

На правах рукописи

Потапов Дмитрий Александрович

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ
ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

05.13.01 – системный анализ, управление и обработка информации
(промышленность, наука и научное обслуживание)

05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Автор:



Москва 2012

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Информатика и процессы управления» НИЯУ МИФИ
Модяев Алексей Дмитриевич

Официальные оппоненты: Соболев Андрей Игоревич
доктор технических наук, профессор, заместитель генерального директора ФГУП «РосРАО»
Гуляев Анатолий Викторович
кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель декана факультета ВМК МГУ им. М.В. Ломоносова по информационным технологиям

Ведущая организация: Государственное унитарное предприятие МосНПО «Радон»

Защита состоится «14» марта 2013г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.130.09 при Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, дом 31. Тел. для справок: +7 (499) 323-91-67.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, дом 31, диссертационные советы НИЯУ МИФИ, тел.: +7 (499) 323-95-26.

Автореферат разослан « » февраля 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



Леонов А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. При реализации ряда технологий получения редких и радиоактивных элементов (экстракция, ионный обмен, подземное выщелачивание) одним из основных факторов управления извлечением и разделением элементов является изменение состава водных растворов. Для формирования и оптимизации управляющего воздействия необходимы сведения о термодинамических свойствах бинарных и многокомпонентных растворов электролитов (активности компонентов, плотности растворов и др.). Для нахождения этих свойств требуется проведение исследований моделей электролитов и создание программного комплекса для моделирования растворов.

При моделировании растворов следует учитывать множество различных процессов, таких, как сольватация, ассоциация, электростатические взаимодействия и др. Однако, чем больше таких факторов принимается во внимание, тем больше параметров содержат уравнения моделей. Увеличение размерности приводит к многоэкстремальности целевой функции при идентификации параметров с использованием экспериментальных зависимостей, что влечет за собой сложность проверки адекватности таких моделей. С другой стороны, недостаточный учет уравнениями модели различных явлений, происходящих в растворе, в лучшем случае позволяет получить лишь качественное представление о величинах его внутренних характеристик (таких, как числа гидратации и ассоциации). В связи с этим в настоящее время предложено большое число моделей растворов с разным числом параметров. Крупный вклад в их разработку внесли Дебай, Робинсон, Питцер, Скотчдод. Часто параметры этих моделей не обладают физическим смыслом, тем не менее, уравнения, в которых они фигурируют, достаточно точно описывают определенные классы систем. В связи с отсутствием единой универсальной модели растворов многими группами ученых предпринимаются попытки разработать собственные модели, позволяющие описывать растворы более точно, чем с помощью существующих моделей. Однако разработка новых моделей осложняется отсутствием компьютерных программ для моделирования с возможностью использования в них собственных уравнений. Авторские системы для моделирования растворов были разработаны Эллиоттом и Лирой, Сандлерсом, Кайлом, Коретским, тем не менее, ни одна из них не поддерживает возможность добавления новых моделей. В связи с этим положенная в основу диссертационной работы задача разработки такой системы и проверки с ее помощью новой модели растворов, развиваемой в НИЯУ МИФИ в рамках проекта Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на основе нанокластерных представлений, на адекватность является актуальной.

Цели и задачи исследования. Целью исследования является разработка новых принципов и методов построения и проверки адекватности математических моделей растворов, создание автоматизированного программного комплекса для идентификации свойств растворов электролитов и проверки кластерной модели растворов на адекватность.

В ходе исследования решались следующие задачи:

1. Анализ и выбор методов решения задачи автоматизации моделирования растворов электролитов.

2. Определение набора математических методов и разработка на их основе алгоритмов глобальной оптимизации для идентификации оценок параметров моделей растворов.

3. Разработка алгоритма минимизации смещений оценок параметров математических моделей в случае нелинейности оптимизируемой функции.

4. Разработка методов проверки оценок параметров моделей растворов на физическую интерпретируемость.

5. Разработка программного комплекса для автоматизированной идентификации свойств растворов электролитов.

6. Проверка адекватности кластерных моделей, используемых при описании основных термодинамических характеристик растворов.

Объектом исследования являются процедуры идентификации параметров моделей растворов, методы проверки адекватности математических моделей и средства автоматизированной идентификации свойств растворов электролитов.

Предметом исследования являются уравнения кластерной модели растворов, экспериментальные концентрационные зависимости основных термодинамических характеристик электролитов и архитектура систем для компьютерного моделирования растворов.

Методы исследования. При исследовании моделей растворов применяются методы математической оптимизации, статистические методы и кластерный анализ.

Научная новизна работы заключается в том, что в результате проведенных исследований:

1. Разработана оригинальная архитектура системы моделирования свойств растворов электролитов, реализующая возможность добавления и использования уравнений новых моделей.

2. На основе мултистарта и методов локальной оптимизации разработан комплексный алгоритм глобальной оптимизации с предусмотренной возможностью распределения вычислений. Разработана модификация метода мултистарта, в которой введение запрещенных областей позволяет существенно сократить количество начальных точек поиска.

3. Разработан и исследован алгоритм минимизации смещений оценок параметров математических моделей в случае нелинейности целевой функции, позволяющий уменьшить систематическую ошибку в описании проверочных зависимостей.

4. Разработаны методы проверки оценок параметров моделей растворов на физическую интерпретируемость.

Практическая значимость определяется тем, что:

1. Разработан программный комплекс для автоматизированной идентификации свойств растворов электролитов.

2. Созданы программные средства, реализующие разработанные алгоритмы модифицированного мультистарта и минимизации смещений оценок параметров математических моделей.

3. Подтверждена адекватность кластерной модели растворов при описании более 150 электролитов различных типов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Кластерная модель растворов электролитов.

2. Алгоритм глобальной оптимизации для моделирования растворов.

3. Алгоритм минимизации смещений оценок параметров математических моделей в случае нелинейности оптимизируемой функции.

