

## РЕЦЕНЗИЯ

на

### ДИСЕРТАЦИОНЕН ТРУД

**НА ТЕМА** „МАТЕМАТИЧЕСКО МОДЕЛИРАНЕ И РАЗРАБОТВАНЕ НА МЕТОДИКА ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПЛАМНИТЕ ТЕМПЕРАТУРИ НА БИНАРНИ СМЕСИ”“

**АВТОР:** маг.инж. Мариана Иванова Христова – главен асистент

за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР“

**РЕЦЕНЗЕНТ:** проф.д-р инж.Михаил Атанасов МИХАЙЛОВ, ръководител на катедра „Руднична вентиляция и техническа безопасност“ в МГУ”Св.Иван Рилски“-София, определен за член на научно жури с писмо №ИДС-20-82 от 14.02.2013 на Ректора на ХТМУ, избран за рецензент от Научното жури на 22.02.2013г.

#### I. КРАТКИ БИОГРАФИЧНИ ДАННИ ЗА ДОКТОРАНТА

Мариана Христова (по баща - Брайкова) е родена през 1957 година в град Казанлък, където завършила средното си образование в Математическа гимназия. През 1980г. се дипломира във ВХТИ като инженер-химик по специалността „Технология на органичния синтез и горивата“ с много добър успех. Инженерният стаж е в областта на научните изследвания и протича последователно в НПЦ „Специални полимери“, НИС при ВХТИ и НПСК „Конструкционни полимери“. От 1987 година е преподавател в катедра „Основи на химичната технология“, където работи и в момента на длъжност „главен асистент“.

През ноември 2010 година е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка по научна специалност 02.19.01 „Техника на безопасността на труда и противопожарна техника (по отрасли)“ с тема на дисертационната работа, идентична на заглавието на рецензирания труд.

Положила два изпита: широкопрофилен – по английски език и по научната специалност на докторантурата - с обширното название „Химични технологии – Техника на безопасността и противопожарна техника“, с отличен среден успех.

В края на 2012 година е отчислена с право на защита, една година преди законовия максимален срок за подготовка на дисертацията.

#### II. ОБЩО ПРЕДСТАВЯНЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд се състои от увод, три части, изводи и 3 приложения, изложени на 142 страници, с 33 фигури и 47 таблици. Цитирани са 228 литературни източника, публикувани в периода 1917-2009 година, от които 2-на кирилица и 226 – на латиница, включително 3 публикации на автора на дисертационния труд.

Темата на дисертационния труд е в областта на пожарната безопасност на горими течности, и по-конкретно е насочена към търсенето на адекватни модели за определяне на пламната температура на бинарни смеси – водни разтвори на горими течности и смеси на две горими течности.

Докторантът инж. Мариана Христова е провела изследванията по поставения проблем под научното ръководители доц.д-р Димитър Дамгалиев и доц.д-р Йордан Христов във Факултета по химични технологии на ХТМУ.

### **III. АКТУАЛНОСТ НА РАЗРАБОТВАНИЯ ПРОБЛЕМ**

Използването на пламната температура, като общ индикатор за пожарната опасност на запалимите и горимите течности започва през XIX-ти век, когато керосинът е основното гориво, което се търгува. Собствениците на дестилационни инсталации започват да оставят в керосина все повече от по-летливия бензин, което става причина за множество пожари и експлозии в индустрията и бита. За да се ограничи тази опасна практика са въведени нови норми за безопасност, включително и индикатор на пожарната опасност – пламната температура на течните горива.

Целта на изследването в дисертационния труд е да се разработи методика за предсказване на пламната температура на бинарни смеси, чрез оптимално съчетаване на адекватни термодинамични модели с достатъчни експериментални резултати.

**Актуалността** на целта произтича от следните обективни обстоятелства:

- ⇒ Пламната температура - най-важната характеристика на пожарната и експлозивна опасност на горимите течности, която се доказва експериментално. След сто години изследвания и нормативно регламентиране нейното определяне не е уеднаквено и все още се извършва по два метода – в затворен и отворен тигел. Това е парадокс, противоречащ на принципите на безопасността, при положение че всички горими течности се съхраняват в условия, минимизиращи тяхното изпарение. Нормативното присъствие на тест в отворен тигел не осигурява безопасност и ни връща исторически към комерсиална причина, заради която „пламната температура“ е въведена;
- ⇒ Липсва признат универсален метод за предсказване на пламната температура, с присъщо необходимата за моделен и достатъчна за практически анализ на безопасността на процесите точност;
- ⇒ В термодинамичните модели за пресмятане на коефициентите на активност е необходимо да се знаят бинарните параметри на взаимодействие за предсказване на пламната температура на неидеални смеси. Изборът на адекватен модел за тези смеси е първичното условие за предсказване на реални пламни температури;

