



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА „ОСНОВИ НА ХИМИЧНАТА ТЕХНОЛОГИЯ”

инж. Мариана Иванова Христова

МАТЕМАТИЧЕСКО МОДЕЛИРАНЕ И РАЗРАБОТВАНЕ НА
МЕТОДИКА ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПЛАМНИТЕ
ТЕМПЕРАТУРИ НА БИНАРНИ СМЕСИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация
за придобиване на образователната и научна степен "доктор"
по научна специалност
5.10. Химични технологии (Техника на безопасността на труда и
противопожарна техника)

Научни ръководители: доц. д-р Димитър Дамгалиев
доц. д-р Йордан Христов

Научно жури:

1. доц. д-р инж. Лъчезар Радев - председател
2. проф. д-р инж. Михаил Михайлов - рецензент
3. доц. д-р инж. Николай Денчев - рецензент
4. доц. д-р инж. Цвета Добрева
5. доц. д-р инж. Димитър Дамгалиев

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 142 страници , съдържа 33 фигури и 47 таблици. Цитирани са 228 литературни източника. Номерата на фигурите, таблиците и формулите в автореферата не съответстват на тези в дисертацията.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научно звено на катедра „Основи на химичната технология” при ХТМУ – София, състояло се на 10.01.2013 г.

Публичната защита ще се състои на 13.05.2013 г. от 14.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ – София.

Материалите са на разположение на интересующите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда ”А” на ХТМУ.

СПИСЪК НА СЪКРАЩЕНИЯТА

ANN	Artificial Neural Network (Изкуствена невронна мрежа)
ASTM	American Society of Testing and Materials (Американско дружество по изпитване и материали)
CLP	Classification, labeling and packaging of substances and mixtures (Класифициране, етикетиране и опаковане на вещества и смеси)
DIPPR	Design Institute for Physical Properties
DOT	Department of Transportation (Министерство на транспорта)
FPBICS	Flash Point Between Individual Components (Пламна температура между тази на компонентите)
GHS	Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (Глобална хармонизирана система)
ISO	International Organization for Standardization (Международна организация по стандартизиране)
LFL	Lower Flammability Limit (Долна концентрационна граница на възпламеняване - ДКГВ)
LTL	Lower Temperature Limit (Долна температурна граница на възпламеняване – ДТГВ)
MFPB	Minimum Flash Point Behavior (Минимална пламна температура на сместа - МПТС)
NFPA	National Fire Protection Association (Национална служба за противопожарна защита)
NRTL	Non-Random Two Liquids
OSHA	Occupational Safety and Health Administration (Администрация по безопасност на труда и здравето)
QSPR	Quantitative Structure-Property Relationship (Количествена връзка структура-свойства)
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (Регистриране, оценка и разрешаване на химични вещества и препарати)
SDS	Safety data sheet (Информационен лист за безопасност – ИЛБ)
UFL	Upper Flammability Limit (Горна концентрационна граница на възпламеняване - ГКГВ)

Увод

Производствените процеси в химическата, нефтодобивната и нефтепреработвателната промишленост са свързани с различни потенциални опасности, произтичащи както от свойствата на използваните вещества или техни смеси, така и от самите технологични процеси и операции.

Оценката на пожарната опасност на веществата, както и на технологичните процеси и операции в химическата промишленост се основава на комплекс от показатели. Показателите на пожарна опасност на запалимите течности определят граничните условия, при които се образува горима среда, условията инициращи горенето, а така също и максималната опасност при възникване на пожар. Най-важните показатели са тези, при които настъпва разпространение на пламъка по паровъздушната смес. Към тези показатели се отнасят пламната температура, температура на възпламеняване, температурните граници на възпламеняване, концентрационните граници на възпламеняване, минимална енергия на запалване и др.

Пламната температура е най-ниската експериментално определена температура при стандартизирани условия (коригирана до стандартно налягане от 101325 Pa), при която течността (топимото вещество) отделя пари в количество, образуващо с въздуха горима смес, като устойчиво горене не възниква.

Пламната температура е основно физикохимично свойство на горимите течности и намира приложение при тяхното класифициране и етикетирание в съответствие със съществуващото законодателство.

На базата на тази класификация, контролните органи определят начините за транспортиране, използване и пакетиране на пожароопасните вещества. Въз основа на пламната температура се извършва класификацията на производствените и складови помещения по пожаро-взривобезопасност.

Пламната температура на смесите е функция от техния състав, а така също зависи от химичната природа на компонентите. Пълното охарактеризиране на дадена смес е свързано с провеждането на изключително много експерименти. Това е и причината, поради която в литературата липсват данни за пламната температура на смеси, или ако има, те са много ограничени и се отнасят точно за определен състав.

Създаването на надеждни теоретични методи за предсказване на пламните температури ще намали значително количеството на експерименталните данни,

необходими за пълно охарактеризиране на дадена смес и ще спомогне за бързо и лесно класифициране, съгласно изискванията на регламент CLP.

1. Цел и задачи на дисертационния труд

Основната цел на дисертационния труд е математическо моделиране на процесите на възпламеняване и разработване на методика за предсказване пламните температури на бинарни смеси.

За осъществяване на тази цел, в дисертационната работа бяха поставени за решаване следните задачи:

- Анализ и оценка влиянието на термодинамичните модели за пресмятане коефициента на активност;
- Разработване на математични модели за предсказване пламните температури на бинарни смеси;
- Експериментално определяне на пламните температури в закрит тигел Пенски-Мартенс;
- Сравнение на експерименталните и моделните стойности на пламните температури;
- Построяване на регресионни модели на основата на експерименталните или моделни данни с цел лесно и бързо предсказване на пламните температури.

2. Термодинамика на разтвори. Математическо моделиране на фазовото равновесие

2.1. Фазово равновесие

Равновесното състояние пари-течност за затворена система при нормално налягане, където паровата фаза се отнася като идеален газ, може да се опише като:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (1)$$

Фазовото равновесие определя разпределението на молекулите от всеки вид между паровата и течната фаза. Условието, необходими за равновесие на фазите, могат да се

описат чрез енергията на Гибс. Свободната енергия на Гибс е функция от температурата, налягането и състава. В състояние на фазово равновесие при постоянно налягане и температура, енергията на Гибс е минимална.

2.2. Математическо моделиране на фазовото равновесие

Основната задача на математическото моделиране на фазовото равновесие се състои в пресмятане на термодинамичните променливи. Съществуват две основни групи методи за пресмятане на паротечното равновесие. Едната от тях предполага единен модел както за течната, така и за паровата фаза. Този модел описва зависимостта на химичния потенциал от състава, температурата и налягането.

Друг термодинамичен метод, използван за описване на фазовото равновесие при ниски и средни налягания, представя течната и паровата фаза чрез различни модели. Този подход е оправдан, тъй като при условия, отдалечени от критичните, свойствата на фазите са различни и в описващите ги модели може да се въведе опростяване.

За моделиране на течната фаза в дисертационния труд са използвани следните уравнения:

Уравнение на Margules

$$\ln \gamma_1 = (A + 2(B - A)x_1)x_2^2 \quad (2.1)$$

$$\ln \gamma_2 = (B + 2(A - B)x_2)x_1^2 \quad (2.2)$$

където A и B са бинарни параметри на взаимодействие, а x_1 и x_2 са съответно молните части на компонентите.

Стойностите на A и B могат да се намерят, ако са известни коефициентите на активност при безкрайно разреждане по уравненията:

$$A = \ln \gamma_1^\infty \quad (2.3)$$

$$B = \ln \gamma_2^\infty \quad (2.4)$$

При липса на данни за γ^∞ , A и B могат да се изчислят от експериментални данни за коефициента на активност по уравненията:

$$A = \frac{x_2 - x_1}{x_2^2} \ln \gamma_1 + \frac{2 \ln \gamma_2}{x_1} \quad (2.5)$$

$$B = \frac{x_1 - x_2}{x_1^2} \ln \gamma_2 + \frac{2 \ln \gamma_1}{x_2} \quad (2.6)$$

Уравнение на van Laar

$$\ln \gamma_1 = A \left[\frac{Bx_2}{Ax_1 + Bx_2} \right]^2 \quad (2.7)$$

$$\ln \gamma_2 = B \left[\frac{Ax_1}{Ax_1 + Bx_2} \right]^2 \quad (2.8)$$

Уравнение на Wilson

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (2.9)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (2.10)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp \left(\frac{-A_{12}}{RT} \right) \text{ и } \Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp \left(\frac{-A_{21}}{RT} \right) \quad (2.11)$$

Уравнението на Wilson позволява точно да се представи равновесието паричност в дву- и многокомпонентни разтвори, като се използват параметри само на бинарното взаимодействие. Друга положителна особеност на това уравнение е, че в него е отчетено влиянието на температурата.