4. Физическая интерпретация параметров при моделировании термодинамических свойств растворов электролитов.

5. Архитектура программного комплекса для автоматизированной идентификации свойств растворов электролитов.

Достоверность результатов расчетов обеспечивается математическим обоснованием предлагаемых моделей, алгоритмов, а также адекватной интерпретацией полученных результатов специалистами в области химии растворов.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на ежегодных научных сессиях МИФИ 2010, 2011, 2012, международных телекоммуникационных конференциях молодых ученых и студентов «Молодежь и наука» (Москва, 2011, 2012), VIII Курчатовской молодежной научной школе (Москва, 2010), VI международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, 2010), XX международной конференции-выставке «Информационные технологии в образовании» (Москва, 2010), международном молодежном форуме «Ломоносов-2011» (Москва, 2011) и XI международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011). По теме исследования опубликованы 15 работ (в том числе 4 публикации в научных журналах, рекомендуемых ВАК).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы (122 источника). Работа изложена на 145 страницах основного текста. Содержит 19 таблиц, 43 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, и приводится ее краткая характеристика. Формулируются цель работы и задачи исследования, и представляются основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводятся основные уравнения, описывающие процесс растворения, проведен анализ основных методов решения задачи определения термодинамических свойств растворов электролитов, рассмотрены основные существующие модели растворов, а также приведены уравнения кластерной модели, исследованию которой посвящена существенная часть работы. Поставлена задача о разработке программного комплекса для моделирования свойств растворов электролитов, сформулирован ряд предъявляемых к нему функциональных требований и проведен сравнительный анализ существующих решений.

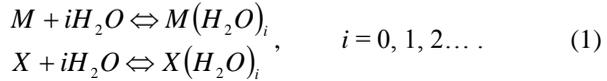
При моделировании растворов учитывается множество различных процессов, происходящих в системе растворитель - растворенное вещество: сольватация, ассоциация, электростатические взаимодействия и др. С ростом числа рассматриваемых факторов увеличивается число параметров, которые содержат уравнения моделей, что приводит к многоэкстремальности целевой функции при попытке их использования для описания экспериментальных зависимостей.

В настоящее время предложено большое число моделей растворов с разным числом параметров. К ним относятся модель Питцера, NRTL, UNIQUAC и др. Некоторые параметры этих моделей не обладают физическим смыслом, тем не менее, модели, в которых они фигурируют, достаточно точно описывают определенные классы смесей. В связи с отсутствием единой универсальной модели растворов многими группами ученых предпринимаются попытки разработать собственные модели, позволяющие описывать растворы более точно, чем с помощью существующих моделей. В диссертационной работе основное внимание направлено на рассмотрение кластерной модели растворов, все параметры которой имеют четкий физический смысл. Ее уравнения связывают основные термодинамические характеристики растворов: осмотический коэффициент ϕ и среднеионный коэффициент активности γ_{\pm} , с моляльностью раствора.

В рамках кластерной модели предполагается, что неидеальность водных растворов электролитов определяется независимым действием элек-

тростатических взаимодействий, гидратацией и ассоциацией ионов.

Возможно рассмотрение гидратации каждого из ионов отдельно и среднеионной гидратации. При бесконечном разбавлении электролит полностью диссоциирует на $(\nu_+ + \nu_-)n = \nu n$ моль ионов. Взаимодействие ионов с водой приводит к образованию стехиометрических гидратов, содержащих переменные количества молекул воды:



Среднеионное число гидратации электролита h определяется уравнением:

$$h = \frac{\nu_+ \sum_i i n_{+,i} + \nu_- \sum_i i n_{-,i}}{\nu n}, \quad (2)$$

где $n_{+,i}$ и $n_{-,i}$ – количество гидратов катионов и анионов с числами гидратации, равными i .

При выводе уравнений кластерной модели считается, что после растворения электролита, его гидратации и установления равновесия в растворе остается $n_w^0 = 55.508$ моль свободной воды (значение соответствует 1 кг воды).

Пусть D – дисперсия распределения гидратов по стехиометрическим числам гидратации. В случае ограниченно растворимых соединений отношение D/h не зависит от концентрации. Положив $D/h = D_{1,h}/h_1 = r$, имеем:

$$h = h_1 x_w^r, \quad (3)$$

где $h_1 = h(x_w = 1)$ – математическое ожидание, а $D_{1,h} = D(x_w = 1)$ – дисперсия распределения гидратов ионов в бесконечно разбавленном растворе.

С учетом определения осмотического коэффициента ϕ и коэффициента активности воды f_w можно записать следующие уравнения:

$$\phi \ln \left(\frac{n_w^0 + \nu h m}{n_w^0 + \nu h m + \nu m} \right) = \ln(x_w), \quad (4)$$

где m – моляльность электролита и

$$\ln f_w + \ln \left(\frac{n_w^0 + \nu h m}{n_w^0 + \nu h m + \nu m} \right) = \ln(x_w), \quad (5)$$

из которых в итоге следует:

$$\phi_h = 1 + \frac{h x_w^{r-1} x}{1 - h x_w^r x}. \quad (6)$$

С ростом концентрации в растворах электролитов может происходить образование ионных ассоциатов. Этот процесс может быть рассмотрен как ассоциация в растворе, содержащем $N = \nu n$ однотипных частиц растворенного вещества по уравнению реакции



Число связанных частиц, или стехиометрическое число ассоциации, определяется уравнением:

$$A_i = i - 1. \quad (8)$$

Аналогично выводу уравнения для среднего числа гидратации, можно получить

$$A = A_1 x^t, \quad (9)$$

где $A_1 = A(x=1)$, $t = D_{i,a}/A_1$, $D_{i,a} = D(x=1)$ - дисперсия распределения ассоциатов по стехиометрическим числам ассоциации.