**Значимостта** на проблема, за нашата страна, произтича от следните условия:

- ⇒ Необходимост от нов подход при оценката и управлението на рисковете от пожар в част „Пожарна безопасност“ на инвестиционните проекти, включително за пожарната и експлозивна опасност при получаването, преработката, складирането и съхранението на смеси на горими течности, техни водни разтвори, и влиянието на модифициращи добавки с различна пламна температура към горими течности, базови горива и смазочни масла;
- ⇒ Регламент #1272 от 2008г. въвежда в ЕО глобална хармонизирана система за класификация на опасните вещества и смеси, в три категории:

**ИЗКЛЮЧИТЕЛНО ЗАПАЛИМИ, СИЛНО ЗАПАЛИМИ И ЗАПАЛИМИ,**

в зависимост от пламната им температура и температурата на кипене.  
Въвеждането на тези категории би трявало да промени изискванията на

действащите правила за пожарна безопасност на процесите и обектите, като основен параметър на опасността ще остане пламната температура на течностите и техните смеси;

- ⇒ Водни разтвори с ниско съдържание на алкохоли, класифицирани в практиката като производствени „отпадъци”, са създавали неведнъж екологични проблеми, поради това че въпреки разреждането с вода запазват ниска пламна температура.

#### IV. СТЕПЕН НА ПОЗНАВАНЕ НА ПРОБЛЕМА

Проучването на автора обхваща всички исторически и съвременни решения на проблема за предсказването на пламната температура. То не е литературна справка, а има характера на задълбочен анализ, който позволява на автора да формулира аргументирано задачите, които трябва да реши за постигане на поставената цел.

В анализа на методите за предсказване на пламната температура присъстват и публикациите [13,22.23.24] от изследвания на Майкъл Забетакис и Мартин Хертцберг в PRC на бившето Минно бюро, които през 60-те и 70-те години поставиха теоретично-експерименталната основа за еволюция на решението на проблема.

Докторантът задълбочено и точно е анализирал литературните източници, исторически и до съвременните методи за анализ и предсказване. Формулираните с края на първа глава изводите от анализа са правилни, коректни и точни. На тази основа са дефинирани задачите, решението на който могат да доведат до постигане на поставената цел.

#### V. ОЦЕНКА НА РЕШЕНИЕТО НА ПОСТАВЕННИТЕ ЗАДАЧИ

Докторантът си поставя шест задачи за постигане на целта, решението на които е изложено в глава втора и трета на труда..

##### 5.1. Термодинамика на разтвори – математическо моделиране на фазовото равновесие

Дефинирани основните понятия - интензивни и екстензивни величини, химическият потенциал, парциалните молярни величини и пр..

Условията за фазово равновесие са разгледани за идеални и реални разтвори. Естествено е фокусирането върху отклоненията от закона на Раул за реалните разтвори и фазовото равновесие в бинарни смеси с ограничена разтворимост на компонентите.

##### 5.1. Математическото моделиране на фазовото равновесие е разгледано в 6 варианта от гледна точка на приложимост:

- ⇒ три по-традиционнни (стари) модели за бинарни, близки до идеалните смеси, за неелектролитни и смеси с неограничена разтворимост;
- ⇒ три съвременни математични модела, приложими за реални смеси – с частична разтворимост, с голямо отклонение от идеалното състояние и смеси за които липсват данни за параметрите на взаимодействие.

В резултат на анализа са направени обосновани изводи за областта на приложимост на всеки от тези модели, адекватно на спецификата на бинарната смес.

### **5.2. Експериментално определяне и предсказване на пламните температури на бинарни смеси**

В тази част от работата на докторанта е изложена предлаганата от него теоретично-експериментална методика за определяне на пламната температура на бинарни смеси:

- ⇒ описана е експерименталната установка и методиката за предсказване на пламните температури
- ⇒ дадени са методите за определяне налягането на наситените пари и коефициентите на активност като необходими параметри за намиране пламната температура
- ⇒ разработени са блок –схемите на алгоритъма за предсказване пламните температури на бинарни смеси с една и две горими компоненти, с използване на итерационен метод.

