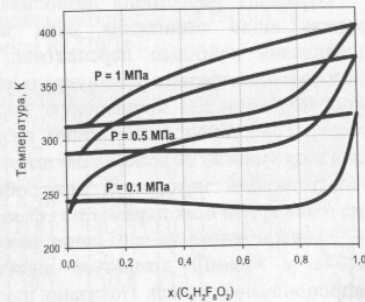


Рис 16. p - T - x , y діаграма бінарної суміші R1234yf - $C_4H_2F_8O_2$

Навчальна вибірка включала 15 компонентів (R134a, R123, R1270, R717, R600a, R290, R245fa, R245ca, R236fa, R227ea, R142b, R125, R113, R22, R32). Пакет REFPROP 8.0 (Lemmon et al., 2007), був використаний для визначення термодинамічних властивостей холодоагентів. Архітектура штучної нейронної мережі (ANN) для прогнозування відношення тисків містила в собі 2 латентних шари з 6 і 1 нейронами, відповідно. ANN для прогнозу COP будується на 3-х шаровій моделі мережі з 2, 6 і 1 нейронами, відповідно. Для процедури навчання застосовано алгоритм зворотного поширення помилки. Для створення й моделювання нейронних мереж був використаний Matlab Neural Network Toolbox. Похибка прогнозу за допомогою ANN для характеристик циклу не перевищує 4%. На рис. 17 і 18 представлені результати прогнозу COP й відносини тисків. Значення COP для циклу на R1234yf, розраховане за допомогою ANN становить 3,75. Для циклу на R134a – 3,95, що на 5 % вище, ніж для циклу на R1234yf. У межах похибки розглянутих моделей даний результат погоджується з іншими розрахунками (Zilio, 2009).

У роботі розроблено програмні модулі, що дозволяють розрахувати термодинамічні властивості досліджених сумішей і енергетичну ефективність циклів холодильних машин і апаратів. Розрахунки інтегральних характеристик термодинамічних властивостей, наприклад, холодильного коефіцієнта виявляються малочутливими щодо виду рівняння стану.

Це можна пояснити компенсацією різних неадекватностей, що властиві простим моделям рівнянь стану. Підтвердження цього факту було здійснено зіставленням прямих розрахунків холодильного коефіцієнта із "точними" багатоконстантними моделями рівнянь стану, які використовуються в якості стандартних довідкових даних. Результати розрахунків показали, що в інтервалі робочих температур 260...300K і відношенні тисків менше 10, точність опису холодильного коефіцієнта рівнянням стану Пенга – Робінсона у порівнянні із довідковими даними не перевищувала 5%.

Обґрунтовано вибір робочих тіл для низькотемпературного циклу Ренкіна на органічних речовинах (ORC), що лежить в основі сучасних технологій викори-

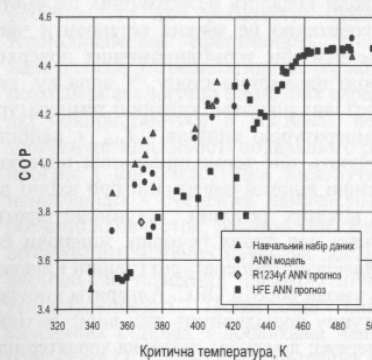


Рис.17. Нейромережевий прогноз COP у залежності від критичної температури

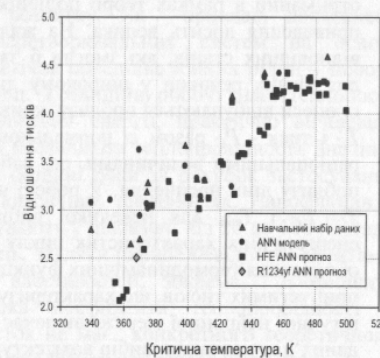


Рис.18. Нейромережевий прогноз відношення тисків конденсатор / випарник у залежності від критичної температури

стання скидної теплоти різних процесів у промисловості й сільському господарстві. Наприклад, при конденсації димових газів, ферментації, утилізації вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння, у когенераційних системах та інш. Для того, щоб використати низькопотенційну теплоту, робочі тіла ORC повинні мати температуру нормального кипіння нижче 350K, практично вертикальну праву прикордонну криву в діаграмі температура - ентропія, велику теплоту випару, високу густину й прийнятні експлуатаційні якості. Крім того, на вибір робочого тіла накладаються різні обмеження, пов'язані з екологічними й технологічними нормами, а також вимогами безпеки. У роботі розроблено загальний підхід пошуку робочих тіл для органічного циклу Ренкіна, функціонування якого відповідає критеріям сталого розвитку.

Моделювання характеристик ORC базується на рівнянні балансу енергії. Вибір робочих тіл ORC проводили для трьох можливих конфігурацій циклів, які відрізняються формою прикордонних кривих (конфігурації А, В и С відповідають аміаку, R123 і циклогексану). Розрахунок енергетичної ефективності циклу вимагає знання термодинамічних властивостей робочої речовини в широкому інтервалі зміни параметрів стану. На жаль, набір речовин, для яких є досить повний обсяг інформації, необхідної для обчислення енергетичної ефективності робочих тіл – обмежений. У дисертації для вирішення цієї проблеми реалізується запропонований підхід, що поєднує наявність раніше накопичених знань про відомі термодинамічні властивості й критерії ефективності систем перетворення енергії із застосуванням методів штучного інтелекту, які є інструментом для одержання нової інформації в умовах невизначеності. Термодинамічна поведінка всіх однокомпонентних речовин у газовій і рідкій фазах має однакову топологічну структуру подібну до кубічних

