

Природни науки, Технически науки	
Здравка Николаева, Математически метод за изследване и прогноза на концентрацията на въглеродния диоксид в атмосферата	9
Анастас Дакашев, Виктория Трифонова, Станчо Павлов, Красимира Станчева, Спектрофотометрично титруване на желязо (II), мед (II) и хром (VI)	13
Светлана Гениева, Севдалина Турманова, Антония Илиева, Любомир Влаев, Изследване хидродинамиката на реактор кипящ слой за пиролиз на оризови люспи	17
Яна Колева, Ивайло Бързилов, Асен Колев, Изследване връзката между реакционната способност и токсичността на α, β -ненаситени карбонилни съединения за различни токсични ефекти	24
Яна Колева, Асен Колев, Ивайло Бързилов, Механистичен read across за предсказване токсичните потенциали на реакционни съединения чрез присъединяване по Михаел	30
Диляна Звездова, Стефан Манолов, Стоянка Стоева, Квантово-химично изследване на р-заместени (E)-фенил-2-нитровинилсулфони	36
Магдалена Миткова, Милчо Скумов, Енчо Балболов, Възможност за оползотворяване на глицерола, получен при производството на биодизел	41
Милчо Скумов, Магдалена Миткова, Енчо Балболов, Окисление на глицерол в присъствие на хомогеннокаталитични системи	45
Антония Илиева, Севдалина Турманова, Физико-механични отнасяния на полиетенови композити, напълнени с оризови люспи	50
А. Попов, Й. Денев, В. Велев, Т. Ангелов, Хр. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, Рентгеноструктурни изследвания на поликапролактама. I. Обща стратегия	55
А. Попов, Й. Денев, В. Велев, Т. Ангелов, Хр. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, Някои зависимости между структурата и деформационно-якостните свойства при преход на поликапролактама от неориентирано в ориентирано състояние	62
Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Петко Петков, Александър Димитров, Емпирични уравнения, оценяващи коефициента на чувствителност при изследване на динамичния вискозитет на тежки нефтени остатъци	68
Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Петко Петков, Александър Димитров, Прогнозиране на вискозитета и стабилността на тежки нефтени остатъци чрез изследване на зависимостта им от различни физикохимични показатели	74
Марияна Ангелова, Недялка Бенова, Подбор на ефективна инхибиторна система за защита от корозия на оборудването в инсталация за атмосферна дестилация на нефт	79

Марияна Ангелова, Недялка Бенова, Обследване инхибиторния ефект на съвременни инхибиторни системи за защита от корозия в нефтопреработването	83
Тодор Паличев, Джабар Л. Исмаил, Антон Паличев, Пламен Янчев, Обследване и оптимизиране на горивния процес в пещите от инсталации на нефтопреработващата промишленост	88
Йорданка Ташева, Петко Петков, Съвременни тенденции при екологичното изгаряне на горивата	95
Йорданка Ташева, Петко Петков, Метод за намаляване на серните и азотните оксиди и получаване на екологично гориво	100
Александър Димитров, Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Петко Петков, Осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд при строително-монтажни работи в нефтопреработвателни заводи. Част 1. Общи принципи и задължения за безопасност	105
Александър Димитров, Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Петко Петков, Осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд при строително-монтажни работи в нефтопреработвателни заводи. Част 2. Превенция срещу рисковете	111
Ангел Звездов, Относно химическия състав на сондажна вода в близост до Черно море и нейните балнеологични лечебни въздействия	114
Ангел Звездов, Многостепенно еднокорпусно съоръжение за пречистване на отпадъчни води от багрилни процеси	120
Вера Мечкова, Благой Мечков, Лилия Станева, Приложение на MATLAB при изследване на преходни процеси в линейни електрически вериги	126
Вера Мечкова, Лилия Станева, Благой Мечков, Костадинка Бъндева, Моделиране на преходни процеси в електрическа верига с MATLAB	130
Неделчо Неделчев, Евдокия Сотирова, Идентификация на неустойчиви процеси в едноконтурни и каскадни САР с използване на синусоидален регулатор. Част 1. Разработване на алгоритъм за идентификация	133
Е. Сотирова, Л. Димитрова, А. Чакърва, Г. Гордън, Г. Иновска, П. Илиева, Хр. Панайотов, Н. Неделчев, Е. Стоянов, Възможности за приложението на технологията Data Mining в електронен университет	139
Станчо Павлов, Станчо Едрев, Положението на тежка нишка със закачена тежест под въздействието на силово поле	145
Димитър Вълчев, Въздействие на многолъчевото ъгловото разпределение на мощността върху капацитета на радиоканал с пространствена диверсификация	147
Димитър Вълчев, Числено определяне на многолъчева насоченост чрез корелация на сигнал в безжични канали с фадинг	151
Мария Арнаудова, Станчо Едрев, Статистически методи за контрол на качеството на сортове прокат	156