### **5.3. Експериментално определяне пламните температури на бинарни водно-алкохолни смеси с един горим компонент:**

- ⇒ результатите от експериментите за смеси от пет вида алкохоли и вода, които са с напълно разтворими компоненти.. са представени в табличен и графичен вид и са сравнени с изчислени по различни модели. Определена е зависимостта на пламната температура в зависимост от концентрацията на компонентите.
- ⇒ Показани са и отклоненията между експерименталните данни и изчислените по уравненията за идеални смеси;
- ⇒ на база на експериментите или предсказаните по някой от термодинамичните модели са получени регресионни зависимости по които удобно може да се изчислява пламната температура, в тези случаи чрез температурата на кипене и др. параметри на компонентите.

### **5.4. Експериментално определяне пламните температури на бинарни смеси с два горими компонент**

- ⇒ Определена е пламната температура в зависимост от концентрацията на компонентите, показани са и отклоненията между предсказаните и измерените пламни температури в табличен и графичен вид
- ⇒ Показани са и отклоненията между експерименталните данни и изчислените по уравненията за идеални смеси
- ⇒ Резултатите от експеримента, са сравнени с изчислени по различни модели за смеси с два горими компонента, при които се наблюдават различни отклонения вследствие вариациите на пламните им температури;

### **5.5. Експериментално определяне пламните температури на бинарни смеси показващи минимални пламни температури**

- ⇒ дадени са резултатите от тестовете, както и тези изчислени по различни модели на смеси с два горими компонента, при които могат и се

наблюдават различни отклонения вследствие вариациите на пламните им температури. Показани са отклоненията между експерименталните данни и изчислените по уравненията за идеални смеси.

- ⇒ показани са и отклоненията между предсказаните и измерените пламни температури в табличен и графичен вид
- ⇒ на основата на експериментите или предсказаните по някой от термодинамичните модели са получени регресионни зависимости за бинарни смеси с два горими компонента, по които удобно може да се изчислява пламната температура в тези случаи, чрез температурата на кипене и др. параметри на компонентите.

Моята преценка за решението на поставените задачи е, че авторът е приложил системно адекватен на сложността и отговорността за практическо приложение на поставените задачи подход, включително:

- ⇒ коректно прилагане на съществуващите модели;
- ⇒ точно описание на методиката на изследване и подробно представяне на експерименталните резултати, което е условие за тяхната възпроизводимост;
- ⇒ анализ на резултатите, извършен с прилагане на принципа на разумната практическа достатъчност на сложността на прилаганите методи, предлаганата методика и апроксимация;
- ⇒ предлаганата методика е проверена, проверяма и дава минимална свобода при интерпретация на предсказаните резултати, в границата на грешката на експеримента.

## VI. КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ И ВЪПРОСИ

При проведените експерименти със затворен тигел пламните температури са определяни като се взема предвид само барометричното налягане в момента на опита. Не е ясно дали относителната влажност и температурата на въздуха не оказват влияние, особено при водно-алкохолните смеси, които са с максимална разтворимост. Парите на етиловия алкохол реагират с влагата във въздуха, въпросът е доколко това влияние се запазва и над повърхността на водно-алкохолната смес и може ли да повлияе на пламната температура в реални условия или върху резултатите от изпитване в отворен тигел.

Като споделям подхода на автора за замяната на полином от трета степен (3.7) с реципрочна функция (3.8) осигуряваща същата точност, намирам следните недостатъци на числения анализ:

- ☒ в табл.3.10 сравнението на точностите на апроксимация с полинома и реципрочната функция предполага анализ на грешката от подготовката (пригответянето на разтворите) и провеждането на опитите или повече от два паралелни опита за всяко молно участие на горимата компонента. По моя експертна оценка за такъв род тестове коефициенти на корелация 0,96-0,97, които дава реципрочната функция, са напълно достатъчни за експериментално определяна характеристика в лабораторни условия;
- ☒ съществено предимство на реципрочната функция, пред полинома от трета степен, е че при решаване на обратна задача, в аспект на експертна оценка,

реципрочната функция дава еднозначен резултат за молната част на алкохола в сместа;

- ☒ оценката на апроксимацията за смес вода-етанол в първия ред на таблица 3.10 е прекалено точна и говори за функционална зависимост, а процесите на запалване и горене не се отличават с повтаряемост. Обикновено това се компенсира с неедно повторение на опитите при една и съща независима променлива – молната част на горимата компонента в случая.

Определяне пламните температури на бинарни смеси с два горими компонента и с минимални пламни температури са много интересни, но авторът не е обяснил тяхното реално приложение – различни добавки към чистите горими течности и смеси от тях, при химически процеси. Какво е значението на намерените зависимости на влияние върху пожарната и експлозивна опасност на транспорта и съхранението на такива смеси?