рівнянь стану. Надійний кількісний опис термодинамічної поверхні може бути отриманий в рамках теорії подібності, коли кількість безрозмірних параметрів приведення досить велика. На жаль, теоретично не можна встановити число відповідних станів, які змогли б забезпечити збіг термодинамічних поверхонь для різних речовин у широкому діапазоні параметрів стану. У випадку, коли процеси відбуваються поблизу кривих фазових рівноваг, критичні температура - T_c і тиск - P_c разом із нормальною температурою кипіння - $T_{кип}$ є найбільш раціональними величинами, що забезпечують збіг термодинамічних поверхонь поблизу лінії насичення. У роботі на основі відомої інформації про вхідні дані T_c , P_c і $T_{кип}$ для невеликої вибірки відомих речовин отримано прогноз енергетичних характеристик циклу Ренкіна для нових речовин, міняючи етап обчислення термодинамічних функцій. Наведено температурні границі і діапазон припустимих тисків, що характеризують умови роботи ORC. Алгоритм побудови штучної нейронної мережі включає наступну послідовність дій: вибір вихідних даних для навчання; вибір архітектури мережі; діалогова підгонка характеристик мережі; експериментальний підбір параметрів навчання (верифікація); прогнозування. Як вхідні величини використані дані T_c , P_c і $T_{кип}$. Для навчання розглядали різні архітектури нейронних мереж, які відрізнялися кількістю нейронів і перехідних функцій на першому й другому шарах. Третій шар мережі завжди містить один нейрон з лінійною активаційною функцією. Обчислення термодинамічних властивостей для розрахунку COP для навчальної вибірки проводили за програмою REFPROP 8.0.

Для конфігурації **A** використали 2 латентних шари. Перший містив два нейрони, другий - один. Як передатні функції використали гіперболічний тангенс - $\tansig$ і лінійну функцію - $purelin$. Навчальна вибірка складалась з даних для робочих тіл R125, R143a, R32 і R1270. Тестування проводили для R152a, CF3I, RE170. Перевірку адекватності проводили для R290 і R134a. Для конфігурації **B** використали 2 латентних шари. Перший містив п'ять нейронів, другий - один. Активційні функції - гіперболічний тангенс - $\tansig$ і лінійна функція - $purelin$. Для навчальної вибірки використали дані для робочих тіл R125, R143a, R152a і RC270. Тестування проводили для RE125, R1270, CF3I і RE170. Перевірку адекватності проводили для R32 і R290. Побудова штучної нейронної мережі для конфігурації **C** збігається з архітектурою мережі для конфігурації **B**. Навчальна вибірка включала наступні робочі тіла: R218, R236fa, RE245mc, C5F12, R600, R601a, n-гексан. Тестування проводили на вибірці речовин: R227ea, R236ea, RE134, R245fa, RE347mcc, R601, а остаточно верифікацію за даними для RC318, R600a і R245ca. Докладні таблиці результатів відтворення характеристик циклу Ренкіна наведені в дисертації. Відхилення "експериментальних" значень коефіцієнтів перетворення від обчислених за допомогою побудованої штучної нейронної мережі перебувають у межах похибки розрахунків за допомогою багатоконстантних рівнянь стану. Помітні відхилення в значеннях відносної похибки (більше 5%) спостерігаються для низьких значень COP , що не має принципового значення при виборі робочих тіл з максимальною енергетичною ефективністю.

У сьомому розділі розглянуті перспективи створення й удосконалення нових робочих тіл для технологій сталого розвитку. Як приклад, досліджена термодинамічна ефективність енергоперетворювальних систем на основі нанофлюїдів і проаналізована термодинамічна поведінка іонних рідин - нового покоління екологічно безпечних середовищ. Традиційні робочі тіла й теплоносії, які використовуються в системах перетворення енергії, практично вичерпали теоретичні можливості подальшого росту коефіцієнта теплопровідності. Значний прогрес у цій області був досягнутий в останні роки за рахунок застосування нанофлюїдів - суспензій наночастинок у класичних теплоносіях. Нанофлюїди - розчини наночастинок, розміри яких перебувають у діапазоні від 20 до 100 Å, стали об'єктом інтенсивних наукових досліджень, завдяки раніше невідомим ефектам і аномальній поведінці фізико-хімічних властивостей, зокрема, коефіцієнта теплопровідності. Незвичайна поведінка коефіцієнта теплопровідності в класичних рідинах з добавками наночастинок не має конкретного теоретичного пояснення і є однією із невирішених проблем фізики конденсованого стану.

Традиційний термодинамічний аналіз ефективності застосування нанофлюїдів у системах перетворення енергії виявляється практично неможливим, оскільки малі концентрації наночастинок не впливають суттєво на термодинамічні властивості робочого тіла й, відповідно, на показники термодинамічної досконалості циклів. З цього погляду, судити про ефективність нанофлюїдів у порівнянні із традиційними робочими тілами можна лише на основі підходів, що використовують методи нерівноважної термодинаміки. У даному розділі дана оцінка граничних можливостей енерготрансформаційних систем, що використовують нанофлюїди, за допомогою методів термодинаміки на кінцевих часах; проаналізовано особливості поведінки нанофлюїдів і фізичні механізми підвищення теплопровідності нанофлюїдів.

Найпростіша термодинамічна оцінка ефективності енерготрансформаційних систем зроблена на основі класичних результатів для прямого (зворотного) циклу Карно, що залежать тільки від температур гарячого (T_h) і холодного (T_c) джерел та не залежать від роду робочого тіла. Для одержання кінцевої роботи в такому циклі потрібний нескінченний час, а потужність виявляється рівною нулю. Передача теплоти від джерела до робочого тіла й навпаки повинна відбуватися оборотним шляхом при прагненні до нуля потоку теплоти за нескінченний час. Для оцінки граничних можливостей теплових машин із джерелами нескінченної ємності при кінцевих часах протікання процесів розглянуто як задача оптимального керування для характеристичних функцій розглянутої системи - ентропії S і внутрішньої енергії E . Зміна функцій стану в часі задається законами термодинаміки

$$\frac{dS}{dt} = \frac{q(T_s(t), T(t))}{T}, \quad \frac{dE}{dt} = q(T_s(t), T(t)) - p(t), \quad (5)$$

де $q(T_s(t), T(t))$ - тепловий потік, $T_s(t), T(t)$ - температури джерела та робочого тіла, відповідно; $p(t)$ - потужність.