Допущение о независимости рассмотренных процессов позволяет записать соотношения для среднеионного коэффициента активности электролита γ_{\pm} и осмотического коэффициента ϕ в виде суммы вкладов отдельных процессов:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A_D |z_1 z_2| \sqrt{I}}{1 + B_D \sqrt{I}} + \frac{hx(1-x)^{r-1}}{(1-hx(1-x)^r)} - \int_0^{m_{\max}} \left(\frac{A_s x}{m(1 + A_s x(1-x))} - \frac{hx(1-x)^{r-1}}{m(1-hx(1-x)^r)} \right) dm, \quad (10)$$

$$\phi = \left(1 - \frac{A_D |z_1 z_2| \sqrt{I}}{(B_D \sqrt{I})^3} \left(\frac{(1 + B_D \sqrt{I})^2 - 2 \ln(1 + B_D \sqrt{I}) - 1}{1 + B_D \sqrt{I}} \right) \right) + \frac{hx(1-x)^{r-1}}{(1-hx(1-x)^r)} - \frac{A_s x}{1 + A_s x(1-x)}. \quad (11)$$

Электростатическое взаимодействие учитывается в рамках второго приближения теории Дебая-Хюккеля. В (10) – (11) A_D , B_D – параметры теории Дебая-Хюккеля, I – ионная сила, z_1 , z_2 – заряды ионов. При описании экспериментальных данных параметрами, значения которых подбираются, являются B_D , h , r , A_s .

Разработка новых моделей осложняется отсутствием компьютерных программ для моделирования с возможностью использования в них собственных уравнений. В настоящее время существует несколько компьютерных программ для моделирования свойств растворов. Однако все они имеют ограничения.

Главным недостатком существующих систем является отсутствие возможности добавления пользовательских уравнений моделей. Все модели жестко встроены в архитектуру данных систем, что делает их абсолютно неприменимыми в случае разработки и проверки на адекватность новых моделей, поэтому возможность добавления в систему новых уравнений и работы с ними являлась главным требованием, предъявляемым к разработанному программному комплексу.

Сравнительная характеристика существующих систем приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики программ для моделирования свойств растворов

Программа	База данных	Визуализация результатов	Максимальное количество моделей	Возможность добавления новых моделей
ThermoSolver	есть	есть	5	нет
Эллиотт и Лира	есть	нет	5	нет
Сандлер	есть	нет	1	нет
Кайл	нет	нет	4	нет

В связи с вышесказанным ставится задача исследования кластерной модели растворов и разработки программного комплекса для моделирования термодинамических свойств электролитов, не обладающего присущими данным системам недостатками.

Вторая глава посвящена анализу существующих алгоритмов локальной и глобальной оптимизации. Кроме этого здесь описана методика выбора модификации кластерной модели в зависимости от вида экспериментальной концентрационной зависимости осмотического коэффициента. Предложен метод модификации алгоритма мультистарта для оптимизации времени его работы и основанный на нем способ нахождения множества наборов оценок параметров моделей, описывающих экспериментальные данные с приемлемой точностью.

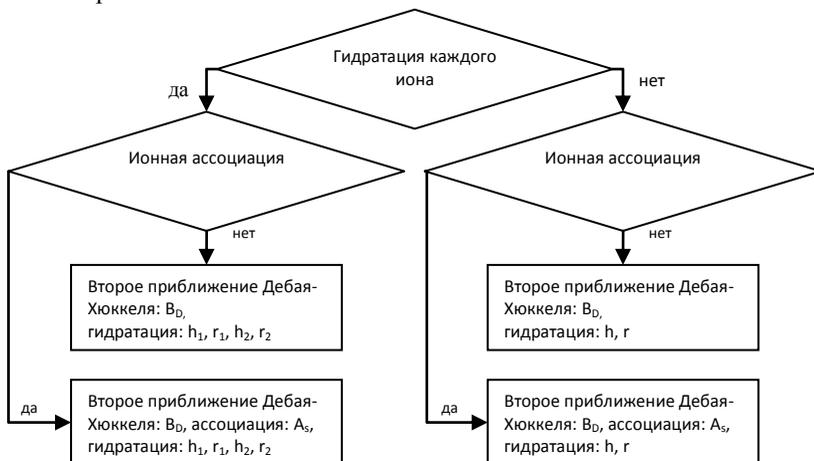


Рис. 1. Алгоритм выбора модификации модели

В случае локализованности зарядов ионов в растворе, имеются две основные модификации кластерной модели, учитывающие соответственно среднеионную гидратацию и гидратацию катионов и анионов по отдельности. Выбор среднеионной или учитывающий отдельную гидратацию ионов модификации модели осуществляется исходя из целей моделирования, а также из соображений минимизации количества экстремумов функции невязки. Блок-схема алгоритма выбора варианта модели приведена на рис. 1.

Существуют растворы, экспериментальные зависимости осмотического коэффициента и среднеионного коэффициента активности которых имеют довольно сложный («аномальный») вид (рис. 2).

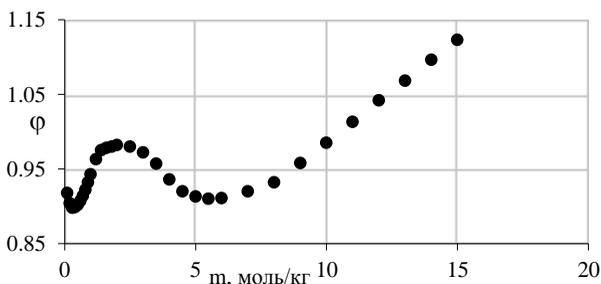


Рис. 2. График $\varphi(m)$ водного раствора $(C_4H_9)_4NCl$ при 298.15 К

В этом случае описание с помощью среднеионной модификации кластерной модели, неспособно обеспечить приемлемую точность, и поэтому целесообразно применять модификацию, учитывающую гидратацию катионов и анионов по отдельности. В частности к таким системам относятся водные растворы некоторых солей четвертичных аммониевых оснований. «Аномальный» (с большим количеством экстремумов и точек перегиба) вид зависимостей до разработки кластерной модели не находил удовлетворительного объяснения.