NRTL модел (nonrandom two-liquid)

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.12)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2.13)$$

$$\tau_{12} = \Delta g_{12} / RT \quad (2.14)$$

$$\tau_{21} = \Delta g_{21} / RT \quad (2.15)$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12}\tau_{12} \quad (2.16)$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12}\tau_{21} \quad (2.17)$$

$$\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22} \quad (2.18)$$

α_{12} - константа, характерна за дадена система

Параметърът α_{ji} характеризира тенденцията на неслучайно разпределение на компонентите. Когато $\alpha_{ji} = 0$, локалните молни части са еднакви за целия разтвор. α_{ji} не зависи от температурата, а зависи от свойствата на молекулите (като склонност за образуване на Н-връзки). Стойностите на α_{ji} са в интервала 0,2 и 0,47. Когато $\alpha_{ji} < 0,426$, може да се предскаже неразтворимост на компонентите. Стойностите на α_{ji} за някои системи са следните:

1. $\alpha_{ji} = 0,2$ за наситени въглеводороди и полярни неасоцииращи се вещества (напр. н-хептан/ацетон).
2. $\alpha_{ji} = 0,3$ за смеси от неполярни вещества (напр. бензен/н-хептан); смес от неполярни и полярни (напр. бензен/ацетон); смес от неполярни, показващи отрицателно отклонение от закона на Раул (напр. ацетон/хлороформ) и показващи средно положително отклонение (напр. етанол/вода); смеси на вода с неасоцииращи се видове (напр. вода/ацетон).
3. $\alpha_{ji} = 0,4$ за смеси на наситени въглеводороди и техни флуорсъдържащи хомолози (напр. н-хексан/перфлуор-н-хексан).
4. $\alpha_{ji} = 0,47$ за смеси на алкохоли или други самоасоцииращи се молекули с неполярни (напр. етанол/бензен); смеси на вода с бутилгликол или пиридин.

Предимствата на уравнението NRTL е, че може да се прилага за системи, при които имаме фазово разслояване в течната фаза. Това го прави полезно при моделиране равновесното състояние в тройни системи с област, в която нямаме смесване.

3. Експериментално определяне и предсказване пламните температури на бинарни смеси

3.1. Експериментално определяне

Експерименталното определяне на пламните температури е извършено в закрит тигел Пенски-Мартенс модел PM 1, SUB (Berlin, Germany), фиг.3.1. Апаратът работи съгласно стандарт БДС ISO 2719.



Фиг. 3.1. Закрит тигел Пенски-Мартенс

В методиката за определяне бяха направени някои промени, тъй като апаратът не е снабден с термостат за охлаждане, а голяма част от изследваните смеси имат пламна температура по-ниска от стайната. При тези смеси, предварително приготвената и поставена в тигела проба, беше охлаждана в хладилна камера. Това беше наложено поради факта, че съгласно изискванията на стандарта, изпитването за пламна температура започва при около 10°C под очакваната стойност. Скоростта на нагряване също беше редуцирана до $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Съгласно изискванията на стандартния метод, скоростта на нагряване за течности, които имат пламна температура по-ниска от 0°C , е $1,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. По-бавното нагряване на пробата осигурява установяване на термодинамично равновесие между парите и течността. Нагряването се осигурява от електрически нагревател. За отчитане на температурата беше използван калибриран живачен термометър с диапазон от -7° до $+110^{\circ}\text{C}$. Като източник на запалване беше използван пламък, получен при изгаряне на пропан-бутан от газова бутилка. При провеждане на анализите, ако барометричното налягане е различно от 760 mm Hg

(101,3 kPa), стойността на пламната температура се коригира съгласно стандарта, а именно:

$$T_f = T_0 + 0,25(101,3 - P) \quad (3.1)$$

където:

T_0 - отчетената температура, $^{\circ}\text{C}$;

P – налягането при провеждане на експеримента.

За пламна температура на сместа се приема средната стойност от две измервания, които не се различават помежду си повече от 2°C . Всяко измерване се извършва с нова проба.

3.2. Методика за предсказване пламната температура на бинарни смеси

3.2.1. Математическа формулировка

За предсказване на пламната температура бяха използвани следните уравнения:

$$\frac{x_1 \gamma_1 P_1^s}{P_{fp,1}^s} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^s}{P_{fp,2}^s} = 1 \quad (3.2)$$

където:

x_1, x_2 - молни части на компонент 1 и 2 в течната фаза;

γ_1, γ_2 - коефициенти на активност на компонентите;

$P_{fp,1}^s, P_{fp,2}^s$ - налягане на парите на компонентите при температура равна на пламната им;

P_1^s, P_2^s - налягане на парите на компонентите при температура T .

Температурата, при която е изпълнено равенство (3.2) е пламната температура на сместа.

Ако сместа се отнася като идеална, коефициентите на активност са равни на 1 и уравнение (3.2) има вида:

$$\frac{x_1 P_1^s}{P_{fp,1}^s} + \frac{x_2 P_2^s}{P_{fp,2}^s} = 1 \quad (3.3)$$

За бинарни смеси с един горим компонент, ако означим с „1” негоримия компонент, уравнение (3.2) ще има вида:

$$\frac{x_1 \gamma_1 \cancel{P_1^{sat}}}{\cancel{P_{1,fp}^{sat}}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (3.4)$$

Ако сместа се отнася като идеална, $\gamma_2 = 1$ и уравнение (3.4) може да се запише като:

$$\frac{x_2 P_2^s}{P_{fp,2}^s} = 1 \quad (3.5)$$

Горното уравнение може да се запише и във вида:

$$P_2^s = \frac{P_{fp,2}^s}{x_2} \quad (3.6)$$

След логаритмуване двете страни на уравнение (3.6), се получава:

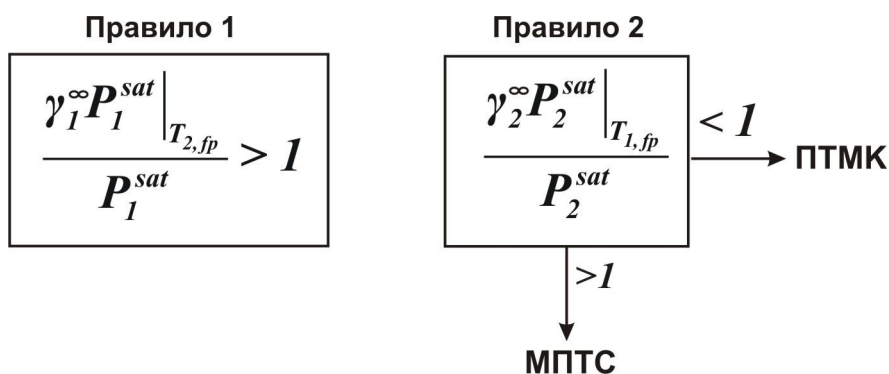
$$\log P_2^s = \log P_{fp,2}^s - \log x_2 \quad (3.7)$$

Заместваме в уравнението на Антоан и получаваме:

$$T = \frac{B_2}{(B_2 / (T_{fp,2} + C_2)) + \log x_2} - C_2 \quad (3.8)$$

Следователно, уравнение (3.8) може да се използва за изчисляване пламната температура на бинарни смеси с един горим компонент, ако те се отнасят като идеални.