Умови циклічності мають вигляд:

$$S(\tau) = S(0) \mapsto \int_0^\tau \frac{q(T_s(t), T(t))}{T} dt = 0, \quad E(\tau) = E(0) \mapsto \int_0^\tau q(T_s(t), T(t)) dt = L \quad (6)$$

де L – робота за відрізок часу τ .

Для зворотних циклів холодильних машин і теплових насосів граничне значення коефіцієнта перетворення (холодильного коефіцієнта - ϵ) для лінійного закону теплопередачі оцінювали за співвідношенням Лінецького - Роднянського – Цирліна (1969).

Для нанофлюїдів, які представляють багатокомпонентну систему, необхідно врахувати не тільки температурні градієнти, але й градієнти концентрацій або інших зовнішніх сил. Для оцінки граничних можливостей систем перетворення енергії, що використовують як робочі тіла нанофлюїди, необхідні знання коефіцієнта теплопровідності. Розглянуто існуючі моделі теплопровідності для систем класична рідина – наночастка. Зроблено припущення, що властивості наноструктурованих матеріалів визначаються конкуренцією поверхневих і об'ємних сил. У тому випадку, коли характеристичні розміри значно збільшуються, властивості наноструктурованої системи прагнуть до об'ємних властивостей. З аналізу розмірностей випливає наступне. Відношення фізичної величини залежить від характерної довжини й об'єму, а також функції безрозмірних змінних Y_j ($j=1, \dots, M$) і безрозмірного параметра, що визначає взаємозв'язок між характерними геометричними розмірами наноструктурованої та класичної рідини. При малих концентраціях відношення властивостей наноструктурованої та звичайної рідини можна записати у вигляді розкладу, де зберігається тільки лінійний член. Наприклад, для коефіцієнта теплопровідності співвідношення має вигляд:

$$\lambda_{nf} / \lambda_f = 1 + \alpha V_n + O(V_n)^2. \quad (7)$$

Показано, що при малих концентраціях наночастинок всі відомі моделі для коефіцієнтів теплопровідності при $V_n \rightarrow 0$ описуються лінійною залежністю й погоджуються із наявними експериментальними даними для наночастинок різної природи. Величина α не є універсальною, залежить від концентрації, розміру й роду наночастинок і визначається за експериментальними даними. Для оцінки коефіцієнта теплопередачі нанофлюїдів у якості наночастинок обрані вуглецеві нанотрубки, об'ємна частка яких у теплоносії не перевищувала 4%. Для оцінки впливу наночастинок на коефіцієнти перетворення енергії в прямих і зворотних циклах у роботі аналізували вплив вуглецевих нанотрубок (розміри від 1 до 100 нм) в області концентрацій зберігаються лінійні співвідношення нерівноважної термодинаміки, а в експериментах зафіксовано 40% підвищення теплопровідності. Як показують результати оцінки граничних можливостей холодильного циклу, що працює на холодоагентах із додаванням наночастинок в інтервалі температур 250...300 К, збільшення коефіцієнта теплопровідності холодоагенту на 40% за рахунок добавок вуглецевих нанотрубок веде до збільшення холодильного коефіцієнта майже на 20%. Ця обставина викликає великий науковий інтерес до пошуку оптимальних композицій наночастинок у холодоагентах IV покоління, що сполучать високу енергетичну ефективність із

низьким потенціалом глобального потепління. У прямих циклах добавка наночастинок із метою збільшення теплопровідності практично не змінює коефіцієнт перетворення. При малих значеннях заданої потужності граничне значення η_{max} прагне до граничного значення для рівноважного циклу Карно. При максимальних значеннях заданої потужності η_{max} прагне до граничного значення для коефіцієнта перетворення моделі Новикова - Курзона - Альборна – $\eta_{max} = 0,293$.

У роботі представлені моделі фазової поведінки сумішей іонних рідин із холодоагентами R134a і R1234yf, які розглядаються як перспективні робочі середовища для абсорбційних холодильних машин. Дані про фазові рівноваги таких систем, які ставляться до IV або V типів фазової поведінки за класифікацією ван Конингенбурга - Скотта описані однорідною моделлю Соава - Редліха - Квонга, що адекватно передає властивості у межах границь фазових переходів. На рис. 19, 20 наведені результати моделювання поведінки ізотерм для сумішей з іонними рідинами на основі імідазола: $C_8H_{11}N_3F_6S_2O_4([EMIm][Tf2N])$, де вдалося істотно знизити в'язкість за рахунок зсуву критичної точки, і $C_{10}H_{19}N_2BF_4([HMIm][BF4])$ з конкуруючими холодоагентами R134a й R1234yf. На рис 19, 20 зазначена тільки крива кипіння, оскільки парова фаза практично збігається з осями координат.

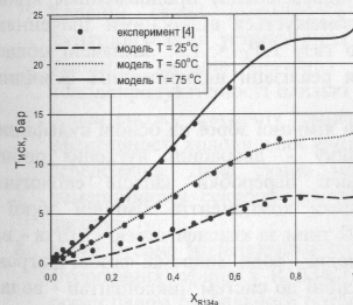


Рис. 19. P — x,y діаграма бінарної суміші R134a — $[EMIm][Tf2N]$ $k_{12} = 0,1216$ (0,0799) (0,0857); $l_{12} = 0,0874$ (0,0266) (0,0250) для температур 25 °C, 50 °C і 75 °C, відповідно