Основным этапом при нахождении оценок параметров является оптимизация функции невязки, используемая в методе наименьших квадратов. В связи с проблемой многоэкстремальности, оптимизация представляет собой довольно сложную задачу. Иногда глобальный минимум не соответствует физически-интерпретируемому решению, что влечет за собой необходимость решения задачи о нахождении множества решений и последующей его обработке с целью выделения адекватных. Для нахождения этого множества применяется модифицированный алгоритм мултистарта, в котором используется информация о найденных на предыдущих итерациях решениях, что способно дать дополнительное увеличение производительности.

В начале алгоритма распределение вероятностей быть выбранными в качестве стартовой точки равномерно по всей области допустимых значений аргумента. При обнаружении точки, старт из которой обеспечивает нахождение локального минимума, плотность распределения модифицируется: в окрестности найденного минимума значение функции плотности распределения вероятности полагается равным нулю. Численные эксперименты показали, что для уравнений моделей растворов, значение радиуса окрестности, равное расстоянию от начальной точки поиска x_0 до найденного минимума

$$\Delta = |x_0 - \arg(\min' f(x))|, \quad (12)$$

где $\min' f(x)$ – значение найденного локального минимума, обеспечивает нахождение множества, сравнимого с точки зрения кластерного анализа с получаемым обычным методом мультистарта, при этом количество стартовых точек, необходимых для получения данного множества, значительно сокращается. На рис. 3 приведены множества решений, найденных с помощью разных модификаций мультистарта. Решения, не принадлежащие образовавшимся кластерам, неудовлетворительно описывают экспериментальные данные. Видно, что в случае использования запрещенных областей таких решений значительно меньше.

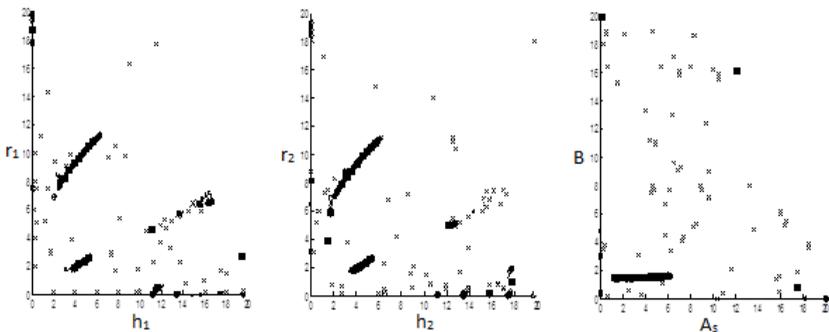


Рис. 3. Результаты моделирования с помощью мультистарта без использования запрещенных областей (x) и с использованием запрещенных областей (■)

В третьей главе на основе методов оптимизации, рассмотренных ранее, предложен собственный алгоритм минимизации функции невязки для идентификации параметров моделей растворов. Разработан метод минимизации смещений оценок параметров моделей при использовании нелинейных уравнений в методе наименьших квадратов, а также метод нахождения интервальных оценок параметров. Рассматривается проблема многоэкстремальности функции невязки и задача обработки множества решений с целью выделения адекватных с физической точки зрения.

Алгоритм, реализованный в программном комплексе, заключается в следующем: после генерации случайной начальной точки применяется метод доверенных регионов, модифицированный в связи с возможным наличием ограничений.

После нахождения первоначального множества решений из них выбирается наилучшее, после чего оно используется как начальное приближение для метода имитации отжига – стохастического метода оптимизации, способного покидать локальные экстремумы. Согласно ему, точка \mathbf{x}_{i+1} получается на основе текущей точки \mathbf{x}_i следующим образом: \mathbf{x}_i случайным образом модифицируется, в результате чего получается новая точка \mathbf{x}^* , которая становится точкой \mathbf{x}_{i+1} с вероятностью $P(\mathbf{x}^*, \mathbf{x}_{i+1})$, вычисляемой в соответствии с распределением Гиббса:

$$P(\mathbf{x}^* \rightarrow \mathbf{x}_{i+1} | \mathbf{x}_i) = \begin{cases} 1, & F(\mathbf{x}^*) - F(\mathbf{x}_i) < 0; \\ \exp\left(-\frac{F(\mathbf{x}^*) - F(\mathbf{x}_i)}{Q_i}\right), & F(\mathbf{x}^*) - F(\mathbf{x}_i) \geq 0, \end{cases} \quad (13)$$

где Q_i – элементы произвольной убывающей, сходящейся к нулю положительной последовательности.

Результат работы метода имитации отжига служит начальной точкой для квази-ньютоновского метода, решение которого и принимается за минимум функции.

В большинстве случаев в литературе недоступны данные, полученные непосредственно из эксперимента, а приводится результат их сглаживания полиномами некоторой степени n . Коэффициенты полинома определяются методом наименьших квадратов. В качестве результата предоставляются значения найденного полинома в некоторых точках, отличных от точек, в которых измерялись экспериментальные значения, вследствие чего часть информации об эксперименте утрачивается.

Полученные данные используются другими исследователями для проверки адекватности математических моделей. На данном этапе изменить степень описывающего полинома и получить информацию о значениях аргумента, в которых проводились непосредственные измерения, обычно не представляется возможным.

Идентификацию параметров осуществляют с помощью метода наименьших квадратов, который приводит к смещенности оценок в случае нелинейности модели.

На основе результатов исследования влияния степени сглаживающего полинома на статистические характеристики искомых параметров нелинейных моделей, предложена методика обработки сглаженных данных, обеспечивающая более точные и несмещенные значения параметров модели по сравнению с обычным применением метода наименьших квадратов.

Блок-схема разработанного алгоритма минимизации смещений оценок параметров приведена на рис. 4.