За да се установи, дали една смес може да покаже МПТС или пламната температура е между тази на компонентите (ПТМК), беше използвано следното правило:



Фигура 3.2. Условия, необходими за МПТС на сместа

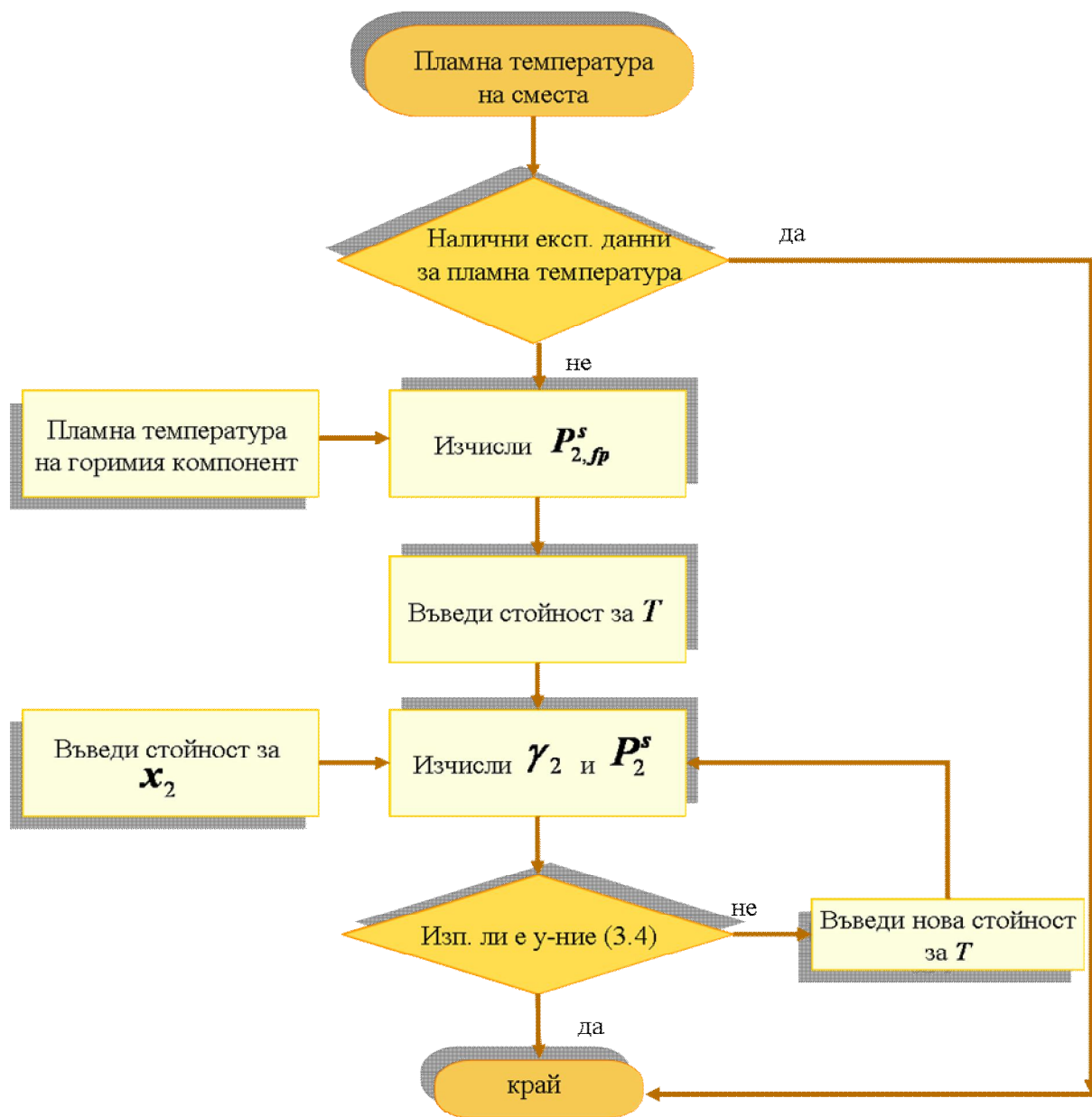
- с 1 се означава компонентът с по-ниска пламна температура $T_{fp,1} < T_{fp,2}$;
- изчислява се налягането на парите за всеки компонент при неговата пламна температура и при пламната температура на другия компонент;
- изчисляват се коефициентите на активност при безкрайно разреждане.

3.2.2. Алгоритъм за предсказване на пламните температури

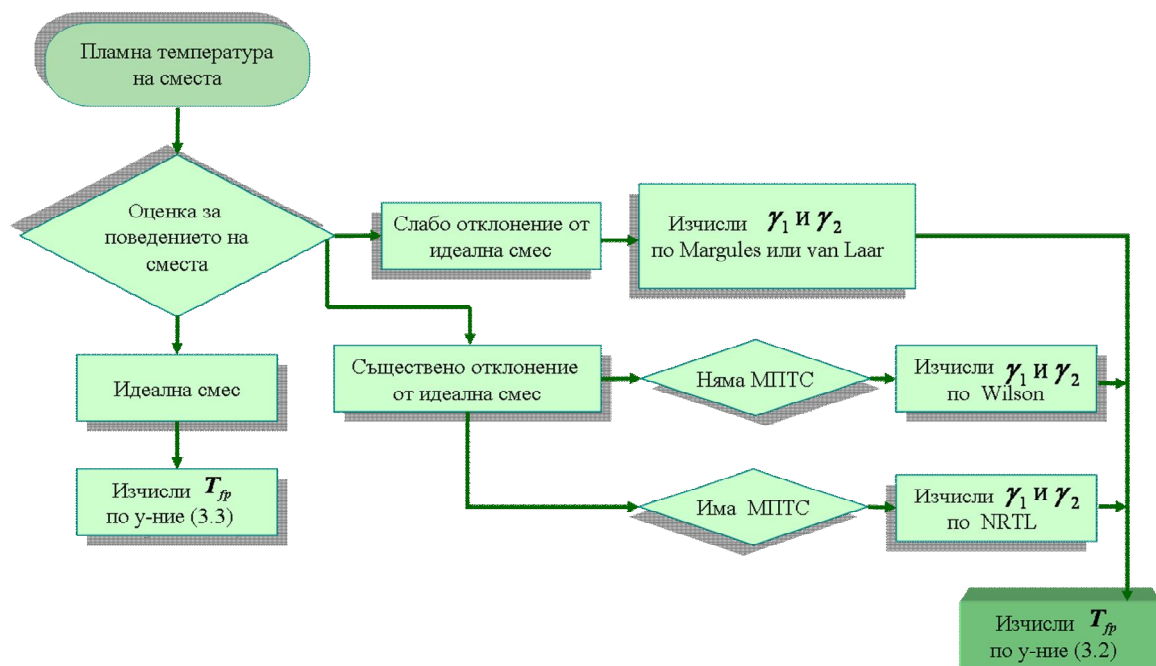
Алгоритъмът за предсказване на пламните температури на бинарни смеси може да се представи в следната последователност:

1. Въвеждане на пламните температури на компонентите - T_{fp1} и T_{fp2} .
2. Изчисляване на $P_{fp,1}^s, P_{fp,2}^s$.
3. Въвежда се концентрацията на компонентите.
4. Сместа се отнася като идеална – пламната температура на сместа се изчислява по уравнение (3.3).
5. Сместа се отклонява слабо от идеалното състояние, компонентите са неограничено разтворими – изчисляват се коефициентите на активност по уравненията на Margules или van Laar.
6. Задава се температура T между пламните температури на компонентите, изчисляват се P_1^s, P_2^s при тази температура и се проверява дали е изпълнено равенството (3.2). Ако не е изпълнено, се задава нова стойност на T и процедурата се повтаря. Температурата, при която е изпълнено равенството (3.2) е пламната температура на бинарната смес.

7. Сместа силно се отклонява от идеалното състояние – изчисляваме γ^∞ и проверяваме за наличие на МПТС съгласно правилото от фиг.3.2.
8. Ако сместа не показва наличие на МПТС, компонентите са неограничено разтворими – коефициентите на активност се изчисляват по уравнението на Wilson, след което се изпълнява процедурата, описана в т.6. За всяка зададена температура се пресмятат и коефициентите на активност.
9. Сместа показва наличие на МПТС, компонентите са частично разтворими – коефициентите на активност се изчисляват по NRTL уравнението и процедурата от т.6.



Фиг. 3.3. Блок-схема за определяне пламната температура на бинарна смес с един горим компонент



Фиг.3.4. Блок-схема за определяне пламната температура на бинарни смеси с два горими компонента

3.3. Бинарни смеси с един горим компонент

Пример за такива смеси са водно-органичните разтвори. В промишлеността обикновено това са отпадни разтвори от различни производства. Някои водно-алкохолни разтвори намират приложение като разтворители или се използват при производството на детергенти. Най-ниската пламна температура на такива разтвори е тази на горимия компонент. Разреждането с вода може да се използва за контролиране на пожароопасните им свойства.