МАТЕМАТИЧЕСКИ МЕТОД ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ И ПРОГНОЗА НА КОНЦЕНТРАЦИЯТА НА ВЪГЛЕРОДНИЯ ДИОКСИД В АТМОСФЕРАТА

Здравка Николаева

MATHEMATICAL METHOD FOR INVESTIGATION AND PROGNOSIS OF CONCENTRATION OF CARBON DIOXIDE GAS IN THE ATMOSPHERE

Zdravka Nikolaeva

E-mail: burievazdr@yahoo.com

ABSTRACT

Greenhouse effect and global warming are very important and pressing issues concerning life on Earth.

In this paper a mathematical method for investigation and prognosis of the concentration of carbon dioxide gas in the atmosphere for a 250-year period from 1750 to the year 2000 is proposed.

Newton's interpolation formulae for unevenly spaced values of an argument are used. Newton's interpolation polynomial is constructed for 12 interpolation angles at which the polynomial value is the same as the average concentration. This polynomial makes it possible to determine the concentration with years different from interpolation angles. This is how the concentration for the years 1960, 1965, 1970, 1980, 1995, 2003, 2005 and 2009 is calculated. For these years there are experimental data. Good concurrence of the experiment and theoretical data is observed.

This method makes it possible to prognosticate the concentration of carbon dioxide gas for the year 2010.

Key words: *greenhouse effect, global warming, carbon dioxide, Newton's interpolation formulae, unevenly spaced values of an argument*

ВЪВЕДЕНИЕ

Попадналата върху земната повърхност слънчева радиация се превръща в топлина и под формата на топлинно излъчване в инфрачервената област от спектъра се освобождава в пространството. По-голяма част от това излъчване се поглъща отново от някои неосновни като състав в атмосферата газове, наречени **парникови газове**. Частично то попада отново на Земята като топлинно излъчване, а друга част се излъчва в Космоса. Абсорбционната способност на парниковите газове в инфрачервената област на спектъра има сериозно влияние върху климата и температурата на земната повърхност.

Азотът и кислородът – главни съставки на земната атмосфера, са с моноатомни и двуатомни молекули. За разлика от тях молекулите на парниковите газове са по-сложни и имат силни резонансни дължини (честоти) на

поглъщане в ИЧ област [2]. Молекулите на парниковите газове поглъщат ИЧ лъчи, както тези идващи директно от Слънцето, от земната повърхност или преизлъчени от атмосферата. Например за CO_2 са известни дължини 10600 nm и 9600 nm, като негови резонансни дължини.

Чрез тези газове се реализира **естественят парников ефект** на нашата планета, без който Земята би била с около 30° по-студена и на нея нямаше да има живот във вид, който съществува сега [1]. Следователно този ефект е бил необходима предпоставка за възникване на живот на Земята.

Водата (H_2O), превърнала се във водни пари е също парников газ. Те имат най-голям принос за парниковия ефект (таблица 1), но можем да смятаме, че почти не се променят с времето.

Значително зависят от усилената стопанска дейност на човека останалите парникови

газове: въглероден диоксид (CO₂), озон (O₃), метан (CH₄), диазотен оксид (N₂O) и др.

Таблица 1. Принос в проценти на парниковите газове.

Газ	Формула	Принос, %
Водни пари	H ₂ O	55
Въглероден диоксид	CO ₂	39
Озон	O ₃	2
Метан	CH ₄	2
Диазотен оксид	N ₂ O	2

Понастоящем се смята, че главен “виновник” за парниковия ефект на нашата планета е CO₂ [3]. Този газ се отделя, например, при горене на нефт, природен газ и въглища, т.е. при т.н. “въглеродна енергетика”.