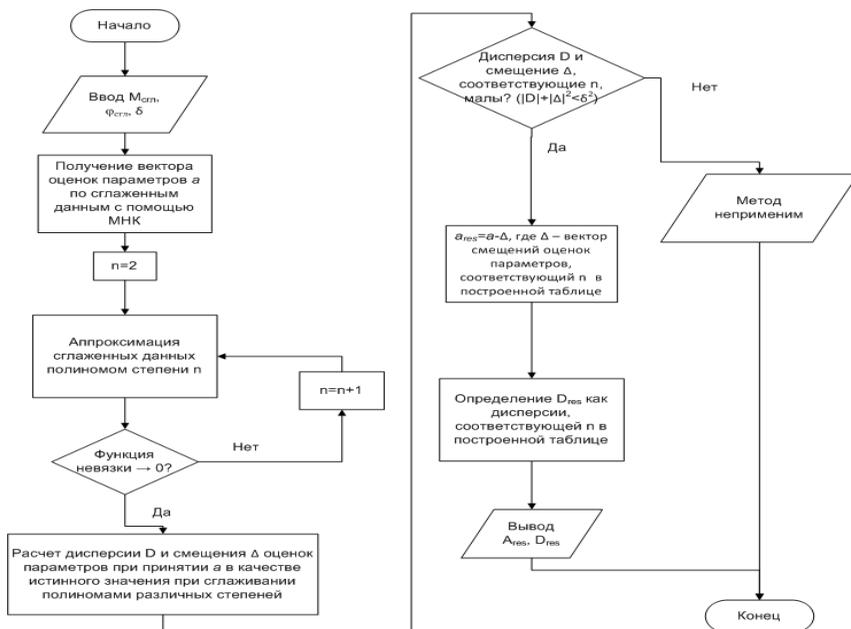


Рис. 4. Блок-схема алгоритма минимизации смещений оценок параметров моделей

Результаты применения данного алгоритма, рассмотренные в диссертации, получены с использованием суперкомпьютера IBM Blue Gene/P, установленного на факультете вычислительной математики и кибернетики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Оптимальное с точки зрения минимизации функции невязки решение может не являться адекватным, т.е. находиться в противоречии с физическим механизмом исследуемого процесса. Это может быть связано с недостатками метода наименьших квадратов, а также с неверно выбранными ограничениями на параметры при поиске экстремума. В связи с этим разработан метод нахождения адекватных решений с помощью обработки множества решений, которое находится с помощью описанного в главе 2 модифицированного алгоритма мултистарта.

Метод включает в себя проверку ряда критериев физической интерпретируемости найденных оценок. Основными являются сопоставление результатов расчетов по различным модификациям модели и проверка согласия коэффициентов активности индивидуальных ионов (γ_+ и γ_-) с литературными данными.

На рис. 5 продемонстрировано, что, несмотря на примерно одинаковую точность в описании $\varphi(m)$, различные решения по-разному описывают $\gamma_+(m)$ и $\gamma_-(m)$.

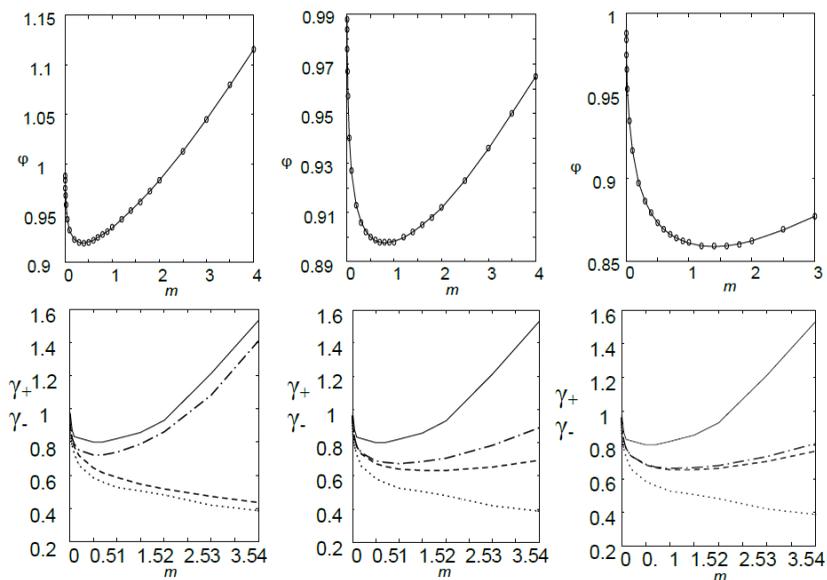


Рис. 5. Теоретические и экспериментальные зависимости $\varphi(m)$ для вектора решения, обеспечивающего наихудшую точность описания данных соответственно для растворов NaCl, KCl, CsCl (сверху) и модельные (— — - катион, - - - - - анион) и литературные (— - катион, - анион) зависимости $\gamma_+(m)$ и $\gamma_-(m)$ для раствора NaCl (снизу)

В табл. 2 приведены диапазоны принадлежности оценок до и после этого этапа для хлоридов щелочных металлов.

Таблица 2

Интервалы принадлежности решений для исходного и обработанного множеством решений

	Обработка	h_1	r_1	h_2	r_2	A_s	B
NaCl	До	(0.4; 4.5)	(0; 7.5)	(0.4; 4.5)	(0; 7.5)	(1.1; 2.8)	(1.43; 1.48)
	После	(3.6; 4.1)	(1.8; 2.1)	(0.3; 1.6)	(0; 5.7)	(1.4; 2.1)	(1.45; 1.46)
KCl	До	(0; 4)	(0; 20)	(0; 4)	(0; 20)	(1.4; 3.2)	(1.27; 1.31)
	После	(3.6; 4.1)	(1.9; 2.3)	(0.7; 1.8)	(11.1; 19.2)	(1.8; 2.8)	(1.27; 1.29)
CsCl	До	(0; 3.3)	(2; 20)	(0; 3.3)	(0; 20)	(1.9; 2.3)	(0.97; 1.02)
	После	(3.1; 3.2)	(2; 2.2)	(0; 0.5)	(0; 20)	(1.9; 2.2)	(0.97; 1.01)

Результаты применения критерия согласия $\gamma_+(m)$ и $\gamma_-(m)$ для раствора NaCl приведены на рис. 6.