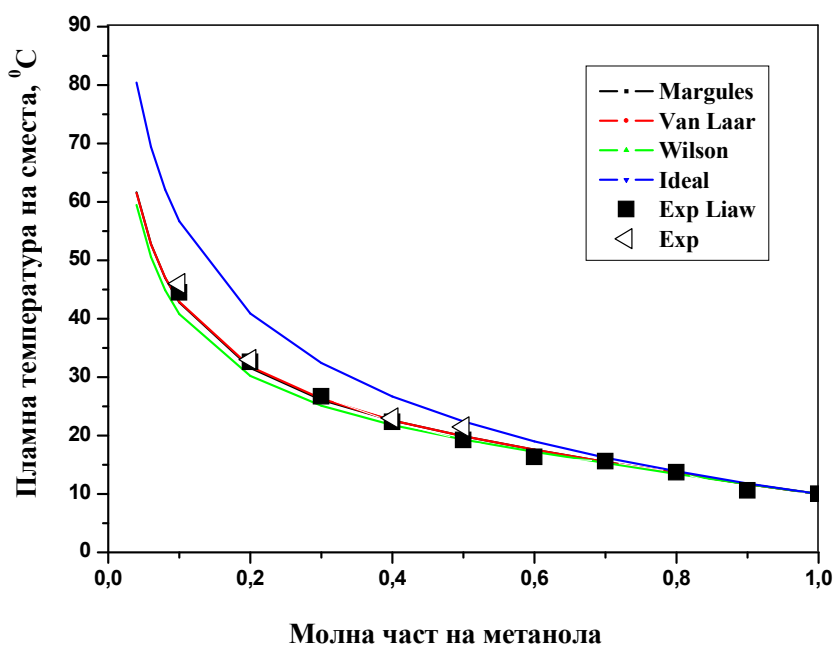
Водно-алкохолните разтвори показват отклонение от идеалното състояние. Термодинамичните им свойства са специфични поради наличието на водородни връзки и неполярни групи. При ниски температури (< 283 K) и концентрации се наблюдава отрицателно отклонение от закона на Раул, а при високи температури - положително отклонение.

За изследванията бяха подбрани първите 4 члена от хомоложния ред на наситените мастни алкохоли - метанол, етанол, пропанол и 2-пропанол, които са неограничено разтворими във вода и 1-пентанол, който е частично разтворим.

Коефициентите на активност бяха изчислени по уравненията Margules, van Laar, Wilson и NRTL. От сравнението на моделните и експерименталните стойности се вижда, че разглеждането на разтворите като идеални (коефициентът на активност е

равен на 1) води до големи отклонения в предсказаните пламни температури, особено при ниско съдържание на алкохол. Това отклонение нараства с нарастване въглеводородната верига на алкохола.

Предсказването на пламната температура при частично разтворимите смеси е значително по-сложно поради факта, че е необходимо да са известни равновесието течност-течност и течност-течност-пари. Характерна особеност за такива системи е това, че с изменение на състава на системата, концентрациите на двете течни фази, намиращи се в равновесие, остават постоянни, а се променят само техните количествени съотношения. Това води и до постоянни стойности на пламната температура в тази област от концентрации.

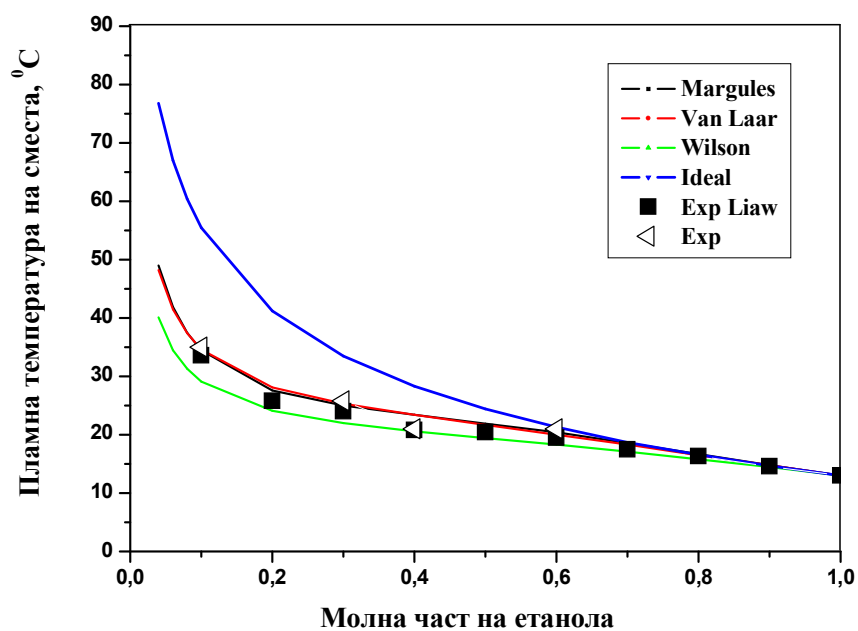


Фиг. 3.5. Пламна температура на смес вода (1) + метанол (2)

Табл.3.1. Експериментални и предсказани пламни температури за вода+метанол

x_2	T_{fp} Margul es	ΔT (M)	T_{fp} Laar	ΔT (L)	T_{fp} Wilson	ΔT (W)	T_{fp} Ideal	ΔT (I)	T_{fp} Exp [128]	T_{fp} Exp
1.0	10.0		10.0		10.0		10.0		10.0	
0.9	11.7	1.1	11.7	1.1	11.7	1.1	11.8	1.2	10.6	
0.8	13.6	0.1	13.6	0.1	13.4	0.3	13.9	0.2	13.7	
0.7	15.5	0.1	15.5	0.1	15.3	0.3	16.2	0.6	15.6	
0.6	17.6	1.3	17.6	1.3	17.2	0.9	19.0	2.7	16.3	
0.5	19.9	0.7	19.9	0.7	19.3	0.1	22.4	3.2	19.2	21.5
0.4	22.6	0.3	22.6	0.3	21.8	0.5	26.7	4.4	22.3	23.0
0.3	26.1	0.6	26.3	0.4	25.1	1.6	32.4	5.7	26.7	
0.2	31.6	1.0	31.8	1.2	30.2	2.4	40.9	8.3	32.6	33.0
0.1	42.8	1.7	42.9	1.6	40.8	3.7	56.7	12.2	44.5	46.0

$$\Delta T = |T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}}|$$

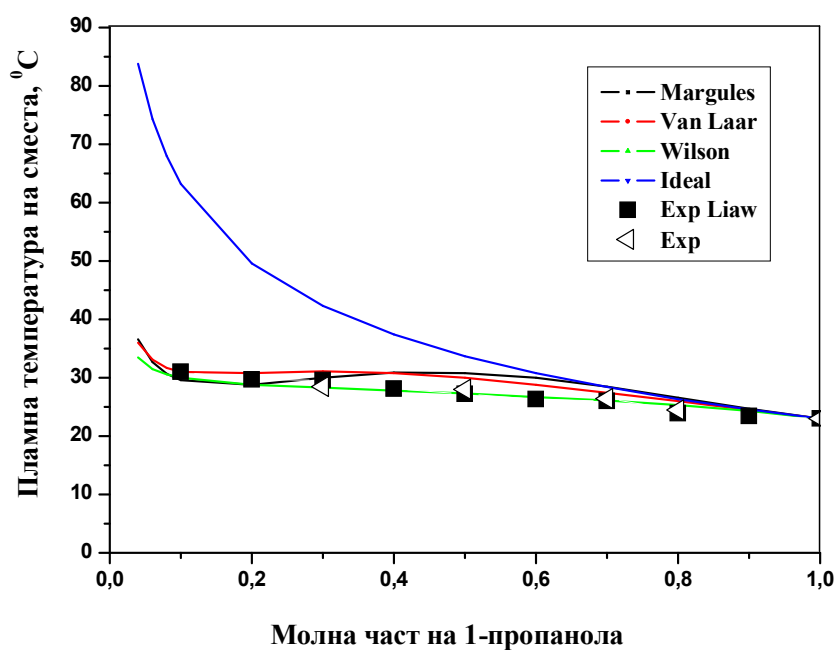


Фиг. 3.6. Пламна температура на смес вода (1) – етанол (2)