Като естествена препоръка за бъдещото развитие на работата намирам опита за смесване на водни смеси на два спирта при които се получава се смес на две горими течности с вода. Въпросът е: доколко получните от автора зависимости за двата вида изследвани бинарни смеси могат да се използват верижно?

## VII. ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИЯТА И АВТОРЕФЕРАТ

Резултатите от изследванията са представени 3 публикации през периода от 2010г. до 2013г.. Две от тях са в международното научно списание Thermal Science с импакт фактор. Във всички публикации докторантът е първи автор, а съавтори са неговите научни ръководители. Те са достъпни в Интернет.

Публикациите представлят онези части от дисертационния труд, в които автора има претенции за приноси. Това, заедно с моите лични впечатления, ми дава основание за извода, че резултатите от изследванията в дисертационния труд на инж. Мариана Христова са известни на професионалната общност.

Авторефератът отразява достатъчно подробно съдържанието на дисертационния труд, с неговата актуалност и практическа значимост. В него са дадени и основните изводи от изследванията.. Авторефератът е композиран в съответствие с общоприетите изисквания.

В материалите не са посочени справки за различно участие в дадените публикации поради което приемам паритетно участие на авторите в тях.

Всичко това ми дава основание да подкрепя творческото участие на кандидата в приносите, за които той претендира.

## VIII. ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Основната цел на дисертацията е постигната чрез предлагане на алгоритъм и методика за предварително предсказване пламната температура на бинарни смеси, които са много по-лесно проверяеми по експериментален път. Основено полезни за практиката са резултатите получени за бинарни водно-алкохолни смеси с различна концентрация, които са широко разпространени в практиката.

Пламните температури на смесите на два горими компонента имат важно значение за безопасността на редица химически процеси, съхранението, транспорта и ползването им, в аспект на прогнозиране, проектиране и управление на пожарната и експлозивна опасност, които създават.

Целта и задачите на дисертацията определят научно-приложния характер на декларираните от автора в общите изводи по дисертационния труд приноси. Те произтичат от постигнатите резултати.

Приносите са научно-приложни, защото от една страна се въвежда алгоритъм и модел за нова теоретично-експериментална методология за изследване на фундаментално, за пожарната и експлозивна безопасност на бинарни смеси, свойство, а от друга страна се определя областта на адекватно приложение на известни термодинамични модели и уравнения към бинарни смеси, отличаващи се от идеалните.

Най-съществения приложен принос за пожарната безопасност е доказаната необходимост от отказ за предсказване на пламната температура на бинарни смеси от тази на компонента с по-ниска индивидуална пламна температура в оценката и управление на рисковете.

## IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследванията в дисертационен труд са насочени към създаването на методика за определяне на пламната температура на бинарни смеси с една и две възпламеними течности. На основата на задълбочен анализ на състояние на проблема, докторантът е формулирал ясна цел на изследванията и е обосновал начин за нейното постигане. При решаване на основните задачи, маг.инж. Мариана Христова е проявила задълбоченост и изследователски умения да анализира и интерпретира получените от експеримента и численото моделиране резултати. Целта на дисертационната работа и постигната.

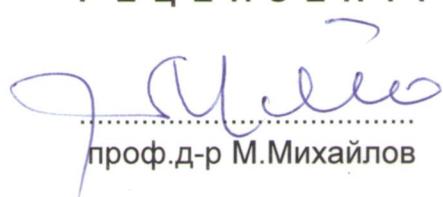
На основание анализът в рецензията и с убеждението, че докторантът е повишил нивото на образователната си подготовка в областта на безопасността и пожарната безопасност, като е развил и способност да решава самостоятелно научно-изследователски проблеми, със съвременни теоретични и експериментални методи, давам положителна оценка и считам че дисертационния труд отговаря на изискванията на чл.6,ал.3 от ЗАКОНА ЗА РАЗВИТИЕТО НА АКАДЕМИЧНИЯ СЪСТАВ В РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ и чл.27 от Правилника за неговото приложение.

С убеденост предлагам на почитаемото научно жури да присъди на гл.ас.маг.инж.Мариана Иванова Христова образователната и научна степен "ДОКТОР" по научна специалност "Техника на безопасността на труда и противопожарна техника" (02.19.01).

31 март 2013г.

София

РЕЦЕНЗЕНТ:

  
prof. dr. M. Mihaylov



01.4.2013 г.