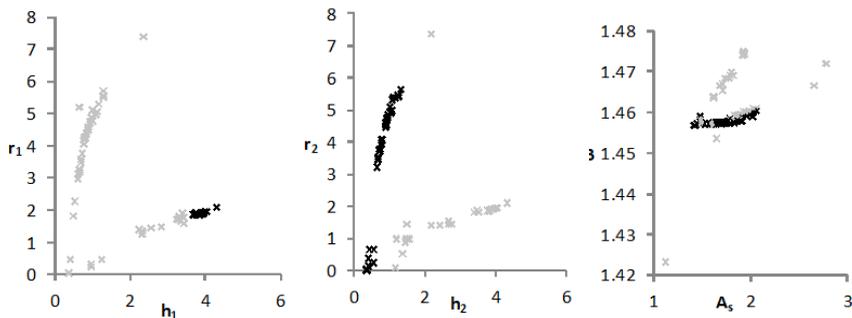


Рис. 6. Результаты выбора адекватных решений из множества решений по точности описания γ_+ и γ_- для раствора NaCl (отброшенные решения обозначены серым цветом)

Второй критерий выбора решений использует функциональные связи между различными модификациями модели. Так, для среднеионной и учитывающей гидратацию катионов и анионов моделей в случае электролитов типа 1-1 выполняется равенство:

$$h = \frac{h_1 + h_2}{2}. \quad (14)$$

В случае среднеионной модификации решения получают более кластеризованными вследствие меньшего числа параметров. После нахождения двух множеств решений, их элементы попарно проверяются на выполнение равенства (14). Множества решений, соответствующие двум модификациям кластерной модели, приведены на рис. 7.

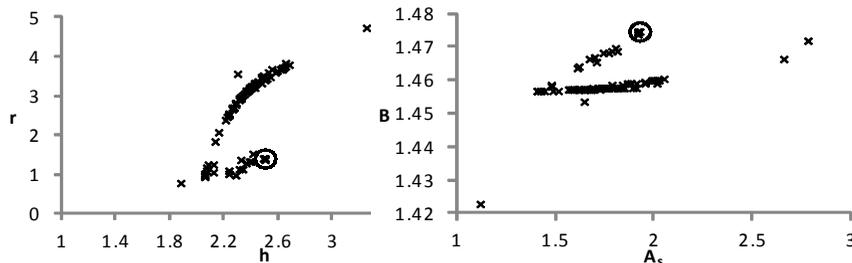


Рис. 7. Сопоставление множеств решений для раствора NaCl с использованием шести-параметрической (x) и четырехпараметрической среднеионной модели растворов (O)

Общий алгоритм поиска физически адекватных решений состоит из следующих этапов:

1) нахождение множества решений, обеспечивающих приемлемую точность в описании экспериментальной зависимости осмотического коэффициента раствора посредством сохранения результатов оптимизации на каждой итерации алгоритма мультистарта;

2) оптимизация с использованием упрощенной модели, в которой фигурируют некоторые из параметров исходной модели или известна функциональная связь между некоторыми параметрами исходной модели и ее модификации;

3) нахождение пересечения полученных на этапах 1 и 2 множеств по общим параметрам (при применении операции пересечения множеств значения параметров, различающиеся на величину, меньшую допустимой погрешности (значение округляется до второго знака после запятой), считаются совпадающими);

4) расчет модельных концентрационных зависимостей коэффициентов активности отдельных ионов для каждого набора оценок параметров, принадлежащего множеству, полученному на этапе 3;

5) сопоставление полученных зависимостей с литературными. Отбраковка решений, обеспечивающих неудовлетворительное описание литературных данных.

6) проверка адекватности решения на основании определения количества связанной воды в растворе.

7) сохранение результатов. В случае если полученных решений несколько, их последующая экспертная обработка.

Результаты применения данного метода к растворам хлоридов, рассмотренных в табл. 2, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Окончательные результаты моделирования водных растворов
NaCl, KCl, CsCl

Растворы	h_1	r_1	h_2	r_2	A_s	B
NaCl	3.98	1.93	1.08	5.31	1.89	1.46
KCl	2.82	1.64	0.34	6.90	1.59	1.30
CsCl	3.15	2.07	0.60	6.33	2.24	0.99

Четвертая глава диссертационной работы посвящена вопросам практической реализации программного комплекса для моделирования свойств растворов электролитов. Здесь представлены ее основные модули: 1) приложение-клиент, реализующее графический интерфейс и средства визуализации результатов; 2) модуль моделирования; 3) база данных, содержащая экспериментальные зависимости, результаты моделирования

и уравнения моделей. Приведено обоснование выбора данных средств и описаны методы преодоления ограничений, связанных с используемыми языками и их взаимодействием.

В целях поддержки кроссплатформенности, для реализации основных модулей системы и написания графического интерфейса был выбран язык программирования Java, все процедуры, связанные с математическими расчетами, в частности, уравнения моделей, реализованы в Matlab с последующей интеграцией с Java.

Построение системы с возможностью добавления новых моделей связано с рядом проблем, решению которых посвящена существенная часть главы. Из-за необходимости явного указания включаемых в проект функций, в случае, если после компиляции проекта пользователь добавит к нему новые m-файлы, потребуется повторная компиляция всего кода Matlab, используемого в разработанной системе и замена в jar-архиве соответствующих классов на обновленные. Подобная процедура существенно снижает гибкость приложения и, к тому же, требует установленного Matlab версии не ниже R2010b. Кроме того, такие действия могут оказаться достаточно трудными для пользователя-химика.