Табл.3.2. Експериментални и предсказани пламни температури за вода +етанол

x_2	T_{fp} Margules	ΔT (M)	T_{fp} Laar	ΔT (L)	T_{fp} Wilson	ΔT (W)	T_{fp} Ideal	ΔT (I)	T_{fp} Exp [128]	T_{fp} Exp
1.0	13.0		13.0		13.0		13.0		13.0	
0.9	14.8	0.2	14.8	0.2	14.5	0.1	14.7	0.1	14.6	
0.8	16.7	0.4	16.5	0.2	15.8	0.5	16.6	0.3	16.3	
0.7	18.6	1.1	18.3	0.8	17.1	0.4	18.7	1.2	17.5	
0.6	20.4	0.9	20.0	0.5	18.3	1.2	21.3	1.8	19.5	21.0
0.5	21.9	1.5	21.7	1.3	19.4	1.0	24.4	4.0	20.4	
0.4	23.4	2.6	23.4	2.6	20.6	0.2	28.3	7.5	20.8	21.0
0.3	25.0	1.0	25.3	1.3	22.0	2.0	33.5	9.5	24.0	25.8
0.2	27.6	1.8	28.1	2.3	24.1	1.7	41.2	15.4	25.8	
0.1	34.5	0.9	34.6	1.0	29.1	4.5	55.5	21.9	33.6	35.0

$$\Delta T = |T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}}|$$

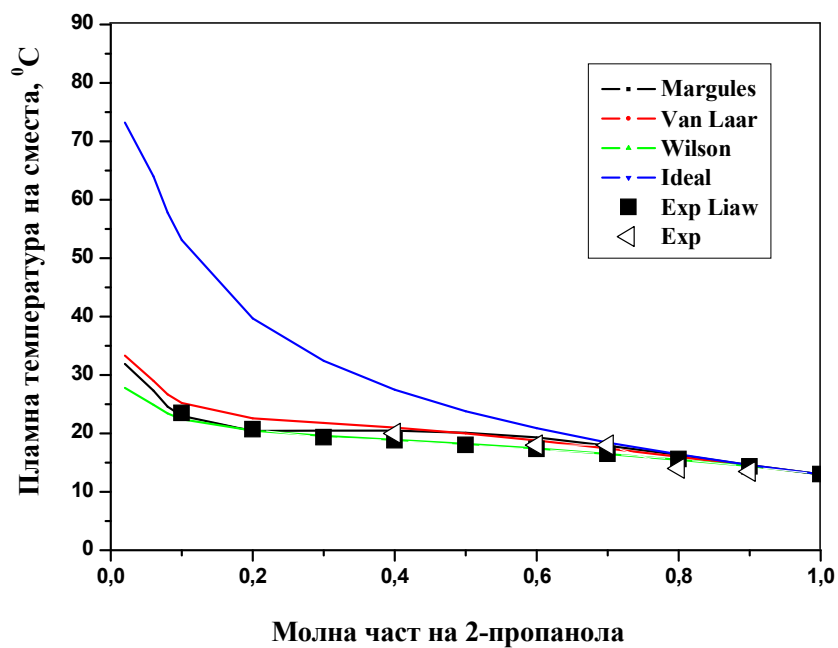


Фиг. 3.7. Пламна температура на смес вода (1) + 1-пропанол (2)

Табл.3.3. Експериментални и предсказани пламни температури за
вода (1) + 1-пропанол (2)

x_2	T_{fp} Margu les	ΔT (M)	T_{fp} Laar	ΔT (L)	T_{fp} Wilson	ΔT (W)	T_{fp} Ideal	ΔT (I)	T_{fp} Exp [128]	T_{fp} Exp
1.0	23.0		23.0		23.0		23.0	23.0	23.0	23.0
0.9	24.7	1.3	24.5	1.1	24.3	0.9	24.6	1.2	23.4	
0.8	26.6	2.7	26.0	2.1	25.3	1.4	26.3	2.6	23.9	24.5
0.7	28.5	2.5	27.4	1.4	26.1	0.1	28.4	2.4	26.0	26.4
0.6	30	3.7	28.8	2.5	26.7	0.4	30.8	4.5	26.3	
0.5	30.8	3.6	30.0	2.8	27.3	0.1	33.7	6.5	27.2	28.0
0.4	30.9	2.8	30.8	2.7	27.8	0.3	37.4	9.3	28.1	
0.3	30	0,4	31.1	1.5	28.3	1.3	42.3	12.7	29.6	28.5
0.2	28.8	0.9	30.8	1.1	28.8	0.9	49.6	19.9	29.7	
0.1	29.6	1.4	31.0	0	30.0	1.0	63.2	32.2	31.0	

$$\Delta T = |T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}}|$$



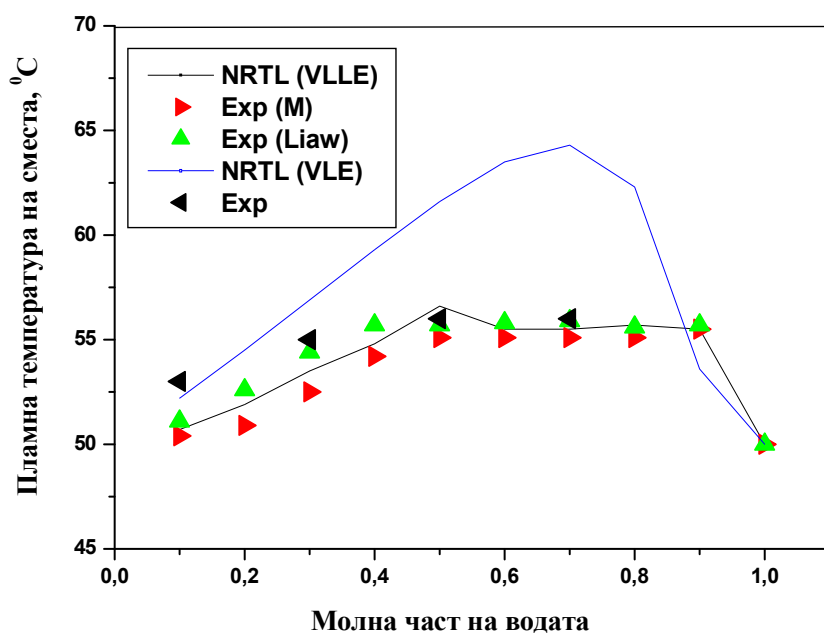
Фиг. 3.8. Пламна температура на смес вода (1) + 2-пропанол (2)

Табл.3.4. Експериментални и предсказани пламни температури за вода (1) + 2-пропанол (2)

x_2	T_{fp} Margules	ΔT (M)	T_{fp} Laar	ΔT (L)	T_{fp} Wilson	ΔT (W)	T_{fp} Ideal	ΔT (I)	T_{fp} Exp [128]	T_{fp} Exp
1.0	13.0		13.0		13.0		13.0		13.0	13.0
0.9	14.6	0.3	14.5	0.2	14.4	0.1	14.6	0.3	14.3	13.5
0.8	16.3	0.7	16.0	0.4	15.5	0.1	16.4	0.8	15.6	14.0
0.7	17.9	1.4	17.4	0.9	16.5	0.0	18.4	1.9	16.5	18.0
0.6	19.3	2.0	18.8	1.5	17.4	0.1	20.9	3.6	17.3	18.0
0.5	20.1	2.1	20.0	2.0	18.2	0.2	23.8	5.8	18.0	
0.4	20.5	1.7	21.0	1.2	18.9	0.1	27.5	8.7	18.8	20.0
0.3	20.5	1.2	21.8	2.5	19.6	0.3	32.4	13.1	19.3	
0.2	20.4	0.3	22.6	1.9	20.5	0.2	39.7	19.0	20.7	
0.1	23.0	0.5	25.2	1.7	22.4	1.1	53.1	29.6	23.5	

$$\Delta T = |T_{\text{exp}} - T_{\text{calc}}|$$

Както се вижда от табличните данни и от графиките, стойностите на пламните температури, изчислени по уравненията на Margules, van Laar и Wilson са почти едни и същи с експерименталните. По-голямо отклонение се забелязва при ниски концентрации на алкохола, ако за предсказването се приеме, че сместа се отнася като идеална. С нарастване молекулната маса на алкохола се забелязва все по-голямо отклонение от експерименталните данни, като при пропанола и 2-пропанола достига до 20-30⁰C.