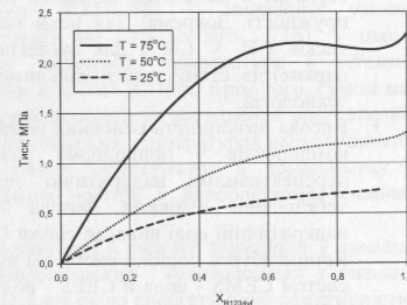


Рис. 20. P — x,y діаграма бінарної суміші R1234yf — $[HMIm][BF4]$ $k_{12} = 0,1526$ (0,0815) (0,0300); $l_{12} = 0,0801$ (-0,025) (-0,080) для температур 25 °C, 50 °C і 75 °C, відповідно

Дуже низькі значення тиску насичення іонних рідин фактично виключають забруднення повітря й сприяють підвищенню ефективності абсорбційних процесів у холодильній техніці. Зазначені властивості дозволили віднести такі системи до розряду екологічно безпечних, т.зв. "зелених" розчинників. Для того, щоб провести оцінку сепарації азеотропних сумішей, необхідно мати інформацію про фазові рівноваги в потрібних сумішах іонна рідина та азеотропна суміш холодоагентів. У роботі на основі техніки глобальних фазових діаграм показано, що добавка іонної рідини до бінарних азеотропних сумішей холодоагентів

приводить до руйнування азеотропії, що дозволяє використати традиційні методи дистиляції для поділу суміші.

ВИСНОВКИ

У дисертації на основі комплексних експериментальних і теоретичних досліджень вирішена важлива науково-технічна проблема - термодинамічне обґрунтування вибору нових робочих середовищ для екологічно безпечних технологій. Результати проведених досліджень дозволили сформулювати основні висновки.

1. Особливості термодинамічної поверхні поліаморфних флюїдних систем з декількома критичними точками для двомащабного потенціалу міжмолекулярної взаємодії в модифікованій моделі ван дер Ваальсу виявляють наявність двох метастабільних критичних точок. Екстраполяція експериментально обґрунтованих даних щодо особливих ліній на термодинамічній поверхні (екстремумів ізобарній теплоємності й ізотермічній стискальності) в область метастабільних станів дає наступну оцінку параметрів другої ($T_{C2} = 203 \pm 5\text{K}$, $P_{C2} = 0 \dots 25\text{МПа}$) і третьої ($T_{C3} \approx 320\text{K}$, $P_{C3} \approx 2000\text{МПа}$) критичної точки води.
2. Лінія Вайдома, що відображає екстремальну реакцію функцій відгуку на термічні й механічні збурення, не є універсальним продовженням кривої пружності. Зокрема, для води вона обмежується відносними значеннями тисків $P/P_C < 1,4$, а для вуглекислого газу $P/P_C < 1,8$. Зазначені області параметрів стану є оптимальними для реалізації надкритичних флюїдних технологій.
3. Висока розчинність основних імітаторів хімічної зброї на основі сульфідних компонентів у природному розчиннику - двооксиді вуглецю робить перспективними надкритичні технології переробки запасів екологічно небезпечних хімікатів. Фазова поведінка компонентів хімічної зброї у надкритичній воді виявляє тільки II й III типи за класифікацією Скотта - ван Конингенбурга подібно системам вуглеводні - вода. Зокрема, фазові діаграми систем CEMS - вода й CEES - вода подібні до систем циклопентан - вода й 1,3,5 триметилбензол - вода (III-й тип), у той час як система EPS - вода демонструє фазову поведінку II типу, що спостерігається в розчині нафталін - вода.
4. Суміш R717/170 володіє рядом переваг перед холодоагентами, що звичайно використовуються у промисловості. У випадку чистого аміаку, що має високу точку нормального кипіння (T_B) та низьку температуру випару, веде до роботи компресора при тисках нижче атмосферного. Це може викликати потрапляння у систему повітря й, як наслідок, спровокувати високу температуру нагнітання. Суміш R170 і R717 усуває ці недоліки за рахунок істотного зниження T_B , дозволяючи знизити температуру нагнітання. Це спричиняє не тільки термодинамічні, але й економічні переваги, тому що замість двоступінчастого використовується одноступінчастий стиск. Дана суміш може знайти широке застосування у харчовій промисловості, наприклад, у процесах швидкої заморозки.

5. Для суміші R717/170 виявлено, що холодильний коефіцієнт є приблизно однаковим в усьому діапазоні азеотропних складів, хоча й трохи нижче у порівнянні із чистим аміаком. При цьому об'ємна холодопродуктивність (VRE) володіє синергетичною поведінкою і дає значно більші значення VRE у порівнянні із чистими компонентами. Температура холодоагенту на виході з компресора значно нижче, ніж для чистого R717, що є кращим з погляду надійності системи. Зазначені фактори призводять до інтенсифікації теплообміну, особливо у випарнику, і підвищенню ефективності циклу.
6. Суміш R600a/161 має переваги перед традиційним робочим тілом теплових насосів - холодоагентом R502. Вуглеводні, що містять фтор, зокрема фторетан, не містять хлору й мають низький потенціал глобального потепління. Фторетан у чистому виді не застосовується на практиці через горючість, але загальний очікуваний ефект від його використання робить цю суміш перспективною заміною R502 (R22/115). R161 має відносно високе значення температури критичної точки й тому його використання як холодоагенту є більш ефективним через більшу сховану теплоту випарування. З термодинамічної точки зору, ефективність циклу виглядає привабливою для теплових насосів, хоча питання пожежонебезпечності й токсичності залишаються ще невирішеними й вимагають додаткових досліджень.
7. Кращий склад азеотропної суміші R1270/161 у звичайних умовах функціонування устаткування становить від 20% до 50% R161. У цьому діапазоні складів значення тиску насичення, температури й об'ємної холодопродуктивності близькі до властивостей R410A. Крім того, суміш має більш високу критичну температуру й демонструє збільшення енергетичної ефективності холодильної машини при високих температурах навколишнього середовища. Дана суміш може знайти застосування в домашньому й комерційному секторах кондиціонування повітря й використання теплових насосів.
8. Комп'ютерне моделювання термодинамічної й фазової поведінки у сумішах фторованих ефірів з R1234yf – перспективних холодоагентах з низьким потенціалом глобального потепління й високою енергетичною ефективністю, підтвердило можливі азеотропні стани у більшості розглянутих сумішей. Вперше побудовано фазові діаграми сумішей нового холодоагенту R1234yf із фторованими ефірами в інтервалі тисків і температур, важливих для автомобільних систем кондиціонування повітря.
9. Штучні нейронні мережі є перспективним обчислювальним інструментом прогнозування енергетичної ефективності та пошуку нових робочих тіл для технологій перетворення низькотемпературних джерел теплоти в роботу на основі циклу Ренкіна, де відсутня інформація про термодинамічні властивості речовин. На основі обмежених даних про критичні параметри та температуру нормального кипіння речовин для різних конфігурацій циклів отримані значення коефіцієнтів перетворення, міняючи етап обчислення термодинамічних функцій. Отримані нейромережеві кореляції між інформаційними характеристиками робочих тіл та критеріями ефективності