Рис. 8. Механизм использования пользовательских функций

Встроенная в Matlab функция `eval()`, принимающая в качестве аргумента строковую переменную, содержащую выражение (Matlab statement), позволяет избежать необходимости повторной компиляции. Вместо добавления новой пользовательской функции в проект, в случае отсутствия вложенных функций, возможно ее сохранение в базе данных в поле строкового типа, а для использования при расчетах передача ее в качестве аргумента функции `eval()`. Механизм использования пользовательских функций представлен на рис. 8.

К добавляемым пользовательским функциям, реализованным на языке Matlab и импортируемым в систему, предъявляются следующие основные требования:

1) каждая строка функции должна быть вида «переменная = выражение»;

2) запрещается вводить локальные переменные, не являющиеся константами (т.е. зависящие от аргументов содержащей их функции).

В случае сложных уравнений моделей, их часто разбивают на несколько функций, содержащихся в одном m-файле. При этом вспомогательные функции оформляются в виде внутренних (nested functions). Использование таких строк в качестве аргумента eval() запрещено. В результате возникает задача преобразования функции из m-файла в выражение Matlab, или в так называемый сценарий.

Решить ее позволяют поддерживаемые в Matlab анонимные функции. При этом создается переменная-указатель на функцию (function handle), которую впоследствии можно использовать с тем же синтаксисом, что и функцию, объявленную в m-файле. Описание анонимной функции выглядит следующим образом:

$$F = @(x_1, x_2, \dots) f(x_1, x_2, \dots),$$

где F – произвольное название переменной, хранящей указатель на функцию, (x_1, x_2, \dots) – список аргументов функции, $f(x_1, x_2, \dots)$ – требуемая функция.

Общий вид функции, не содержащей внутренних функций и удовлетворяющей рассмотренным выше требованиям, имеет структуру, подобную следующей:

```
function f = F(x1, x2, ...)
global b1, b2, ...
%...
temp1 = f1(b1, b2, ..., a1, a2, ..., x1, x2, ...);
temp2 = f2(b1, b2, ..., a1, a2, ..., x1, x2, ...);
%...
tempn = fn(b1, b2, ..., a1, a2, ..., x1, x2, ...);
f = fn+1(temp1, temp2, ...);
end ,
```

где x_i – аргументы функции, b_i – глобальные переменные, a_i – локальные переменные. Для преобразования данной функции в анонимную, она должна быть приведена к форме, в которой каждая локальная переменная после инициализации меняется не более одного раза. Для этого достаточно заменить переменные, не удовлетворяющие данному условию, новыми, начиная с точки, в которой происходит $n > 1$ изменения. После этого осуществляется последовательное сокращение количества используемых переменных путем прямой подстановки присваиваемых им выражений в точки их использования. В результате остается только одна строка, представляющая собой явное выражение для возвращаемой величины в зави-

симости от аргументов и глобальных переменных. Затем переменная, представляющая собой возвращаемое значение, заменяется на анонимную функцию с тем же именем. Например, следующая строка

$$F = f(in1, in2, \dots)$$

будет преобразована к виду:

$$F = @(in1, in2, \dots) f(in1, in2, \dots).$$

Основными этапами разработанного алгоритма преобразования кода являются:

- 1) удаление комментариев;
- 2) замена названия главной функции на “model_Equation”; преобразование возвращаемых переменных в каждой внутренней функции в анонимную функцию;
- 3) замена имен возвращаемых переменных на имя содержащей их внутренней функции;
- 4) в случае изначального присутствия в коде анонимных функций, прямая подстановка их тела в точку вызова (в частности, необходима для вычисления интегралов);
- 5) удаление заголовков всех функций и ключевых слов end;
- 6) поиск внутри тела главной функции вызовов внутренних функций, начиная с последней, с последующей конкатенацией тела вызываемой функции и главной функции и присвоения результата строке, соответствующей главной функции;
- 7) занесение полученной строки, являющейся результатом преобразования, в базу данных.

На рис. 9 приведен вид пользовательского интерфейса главного окна разработанного программного комплекса.

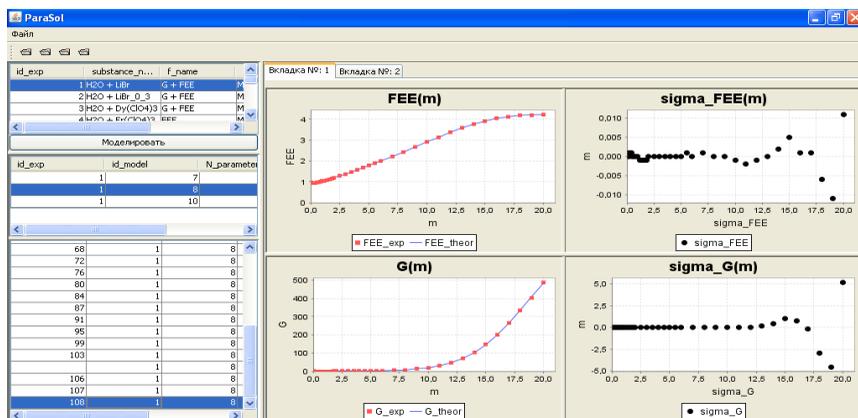


Рис. 9. Вид пользовательского интерфейса (главное окно с визуализацией результатов)

Найденные с помощью разработанного программного комплекса оценки параметров, находятся в согласии с литературными данными. Для всех рассмотренных веществ найдено физически-интерпретируемое решение. Сделан вывод об адекватности кластерной модели растворов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В результате проведенных исследований решена актуальная научная задача разработки методов математического моделирования и идентификации параметров процессов, происходящих в растворах электролитов и реализации автоматизированного программного комплекса для моделирования их свойств.