Фиг. 3.9. Пламна температура на смес вода (1) + 1-пентанол (2)

Таблица 3.5. Пламна температура на смес вода (1) – пентанол (2)

x_1	T_f^* NRTL (VLLE) [221]	$T_{f,\text{exp}}^*$ Exp [221]	$T_{f,\text{exp}}^{\text{Liaw}}$ Exp [133]	T_f^{NRTL} NRTL (VLE)	$T_{f,\text{exp}}$ Exp.
1.0	50.0	50.0	50.0	50.0	
0.1	50.7	50.4	51.1	52.2	53.0
0.2	51.9	50.9	52.6	54.5	
0.3	53.5	52.5	54.4	56.9	55.0
0.4	54.8	54.2	55.7	59.3	
0.5	56.6	55.1	55.7	61.6	56.0
0.6	55.5	55.1	55.8	63.5	
0.7	55.5	55.1	55.9	64.3	56.0
0.8	55.7	55.1	55.6	62.3	
0.9	55.5	55.5	55.7	53.6	

NRTL уравнението добре предсказва пламните температури за сместа вода – 1 – пентанол, при която съществува област на частична разтворимост. Както се вижда от графиката, при концентрации от $0,3 < x_1 < 0,9$ пламната температура остава постоянна.

3.4. Регресионни математични модели за водно-алкохолни разтвори с напълно разтворими компоненти

На базата на експерименталните или предсказаните по някой от термодинамичните модели резултати за пламната температура на водно-алкохолните разтвори са получени регресионни зависимости, като единият вид са полиноми от вида:

$$T_{fp} = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 \quad (3.7)$$

където x е молна част на горимия компонент.

Освен полиномна регресия, беше използвана зависимост от групата на рационалните функции или т.нар. реципрочна функция, която изисква първоначално нормализиране на експерименталните пламни температури на сместа чрез пламната температура на горимия компонент:

$$y = \frac{1}{a + bx} \quad y = \frac{T_{fp}}{T_{fp}(x=1.0)} \quad (3.8)$$

От уравнение (3.8) следва, че $a + b \approx 1$, защото при $x \rightarrow 1$, $y \rightarrow 1$.

Рационалната функция има предимство пред полиномната зависимост, защото съдържа само 2 коефициента. На практика и двете уравнения водят до почти една и съща грешка на апроксимацията в интервала $0,1 \leq x \leq 1,0$. В табл. 3.10 са дадени регресионните зависимости, получени на база експериментални резултати.

Табл. 3.6. Регресионни модели за водно-алкохолни разтвори

Бинарна смес	Полиномна апроксимация	Реципрочна апроксимация
Вода - Метанол	$FP = 56.7 - 148x + 187x^2 - 86.1x^3$ $R^2 = 0.995$; $SSE=5.52$	$T_{FP}/T_{FP(x=1.0)} = (0.148 + 0.765x)^{-1}$ $R^2 = 0.995$; $\chi^2 = 0.00576$
Вода - Етанол	$FP = 40.2 - 86.1x + 122x^2 - 63x^3$ $R^2 = 0.983$; $SSE=5.54$	$T_{FP}/T_{FP(x=1.0)} = (0.345 + 0.608x)^{-1}$ $R^2 = 0.964$; $\chi^2 = 0.00856$
Вода – 1-пропанол	$FP = 31.5 - 5.29 - 8.7x^2 + 5.36x^3$ $R^2 = 0.984$; $SSE=1.12$	$T_{FP}/T_{FP(x=1.0)} = (0.705 + 0.290x)^{-1}$ $R^2 = 0.976$; $\chi^2 = 0.0004$
Вода – 2-пропанол	$FP = 26.2 - 34.0x + 48.2x^2 - 27.6x^3$ $R^2 = 0.994$; $SSE=0.53$	$T_{FP}/T_{FP(x=1.0)} = (0.526 + 0.413x)^{-1}$ $R^2 = 0.967$; $\chi^2 = 0.00208$

3.5. Бинарни смеси с два горими компонента

За разлика от смесите с един горим компонент, при които най-ниската пламна температура е тази на чистия горим компонент, при тези бинарни смеси могат да се наблюдават различни отклонения. Ако молекулите на компонентите са близки по състав и размер или бинарната смес е от вещества от един и същ хомоложен ред, то тя ще има отнасяния като идеален разтвор. При силно неидеалните смеси могат да се очаква минимални или максимални екстремуми, подобни на ниско и високо кипящите азеотропи.

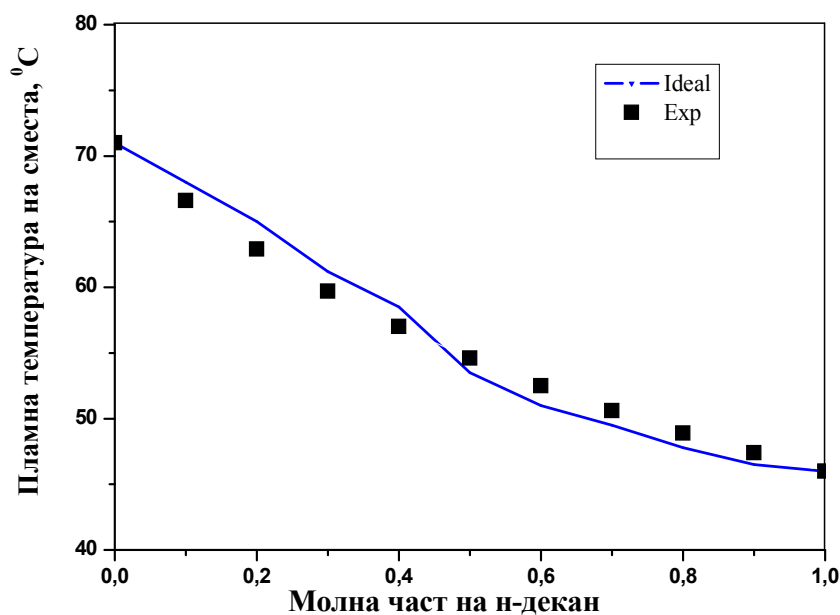
3.5.1. *n*-Декан (1) + *n*-Додекан (2)

Веществата, образувачи тази смес са от един и същ хомоложен ред, следователно тя се отнася почти като идеален разтвор. Пламните температури са предсказани само по този модел. Както се вижда от получените зависимости, предсказаните и експерименталните стойности са много близки, табл. 3.7., фиг. 3.10.

Таблица 3.7. Пламна температура на смес

n-декан (1) + *n*-додекан (2)

x_1	T_{fp} Ideal	ΔT (I)	Exp. [138]
1	46.0	0.0	46.0
0.9	47.4	0.9	46.5
0.8	48.9	1.1	47.8
0.7	50.6	1.1	49.5
0.6	52.5	1.5	51.0
0.5	54.6	1.1	53.5
0.4	57.0	1.5	58.5
0.3	59.7	1.5	61.2
0.2	62.9	2.1	65.0
0.1	66.6	1.4	68.0
0	71.0	0.0	71.0

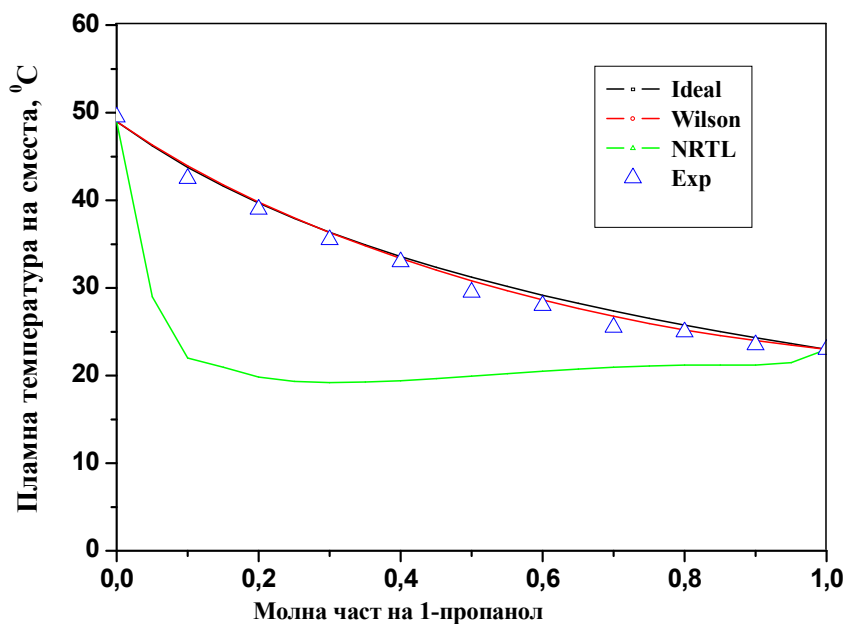


Фиг.3.10. Пламна температура на смес н-декан –н-додекан

3.5.2. 1-пропанол (1) + 1-пентанол (2)