циклу Ренкіна є термодинамічною основою цілеспрямованого пошуку ORC технологій.

10. Добавка іонної рідини до азеотропних сумішей холодоагентів приводить до руйнування азеотропії, що становить інтерес для розробки технологій сепарації сумішей холодоагентів, які містять озоноруйнуючі компоненти із високими потенціалами глобального потепління. Спрямований пошук функціональних груп, що визначають зсув гіпотетичної критичної точки іонних рідин, є ефективним способом управління теплофізичними властивостями й фазовими рівновагами нових робочих середовищ, для яких відсутня апріорна експериментальна інформація.
11. Наноплюїди є багатофазними структурами, фізико-хімічні властивості яких виявляють раніше невідомі ефекти, наприклад, аномальне підвищення коефіцієнта теплопровідності. Диспергування наночастинок із малим термічним опором у традиційних холодоагентах дозволяє створити новий клас робочих тіл і теплоносіїв, що відрізняється від відомих, поліпшеними показниками теплопередачі. У рамках лінійної моделі для властивостей наноплюїдів показано, що в циклах холодильних машин збільшення на 40% коефіцієнта теплопровідності холодоагенту за рахунок добавок вуглецевих нанотрубок веде до підвищення холодильного коефіцієнта на 20%.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Артеменко С. Исследование термодинамической эффективности азеотропных смесей хладагентов с низкими значениями потенциала глобального потепления / Артеменко С., Железняк В. и др. // Технические газы. - 2010. - №1. - С.61-68. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів і формулювання висновків).
2. Артеменко С. Фазовое поведение органических загрязнителей в сверхкритической воде / Артеменко С., Кригсман П., Мазур В. // Сверхкритические флюиды. - 2010. - №2. С. 4 –20 (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
3. Артеменко С. Нейросетевое прогнозирование показателей эффективности циклов термотрансформаторов / Артеменко С., Никитин Д. // Проблемы техники. - 2010. - Т.2. с. 53 – 62. (Внесок здобувача: ідея та концепція роботи, аналіз результатів).
4. Артеменко С. Управление фазовыми равновесиями в бинарных смесях хладагентов / Артеменко С., Никитин Д. // Холодильная техника і технологія. - 2010. - Т.124, №2. – с. 15 – 20. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
5. Artemenko S. Multiple critical points and liquid-liquid equilibria from the van der Waals like equation of state / Artemenko S., Lozovsky T., Mazur V. // Journal of Physics: Condensed Matters. - 2008. - Т.24, №20. - С.1-8. (Внесок здобувача:

ідея та концепція роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).

6. Metastable systems under pressure / Artemenko S., Lozovsky T., Mazur V. Critical lines in binary mixtures of components with multiple critical points. - Dordrecht: Springer Netherlands, 2010. - С.217-232. (Внесок здобувача: ідея та концепція роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання фазових рівноваг, аналіз результатів).
7. Artemenko S. Azeotropy in the natural and synthetic refrigerant mixtures / Artemenko S., Mazur V. // International Journal of Refrigeration. - 2007. - Т.30, №5. - С.831-839. (Внесок здобувача: розробка бази даних, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, формулювання висновків).
8. Soft Matter under Exogenic Impacts / Artemenko S., Mazur V. Global phase behavior of supercritical water-environmentally significant organic chemicals mixtures. - Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. - С.269 – 286. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, оформлення).
9. Artemenko S. Sustainable refrigerant selection in binary blends of the r1234yf – hydrofluoroethers / Artemenko S., Nikitin D. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. - 2010. – т. 40, №2/7 – С. 42 – 47. (Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, аналіз результатів).
10. Артеменко С. Нечеткая термодинамическая оптимизация / Артеменко С., Иванова Е., Мазур В. // Промислова теплоенергетика. - 2003. - Т.25, №4. - С.460-461. (Внесок здобувача: ідея роботи та розробка алгоритму нечіткої оптимізації).
11. Артеменко С. Термодинамическое поведение экологически опасных веществ в сверхкритических природных флюидах / Артеменко С., Кригсман П., Мазур В. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2009. - Т.42, №6/5. – С.34–40. (Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
12. Артеменко С. Выбор рабочих тел в энерготрансформационных системах на основе нечеткого многокритериального анализа / Артеменко С., Мазур В. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. - 2009. - Т.40, №4/11. - С.41-47. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
13. Артеменко С. Выбор рабочих тел для низкотемпературных циклов Ренкина на органических веществах. II. Фторированные эфиры / Артеменко С., Никитин Д. // Холодильная техника і технологія. - 2010. - Т.123, №1 – С. 6 – 10. (Внесок здобувача: ідея роботи, аналіз результатів).
14. Артеменко С. Выбор рабочих тел для низкотемпературных циклов Ренкина на органических веществах. I. Нейросетевой прогноз энергетической эффективности / Артеменко С., Никитин Д., Хаддад С., Мазур В. //