Основные результаты, полученные при выполнении данной работы, заключаются в следующем:

1. Проведен системный анализ научно-методологических и технологических аспектов решения исследуемой задачи, с помощью которого определены и обоснованы принципы построения систем моделирования растворов электролитов, реализующих возможность интеграции новых моделей.

2. На основе мултистарта и методов локальной оптимизации разработан комплексный алгоритм глобальной оптимизации с предусмотренной возможностью распределения вычислений. Разработана модификация метода мултистарта, в которой введение запрещенных областей позволяет существенно сократить количество начальных точек поиска.

3. Разработан алгоритм минимизации смещений оценок параметров математических моделей в случае нелинейности оптимизируемой функции, позволяющий избежать возможной систематической ошибки при описании проверочных концентрационных зависимостей и предотвратить ошибки при решении вопроса об адекватности исследуемых моделей.

4. Разработан алгоритм получения множества решений, с приемлемой точностью описывающих экспериментальные данные. Алгоритм оптимизирован с точки зрения времени выполнения, а также реализован с предусмотренной возможностью распараллеливания. Результаты работы алгоритма впоследствии обрабатываются с целью отбрасывания неадекватных решений с помощью методов проверки оценок параметров моделей растворов на физическую интерпретируемость.

5. Разработаны методы проверки оценок параметров моделей растворов на физическую интерпретируемость, использующие данные о коэффициентах активности индивидуальных ионов, количестве связанной воды в растворе, а также функциональные связи между параметрами различных модификаций модели.

6. Разработан и реализован алгоритм динамической интеграции функций, реализованных на языке MATLAB, в Java, основанный на преобразовании функций в сценарии с последующим их сохранением в базе данных. Предложенный метод позволяет решить проблему, заключающуюся в необходимости повторной компиляции при добавлении в программы новых функций, представляющих собой модели растворов.

7. Создан программный комплекс для автоматизированной идентификации свойств растворов электролитов, поддерживающий возможность добавления новых уравнений моделей и, таким образом, ориентированный не только на моделирование, но и на проверку адекватности новых математических моделей растворов электролитов.

8. С использованием разработанных методов и программного комплекса осуществлена проверка адекватности описания кластерной моделью основных концентрационных зависимостей более 150 электролитов различных типов. На основе проведенных исследований сделан вывод об адекватности кластерной модели процессов растворения электролитов.

Полученные при выполнении диссертационной работы результаты могут быть использованы для оптимизации управляющих воздействий в технологических процессах разделения редкоземельных элементов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список в изданиях, внесенных в перечень ВАК Минобрнауки РФ

1. *Потапов Д.А., Модяев А.Д., Рудаков А.М.* Компьютерное моделирование и прогнозирование свойств растворов электролитов // Информационные системы и технологии – 2011. №6, стр. 57-66.
2. *Потапов Д.А.* Оптимизация смещений и дисперсий оценок параметров математических моделей при обработке сглаженных экспериментальных данных // Труды ИСА РАН – 2012. №2, стр. 24-29.
3. *Потапов Д.А.* Динамическая интеграция функций MATLAB в компьютерные системы моделирования, реализованные на языке JAVA // Информатика и системы управления – 2012. №2, стр. 64-74.
4. *Леонова Н.М., Потапов Д.А., Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* Физическая интерпретация параметров при моделировании термодинамических свойств растворов электролитов // Современные проблемы науки и образования – 2012. №5.

Публикации в других изданиях

5. *Потапов Д.А.* Построение математических моделей сольватации и расчёт термодинамических свойств растворов на их основе // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010, сборник аннотаций докладов, Москва, 2010.

6. *Потапов Д.А., Митрофанов М.С.* Анализ методов идентификации параметров математических моделей, основанных на поиске глобального минимума // VIII Курчатовская молодежная научная школа, сборник аннотаций работ (дополнение), Москва, 2010, с.15
7. *Потапов Д.А.* Моделирование термодинамических свойств растворов нитратов и перхлоратов лантаноидов на основе кластерной модели сольватации // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011, сборник аннотаций докладов, т.3, Москва, 2011, с. 149.
8. *Потапов Д.А.* Система моделирования и прогнозирования термодинамических свойств растворов электролитов // XIV международная телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь и наука», сборник тезисов докладов, ч.3, Москва, 2011, с.75-76.
9. *Сергеевский В.В., Рудаков А.М., Леонова Н.М., Майкова Н.Ю., Потапов Д.А., Митрофанов М.С.* Гидратация и ассоциация в концентрированных водных растворах электролитов // VI международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании», сборник тезисов докладов, Иваново, 2010, с. 34.
10. *Потапов Д.А., Митрофанов М.С., Майкова Н.С.* Разработка автоматизированной системы идентификации параметров математических моделей растворов // XX Международная конференция-выставка «Информационные технологии в образовании» («ИТО-2010»), сборник докладов, Москва, 2010.
11. *Потапов Д.А.* Моделирование концентрационных зависимостей осмотических коэффициентов водных растворов электролитов // Материалы международного молодежного форума «Ломоносов-2011», секция «Химия», Москва, 2011, с. 468.
12. *Модяев А.Д., Леонова Н.М., Рудаков А.М., Майкова Н.Ю., Потапов Д.А.* Моделирование термодинамических свойств растворов электролитов // XI международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Иваново, 2011, с. 22-23.
13. *Потапов Д.А.* Динамическая интеграция уравнений математических моделей, реализованных на языке MATLAB в JAVA // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012, сборник аннотаций докладов, т. 2, Москва, 2012, с.271.
14. *Потапов Д.А.* Проверка адекватности нелинейных математических моделей растворов // XV международная телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь и наука», сборник тезисов докладов, Москва, 2012.
15. *Потапов Д.А.* Математическая и временная оптимизация при моделировании термодинамических свойств растворов // Вестник Национального Исследовательского Ядерного Университета «МИФИ», 2013, том 2, № 1.