Табл.3.8. Пламна температура на смес 1-пропанол (1) + 1-пентанол (2)

x_1	T_{fp} Exp	T_{fp} Ideal	ΔT (I)	T_{fp} Wilson	ΔT (W)	T_{fp} NRTL	ΔT (N)
0	49.5	49.5	0.0	49.5	0.0	49.5	0.0
0.1	42.5	43.8	1.3	43.9	1.4	23.3	19.2
0.2	39.0	39.7	0.7	39.8	0.8	19.8	19.2
0.3	35.5	36.3	0.8	36.3	0.8	19.2	16.3
0.4	33.0	33.6	0.6	33.4	0.4	19.4	13.6
0.5	29.5	31.2	1.7	30.8	1.3	19.9	9.6
0.6	28.0	29.2	1.2	28.6	0.6	20.5	7.5
0.7	25.5	27.4	1.9	26.8	1.3	20.9	4.6
0.8	25.0	25.8	0.8	25.2	0.2	21.2	3.8
0.9	23.5	24.3	0.8	24.0	0.5	21.2	2.3
1.0	23.0	23.0	0.0	23.0	0.0	23.0	0.0



Фиг. 3.11. Пламна температура на смес 1-пропанол + 1-пентанол

Двете вещества от тази смес са от един и същ хомоложен ред, което предполага, че сместа ще се отнася като идеална. Предсказаните пламни температури по уравнението на Wilson и като идеален разтвор са почти еднакви с експерименталните стойности. При използване на NRTL модела, както се вижда от фиг.3.11, за всяка една концентрация $x_1=0,2$ до $0,9$ сместа показва МПТС.

3.6. Бинарни смеси, показващи минимална пламна температура

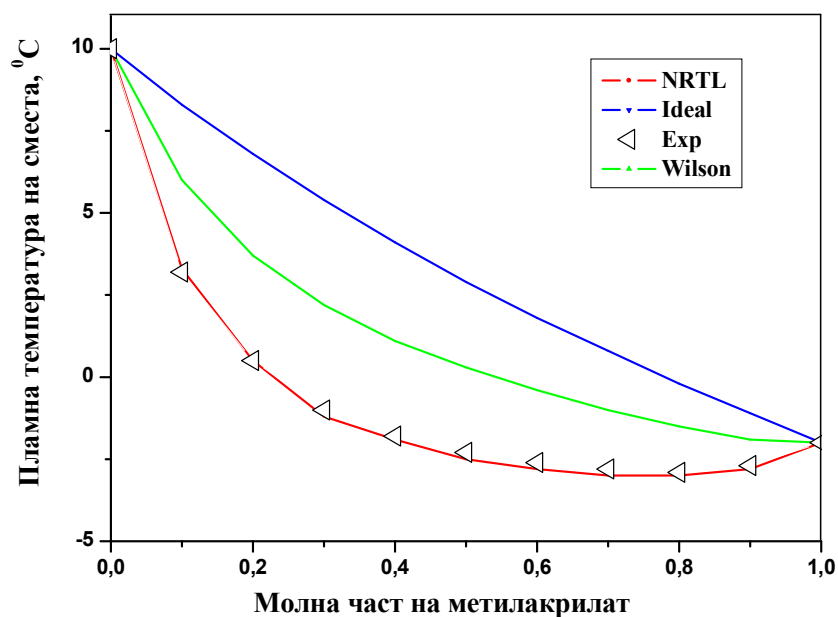
От гледна точка на оценката на риска, смесите, които имат пламна температура по-ниска от тази на компонента с най-ниска пламна температура (МПТС) (MFPB - Minimum Flash Point Behavior), са от особено значение и интерес. Оценката за МПТС е необходима както при експерименталното определяне, така и при предсказването на пламната температура. Ако предварително не е установено дали дадена смес отговаря на правилата от фиг. 3.2, не може адекватно да се установи при какви температурни условия да се проведе експериментът. От друга страна, липсата на тази информация води до грешно определяне на температурния интервал, за който ще се извършват итерационните изчисления, от което следва, че и предсказаните пламни температури ще бъдат много неточни.

3.6.1. Метилакрилат (1) + Метанол (2)

Стойностите, които се получават съгласно «правило 1» и «правило 2» са съответно 7.1509 и 1.6853, което предполага наличие на МПТС. Това се потвърждава от експерименталните и предсказаните с NRTL пламни температури. При концентрации $x_1=0.5$ до 0.9 сместа показва наличие на МПТС.

Табл. 3.9. Пламна температура на смес метилакрилат(1)+ метанол (2)

x_1	T_{fp} Exp [130]	T_{fp} NRTL	ΔT (N)	T_{fp} Wilson	ΔT (W)	T_{fp} Ideal	ΔT (I)
1.0	-2.0	-2.0	0	-2.0	0.0	-2.0	0.0
0.9	-2.7	-2.8	0.1	-1.9	0.8	-1.1	1.6
0.8	-2.9	-3.0	0.1	-1.5	1.4	-0.2	2.7
0.7	-2.8	-3.0	0.2	-1.0	1.8	0.8	3.6
0.6	-2.6	-2.8	0.2	-0.4	2.2	1.8	3.4
0.5	-2.3	-2.5	0.2	0.3	2.6	2.9	5.2
0.4	-1.8	-1.9	0.1	1.1	2.9	4.1	5.9
0.3	-1.0	-1.2	0.2	2.2	3.2	5.4	6.4
0.2	0.5	0.5	0	3.7	3.2	6.8	6.3
0.1	3.2	3.3	0.1	6.0	2.8	8.3	5.1
0.0	10.0	10.0	0	10.0	0.0	10.0	0.0



Фиг. 3.12. Пламна температура на смес метилакрилат+метанол

3.6.2. Октан (1) + 1-Бутанол (2)

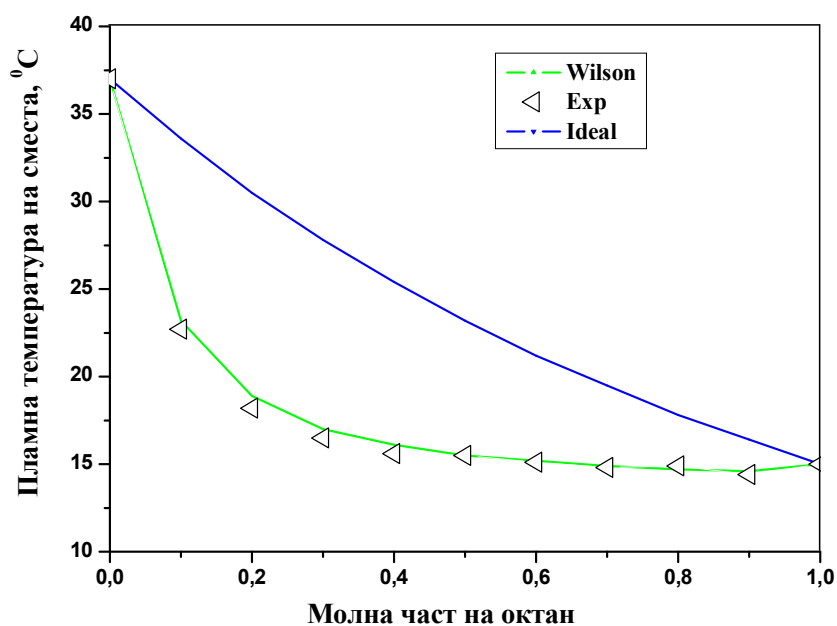
За пресмятане на коефициентите на активност е използвано уравнението на Wilson. Стойностите, които се получават съгласно «правило 1» и «правило 2» са съответно 19.2662 и 2.0977, което предполага наличие на МПТС. Това се потвърди, както от моделните, така и от експерименталните стойности.