- Холодильна техніка і технологія. - 2009. - Т.120, №4. - С.49-55. (Внесок здобувача: комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
15. Артеменко С. Моделирование фазового поведения смесей ионных жидкостей с природными и синтетическими хладагентами / Артеменко С., Никитин Д. // Холодильна техніка і технологія. - 2009. - Т.122, №6. - С. 47 – 54, (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, аналіз результатів).
 16. Артеменко С. Термодинамическая эффективность парокомпрессионных циклов, работающих на бинарной смеси R717 (NH₃) – RC318(C4F8) / Артеменко С., Чепурненко В., Корба В., Хмельнюк М. // Холодильна техніка і технологія. - 2008. - Т.111, №1. - С.15 – 22. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
 17. Артеменко С. Фазовые равновесия в смеси аммиак - изобутан / Артеменко С., Шевченко В., Чепурненко В., Корба В., Хмельнюк М. // Холодильна техніка і технологія. - 2007. - Т.109, №5. - С.52 – 58. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
 18. Артеменко С. Фазовые равновесия в смесях аммиака с природными и синтетическими хладагентами / Артеменко С. // Холодильна техніка і технологія. - 2008. - Т.115, №5. - С.5 - 10.
 19. Артеменко С. Азеотропия в смесях R1234yf с фторированными эфирами / Артеменко С. // Холодильна техніка і технологія. - 2009. - Т.119, №3. - С.41-43.
 20. Артеменко С. Моделирование фазового поведения смесей R134a с фторированными эфирами / Артеменко С. // Холодильна техніка і технологія. - 2009. - Т.118, №2. - С.20 - 26.
 21. Мазур В. Многокритериальный анализ устойчивого развития энергопреобразующих систем / Мазур В., Бодарев Д., Артеменко С. // Моделирование и информатизация социально-экономического развития Украины. - 2006. - №7. - С.144-156. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
 22. Никитин Д. Термодинамическая оптимизация энерготрансформационных систем, использующих наножидкости в качестве рабочих сред / Никитин Д., Артеменко С. // Восточно-европейский журнал передовых технологий. - 2009. - Т.5/6, №41. - С.47-51. (Внесок здобувача: ідея роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
 23. Хмельнюк М. Смесь аммиак/октафторциклобутан (R717/RC318) – новое рабочее тело холодильных машин / Хмельнюк М., Чепурненко В., Артеменко С. // Холодильна техніка і технологія. - 2008. - Т.113, №3. - С.39 – 43. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
 24. Чепурненко В. Исследование смеси аммиака с октафторциклобутаном как рабочего тела холодильных машин / Чепурненко В., Артеменко С., Хмельнюк

- М. // Наукові праці Одеської державної академії харчових технологій. - 2008. - №32. - С.321-325. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання).
25. Шве́ц В. Электронные структура и свойства. Электропроводность металлического водорода и динамика протонной системы / Шве́ц В., Артеменко С., Буханенко А. // Металлофизика и новейшие технологии. - 2007. - Т.29, №8. - С.989-997. (Внесок здобувача: розрахунки електронної структури).
 26. IIR/IIF Conference Compressors / Artemenko S., Bodarev D., Khmelnjuk M., Fuzzy thermoeconomic analysis in refrigerant selection. - Papiernicka, Slovakia, 2006. - (Внесок здобувача: формулювання функцій належності, комп'ютерне моделювання, аналіз адекватності алгоритму).
 27. 8th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids / Artemenko S., Chepurnenko V., Khmelnjuk M. The global phase behaviour and cycle performance of the ammonia – industrial refrigerant blends. - Copenhagen, Denmark, 2008. - С.1142-1150. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання).
 28. Сборник научных трудов конференции "Современные проблемы холодильной техники и технологии" / Artemenko S., Cox N., Semenjuk Y., Zhelezny V. Thermodynamics and phase behaviour R717-R170 blend. - Одесса, Украина: ОГХ, 2007. - С.19-20. (Внесок здобувача: розрахунок фазової поведінки суміші хладагентів).
 29. Heat Transfer, Volume 3 / Artemenko S., Mazur V. Thermodynamic and Phase Behavior of Supercritical Water: Environmentally Significant Organic Chemical Mixtures. - Anaheim, CA, USA: ASME, 2004. - С.259-270. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі розпізнання азеотропії, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів і формулювання висновків).
 30. Proceedings of 16th Symposium on thermophysical properties / Artemenko S., Mazur V. Pareto-Optimum Parameter Estimation in Thermodynamic Correlations. - Boulder, CO, USA, 2006. - (Внесок здобувача: ідея та концепція роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання фазових рівноваг, аналіз результатів).
 31. Proceedings of 16th Symposium on thermophysical properties / Artemenko S., Mazur V. Thermodynamic and Phase Behavior of Supercritical Water - Organic Pollutant Mixtures. - Boulder, CO, USA, 2006. - (Внесок здобувача: ідея та концепція роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання фазових рівноваг, аналіз результатів).
 32. 1st IIR International Cold Chain and Sustainability Conference / Artemenko S., Nikitin D., Haddad S., Mazur V. Sustainable refrigerant selection in binary blends of the R1234yf – hydrofluoroethers. - Cambridge, UK, 2010. - С.8. (Внесок здобувача: формулювання інтегрального коефіцієнту сталого розвитку, побудова математичної моделі, аналіз результатів).