Табл. 3.10. Пламна температура на смес октан+1-бутанол

x_1	T_{fp} Exp [130]	T_{fp} Wilson	ΔT (W)	T_{fp} Ideal	ΔT (I)
1.0	15.0	15.0	0.0	15.0	0.0
0.9	14.4	14.6	0.2	16.4	2.0
0.8	14.9	14.7	0.2	17.8	2.9
0.7	14.8	14.9	0.1	19.5	4.7
0.6	15.1	15.2	0.1	21.2	6.1
0.5	15.5	15.5	0.0	23.2	7.7

Табл. 3.10. (продължение)

0.4	15.6	16.1	0.5	25.4	9.8
0.3	16.5	17.0	0.5	27.8	11.3
0.2	18.2	18.9	0.7	30.5	12.3
0.1	22.7	23.2	0.5	33.6	10.9
0.0	37.0	37.0	0.0	37.0	0.0



Фиг. 3.13. Пламна температура на смес октан+1-бутанол

3.7. Бинарни смеси, показващи максимална пламна температура

Пламната температура на бинарни смеси, които показват отрицателно отклонение от закона на Раул, много често е по-висока от тази на компонентите. Условието, дадена смес да показва максимална пламна температура могат да се определят като:

$$\gamma_1^\infty P_1^{sat} \Big|_{T_{2,fp}} / P_{1,fp}^{sat} \leq 1 \quad (3.9)$$

$$\gamma_2^\infty P_2^{sat} \Big|_{T_{1,fp}} / P_{2,fp}^{sat} < 1 \quad (3.10)$$

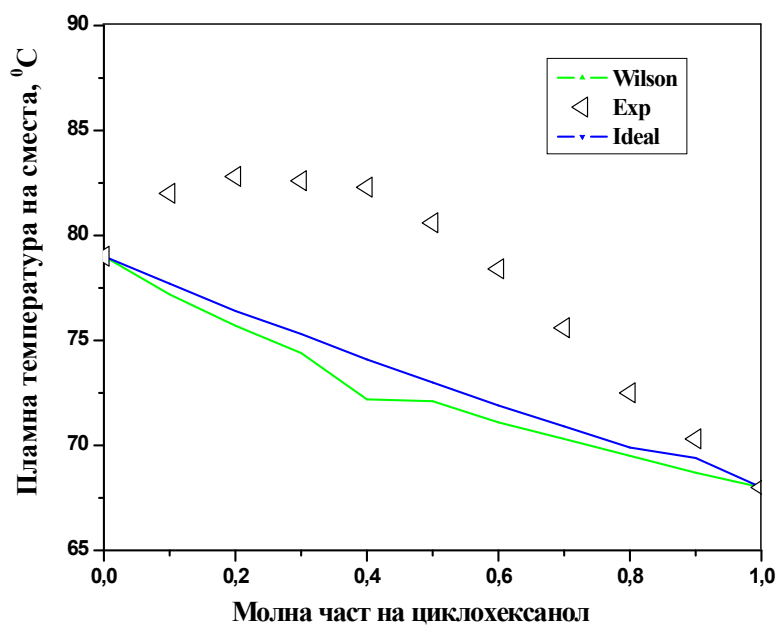
3.7.1. Циклохексанол (1) + Фенол (2)

За пресмятане на коефициентите на активност е използвано уравнението на Wilson.

Тази смес показва по-високи пламни температури за всички концентрации на компонентите. Изчислените стойности по неравенствата (3.9) и (3.10), като за пресмятането на коефициентите на активност при безкрайно разреждане е използвано уравнението на Wilson се получават съответно стойности 0.4693 и 0.1146.

Таблица 3.11. Пламна температура на смес
циклохексанол (1)- фенол (2)

x_1	T_{fp} Exp	T_{fp} Wilson	ΔT (W)	T_{fp} Ideal	ΔT (I)
1	68.0	0.0	68.0	0.0	68.0
0.9	68.7	-1.6	69.4	-0.9	70.3
0.8	69.5	-3.0	69.9	-2.6	72.5
0.7	70.3	-5.3	70.9	-4.7	75.6
0.6	71.1	-7.3	71.9	-6.5	78.4
0.5	72.1	-8.5	73.0	-7.6	80.6
0.4	72.2	-10.1	74.1	-8.2	82.3
0.3	74.4	-8.2	75.3	-7.3	82.6
0.2	75.7	-7.1	76.4	-6.4	82.8
0.1	77.2	-4.8	77.7	-4.3	82.0
0	79.0	0.0	79.0	0.0	79.0



Фиг. 3.14. Пламна температура на смес циклохексанол + фенол

Както се вижда от фиг.22, за целия концентрационен интервал сместа показва по-високи пламни температури от тези на компонентите.

ОБЩИ ИЗВОДИ

Въз основа на извършената изследователска работа, в дисертационния труд могат да се посочат следните резултати, които представляват научно-иновационен принос:

1. Създаден е алгоритъм и математичен модел (уравнения 3.2, 3.3, 3.4, 3.8) за предсказване пламните температури на бинарни смеси с един и два горими компонента.
2. Създадена е база данни, която съдържа физикохимични и термодинамични свойства на индивидуалните вещества, необходими за изчисленията.
3. От направените експерименти е видно, че повечето бинарни смеси се отклоняват от идеалното състояние. Това налага за всяка една такава смес да се изчислят коефициентите на активност.
4. Сравнението на експерименталните и моделните стойности показва, че изборът на термодинамичен модел за пресмятане на коефициента на активност има изключително важно значение за достоверността на предсказаните пламни температури (фиг. 3.13 и фиг.3.14)
5. За предсказване пламните температури на водно-алкохолни разтвори за пръв път са използвани уравненията на Margules и van Laar. От получените резултати се вижда, че макар и да не отчитат влиянието на температурата върху изменението на коефициентите на активност, предсказаните стойности на пламната температура на водно-алкохолните разтвори са съпоставими с експерименталните.
6. За смеси, които значително се отклоняват от идеалното състояние, но компонентите са неограничено разтворими, установихме, че най-добри резултати за предсказаните пламни температури се получават, ако коефициентите на активност се изчисляват по уравнението на Wilson. Предимството на това уравнение е, че се отчита зависимостта на коефициентите на активност не само от концентрацията на компонентите, а и от температурата.
7. При смесите с частично разтворими компоненти най-подходящият термодинамичен модел е NRTL. Ако е известен концентрационният интервал

на частична разтворимост, може да се изчислят пламните температури само за граничните условия. За всяка една концентрация между тези стойности, пламната температура има постоянна стойност.

8. Предсказването на пламната температура дава изключително полезна информация като предварителна прогноза. При липса на такава прогноза, експерименталното определяне изисква провеждането на много тестове, което е трудоемко и финансово неизгодно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Направените изводи дават основание да се твърди, че поставената цел в дисертационния труд е постигната. Основните приноси на дисертацията имат научно-приложен характер. Прилагането на разработения алгоритъм при класификация на бинарни смеси или като предварителна оценка, на базата на която много по-лесно биха се провели експерименталните тестове, ще бъде от практическа полза за всяка една производствена фирма или лаборатория, която извършва определяне на пламни температури по експериментален път.

Част от резултатите по дисертационния труд са публикувани в български и международни научни списания с импакт фактор.

Списък на публикации по дисертацията

1. M. Hristova, D.Damgaliev, D.Popova, Estimation of water-alcohol mixture flash point, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2010,45, 1, 19-24
2. M.Hristova, D.Damgaliev, J.Hristov, Practical Data Correlation of Flashpoints of Binary Mixtures by Reciprocal Function: the concept and numerical examples, *J. Thermal Science*, 2011, Vol. 15, No. 3, pp. 905-910
3. M. Hristova, D. Damgaliev, J. Hristov, Straightforward Dimensionless Experimental Formulae for Flash Point of Binary Mixtures of two Flammable Components, *Journal Thermal Science*, 4, 2012, 969-985

Забелязани цитати на статия 1 в:

1. St.Hall, Rules of Thumb for Chemical engineers, 5th ed., Butterworth-Heinemann, 2012, p.328