33. 4th European Congress on Economics and Management of Energy in Industry / Artemenko S., Shkurupska I., Krasnovsky I. Fuzzy Thermoeconomic Approach To Refrigerant Selection In Vapor Compression Cycles. - Porto, Portugal, 2007. - С.8. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
34. 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants: / Artemenko S., Zhelezny V. et al. Phase Equilibria in Low GWP Azeotropic Refrigerant Blends. - Boulder, CO, USA, 2009. - С.51-59. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі розпізнання азеотропії, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів і формулювання висновків).
35. 26th European Meeting on Supercritical Fluids. New Perspectives in Supercritical Fluids. Materials Nanoscience and Processing / Imre A., Artemenko S. et al. The effect of inorganic materials on the behaviour of supercritical cooling water in generation IV. Nuclear power plants. - Graz, Austria, 2010. - С.6. (Внесок здобувача: побудова математичної моделі, побудова лінії Вайдома, аналіз результатів).
36. Abstracts of 3rd International Conference Physics of liquid matters: Modern problems (PLMMP-2005) / Mazur V., Artemenko S. Azeotropy Phenomena in Confined Binary Fluid Mixtures. - Київ, Україна, 2005. - (Внесок здобувача: ідея та концепція роботи, побудова математичної моделі, комп'ютерне моделювання фазових рівноваг, аналіз результатів).
37. Abstracts of 4th International Conference Physics of liquid matters: Modern problems (PLMMP-2008) / Shvets V., Vlasenko O., Artemenko S. The equation of state of liquid metallic hydrogen. - Київ, Україна, 2008. - (Внесок здобувача: комп'ютерне моделювання електронної структури).
38. Abstracts of 5th International Conference Physics of liquid matters: Modern problems (PLMMP-2010) / Artemenko S., Lozovsky T. Critical lines in binary polyamorphic fluids. - Київ, Україна, 2010. - (Внесок здобувача: ідея та концепція роботи, комп'ютерне моделювання).
39. Abstracts of 5th International Conference Physics of liquid matters: Modern problems (PLMMP-2010) / Artemenko S., Nikitin D., Mazur V. Azeotropy breaking in mixtures with ionic fluids. - Київ, Україна, 2010. - (Внесок здобувача: комп'ютерне моделювання).
40. Abstracts of 5th International Conference Physics of liquid matters: Modern problems (PLMMP-2010) / Imre A., Artemenko S. et al. The effect of some inorganic materials on the thermohydraulic behavior of supercritical cooling water in generation IV nuclear power plants. - Київ, Україна, 2010. - (Внесок здобувача: комп'ютерне моделювання зсуву критичної точки води).
41. Voitovitch D. Computational Simulation of Transport processes in Constructal Media / Voitovitch D., Artemenko S., Mazur V. // Progress in Computational Heat and Mass Transfer. - 2005. - Т.1, С.392 – 398. (Внесок здобувача: побудова структури конструктивних середовищ, комп'ютерне моделювання, аналіз

- прикладних результатів для розповсюдження теплоти в мережних структурах).
42. 3rd European Congress on Economics and Management of Energy in Industry / Zhelezny V., Khlieva O., Artemenko S. Assessment of total equivalent greenhouse gases emission in the industry. - Estoril-Lisbon, Portugal, 2004. - 8 p. (Внесок здобувача: комп'ютерне моделювання та аналіз адекватності алгоритму).
 43. Материалы XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ / Артеменко С., Хмельнюк М., Мазур В. Азеотропия в смесях природных и искусственных хладагентов. - Санкт-Петербург, Россия, 2005. - С.134-135. (Внесок здобувача: ідея та концепція роботи, комп'ютерне моделювання азеотропії).
 44. Сборник научных трудов конференции "Современные проблемы холодильной техники и технологии" / Артеменко С., Корба Е., Чепурненко В., Шевченко В., Хмельнюк М. Фазовые равновесия и азеотропные состояния в смесях с НФС и НС хладагентах. - Одесса, Украина: ОГАХ, 2007. - С.26-27. (Внесок здобувача: побудова моделі азеотропії, комп'ютерне моделювання, аналіз результатів).
 45. Труды 4-го международного семинара «Информационные системы и технологии» / Артеменко С. Самосогласованное описание гетерогенных термодинамических свойств трехпараметрическими уравнениями состояния на основе метода локального отображения. - Одесса, Украина, 2006. - С.19-24.

АНОТАЦІЯ

Артеменко С.В. Термодинамічне обґрунтування вибору нових робочих середовищ для екологічно безпечних технологій. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за фахом 05.14.06 - "Технічна теплофізика й промислова теплотехніка". - Одеська державна академія холоду. Одеса. 2010.

Дисертаційна робота присвячена комплексному експериментальному й теоретичному рішенню важливої науково-технічної проблеми – термодинамічному обґрунтуванню вибору нових робочих середовищ для екологічно безпечних технологій. У роботі відображені результати вирішення ряду актуальних завдань технічної теплофізики й промислової теплотехніки, спрямованих на підвищення ефективності систем перетворення енергії за рахунок аномальних фізико-хімічних властивостей розчинів наночасток у класичних рідинах, пошук четвертої генерації холодоагентів з низьким потенціалом глобального потепління (іонні рідини, фторовані ефіри та ін.), утилізацію низькопотенційних джерел енергії, створення надкритичних водних ядерних реакторів і надкритичних флюїдних технологій знищення хімічної зброї. Показано, що особливості термодинамічної поверхні поліаморфних флюїдних систем з декількома критичними точками для двохмасштабного потенціалу міжмолекулярної взаємодії в модифікованій моделі ван дер Ваальсу виявляють

наявність двох метастабільних критичних точок. На основі розрахунків лінії Вайдома встановлено, що остання не є універсальним продовженням кривої пружності. Показано, що фазова поведінка компонентів хімічної зброї у надкритичній воді виявляє тільки II й III типи за класифікацією Скотта - ван Кониненбурга подібно системам вуглеводні - вода. Представлено результати експериментальних вимірів P - T -х властивостей азеотропних сумішей з $GWP < 150$ і точками нормального кипіння компонентів у діапазоні температур від -40 °C до -80 °C: R1270/161, R170/717 і R600a/161. Сформульовано критерії сталого розвитку для технологій перетворення низькотемпературних джерел теплоти в роботу на основі циклу Ренкіна, що використовує органічні робочі тіла. Показано, що добавка іонної рідини до азеотропних сумішей холодоагентів приводить до руйнування азеотропії. У рамках лінійної моделі для властивостей нанофлюїдів показано, що в циклах холодильних машин збільшення на 40% коефіцієнта теплопровідності холодоагенту за рахунок добавок вуглецевих нанотрубок веде до підвищення холодильного коефіцієнту на 20%.

Ключові слова: робочі середовища, енергетична ефективність, екологічна безпека, рівняння стану, термодинамічні властивості, фазові рівноваги.

АННОТАЦИЯ

Артеменко С.В. Термодинамическое обоснование выбора новых рабочих сред для экологически безопасных технологий. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.14.06 – «Техническая теплофизика и промышленная теплотехника». - Одесская государственная академия холода. Одесса. 2010.

Диссертационная работа посвящена комплексному экспериментальному и теоретическому решению важной научно-технической проблемы – термодинамическому обоснованию выбора новых рабочих сред для экологически безопасных технологий. В работе отображены результаты решения ряда актуальных задач технической теплофизики и промышленной теплотехники, направленные на повышение эффективности систем преобразования энергии за счет аномальных физико-химических свойств растворов наночастиц в классических жидкостях, поиск четвертой генерации хладагентов с низким потенциалом глобального потепления (ионные жидкости, фторированные эфиры и др.), утилизацию низкопотенциальных источников энергии, создание сверхкритических водных ядерных реакторов и сверхкритических флюидных технологий уничтожения химического оружия. Показано, что особенности термодинамической поверхности полиаморфных флюидных систем с несколькими критическими точками для двухмасштабного потенциала межмолекулярного взаимодействия в модифицированной модели ван дер Ваальса обнаруживают наличие двух метастабильных критических точек. На основе расчетов линии Вайдома установлено, что последняя не является универсальным продолжением кривой упругости. Показано, что фазовое поведение компонентов химического оружия в сверхкритической воде обнаруживает только II и III типы по классификации Скотта – ван Кониненбурга подобно системам углеводороды – вода. Представлены результаты

экспериментальных измерений P - T -х свойств азеотропных смесей с $GWP < 150$ и точками нормального кипения компонентов в диапазоне температур от -40 °C до -80 °C: R1270/161, R170/717 и R600a/161. Для поиска новых рабочих тел, для которых отсутствует информация о термодинамическом поведении, предложен нейросетевой подход к прогнозированию энергетической эффективности циклов Ренкина. Приведены результаты компьютерного моделирования термодинамического и фазового поведения в смесях фторированных эфиров с R1234yf — перспективных хладагентах с низким потенциалом глобального потепления и высокой энергетической эффективностью, подтвердившие возможные азеотропные состояния в большинстве рассматриваемых смесей. Показано, что добавка ионной жидкости к азеотропным смесям хладагентов приводит к разрушению азеотропии, что представляет интерес для разработки технологий сепарации смесей хладагентов, содержащих озоноразрушающие компоненты и вещества с высокими потенциалами глобального потепления. Показано, что в циклах холодильных машин увеличение на 40% коэффициента теплопроводности хладагента за счет добавок углеродных нанотрубок ведет к повышению холодильного коэффициента на 20%. Разработанные подходы сокращают объемы и сроки дорогостоящих экспериментальных исследований по выбору рабочих сред, для которых отсутствует информация о термодинамическом в широком диапазоне параметров состояния.

Ключевые слова: рабочие среды, энергетическая эффективность, экологическая безопасность, уравнение состояния, термодинамические свойства, фазовые равновесия.

THE SUMMARY

Artemenko S.V. Thermodynamic rationale of novel working media selection for environmentally friendly technologies. – Manuscript.

Thesis for a doctor of science (engineering) degree by specialty 05.14.06 – “Technical Thermophysics and Industrial Heat Engineering”. – Odessa State Academy of Refrigeration. Odessa. 2010.

The dissertation is devoted to the integrated theoretical and experimental solution of important scientific and engineering problem – thermodynamic rationale of novel working media selection for environmentally friendly technologies. This work contains the results of solution for some actual problems of technical thermophysics and industrial heat engineering in the area efficiency increasing for energy transforming systems. The modified van der Waals equation of state displays a complex phase behavior including three critical points and identifies four fluid phases (gas, low density liquid, high density liquid, and very high density liquid). It was shown that an improvement of repulsive part doesn't change a topological picture of phase behavior of water in the wide range of thermodynamic variables. The new parameter set for second and third critical points has been recognized by the thorough analysis of experimental data for the loci of thermodynamic response functions extrema. The main types of phase behavior both main organic pollutants and chemical warfare imitators in supercritical natural fluids H_2O and CO_2 were studied. Three azeotropic mixtures R1270/161 (propene/fluoroethane), R170/717 (ethane/ammonia), and R600a/161

(isobutane/fluoroethane) have been selected, all formed from natural refrigerants or synthetic chemicals with a global warming potential GWP < 150. A number of P - T - x measurements were conducted for mixtures of interest over a variety of thermodynamic variables. These new blends offer notable advantages over existing refrigerants, in particular: zero ODP and low GWP, below 150, and mainly "naturally" occurring fluids; improved thermodynamic properties (such as critical temperature and minimal temperature glide) over similar existing refrigerants; good solubility with oils; low toxicity, and reduced flammability; known and understood chemical and material compatibility. A general approach to the working fluid selection for organic Rankine cycle that meets a sustainable development criterion has been proposed. The various configurations of the Rankine cycle based on the organic working fluids were considered. The azeotropy breaking in binary refrigerant mixtures with ionic liquid adding has been predicted. The irreversible inverse Carnot cycle with nanofluid which operates between heat (cold) sources of constant temperature has been considered to analyze the limiting opportunities of energy transforming systems. The impact of the carbon nanotubes in concentration range that experimentally corresponds to increasing of thermal conductivity is analyzed. It was shown that for refrigerant with carbon nanotube adding 40% thermal conduction increasing leads to 20% increasing of non-equilibrium COP.

Keywords: working media, energy efficiency, ecological safety, equation of state, thermodynamic properties, phase equilibria.