Съществува междуправителствена група от експерти по изменение на климата, които изследват глобалния климат, публикувайки т.н. *оценъчни доклади*. В публикувания през 2007 г. оценъчен доклад, се твърди, че човешката дейност от 1750 г. до сега е довела до увеличаване на радиационното въздействие върху нашата климатична система, с 1,6 W/m², което значи, че планетата ни се затопля. За миналия век (1907 – 2006 г.), средната глобална температура на въздуха е нараснала с 0,74 °C, като се очаква в близките две десетилетия глобалното затопляне да се покачва със скорост около 0,2 °C на десетилетие [4].

В работата предлагаме математичен метод за изчисляване концентрацията на въглеродния диоксид в атмосферата за 250 годишен период от 1750 г. до 2000 г. Използвани са интерполационните формули на Нютон за неравностоящи стойности на аргумента от изчислителните математични методи на анализ [5]. Интерполационният полином на Нютон построяваме за 12 ъгли на интерполация, при които стойността на полинома съвпада със средноаритметичните стойности на концентрациите. Чрез съставеният от нас полином е възможно намирането на концентрацията на въглеродния диоксид за години различни от използваните ъгли на интерполация. Така изчисляваме концентрациите за 1960 г., 1965 г., 1970 г., 1980 г., 1995 г., 2003 г., 2005 г. и 2009 г., за които има данни от преки измервания в Мауна Лоа, Хавай. Наблюдава се добро съвпадение между експеримента и теорията.

Чрез този метод е направена прогноза за концентрацията на въглероден диоксид през 2010 г.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Данните, които използваме за концентрацията на въглеродния диоксид в атмосферата са взети от измервания в Мауна Лоа, Хавай [1]. Получената крива се нарича крива на Палмира, и е съществена част от доказателствата за изкуствено повишаване на парникови газове, които се смятат за причина за глобалното затопляне.

Като математичен метод за изчисляване на концентрацията на въглероден диоксид в атмосферата от 1750 г. до 2000 г. са използвани интерполационните формули на Нютон за неравностоящи стойности на аргумента от изчислителните математични методи на анализ [5].

В интервала $[x_0, x_n]$ са зададени $n + 1$ точки x_0, x_1, \dots, x_n , които са ъглите на интерполация. За нашия случай $n + 1 = 12$. Интерполационната формула на Нютон за неравноотстоящи стойности на аргумента има следния общ вид:

$$P(x) = y_0 + [x_0, x_1](x - x_0) + [x_0, x_1, x_2](x - x_0)(x - x_1) + \dots + [x_0, x_1, \dots, x_n](x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_{n-1})$$

където: y_0 – началната стойност на функцията; $[x_0, x_1]$ – разделени разлики от първи ред:

$$[x_0, x_1] = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0};$$

$[x_0, x_1, x_2]$ – разделени разлики от втори ред:

$$[x_0, x_1, x_2] = \frac{[x_1, x_2] - [x_0, x_1]}{x_2 - x_0};$$

... $[x_0, x_1, \dots, x_n]$ – разделени разлики от n -ти ред:

$$[x_0, x_1, \dots, x_n] = \frac{[x_1, \dots, x_n] - [x_0, \dots, x_{n-1}]}{x_n - x_0}.$$

Полиномът представяме във вида:

$$P(x) = y_0 + \sum_{i=1}^{15} A_i, \quad (1)$$

където: $A_i = [x_0, x_1, \dots, x_i](x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_{i-1})$.

Пресметнати са стойностите на A_i за избраните ъгли на интерполация x_0, x_1, \dots, x_{11} . Изчислените концентрации с полинома на Нютон за ъглите на интерполация съвпадат с из-

мерените концентрации в Мауна Лоа, Хавай, както трябва и да бъде.

Със съставения от нас интерполационен полином на Нютон (1) може да се изчисли стойността на функцията за точки различни от ъглите на интерполация.

Чрез този метод може да бъде направена прогноза за концентрацията на въглероден диоксид за бъдещ период от време.

Интерполационният метод на Нютон може да се използва и за други парникови газове.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Интерполационният полином на Нютон построяваме за 12 ъгли на интерполация, при които стойността на полинома съвпада с концентрациите в Мауна Лоа, Хавай. За улеснение при пресмятането на полинома условно се приема концентрацията през 1750 г. (началната година) за нула ($x_0 = 0$). Данните са дадени в таблица 2.

Таблица 2. Ъгли на интерполация (X) и съответните измерени стойности в Мауна Лоа, Хавай на концентрацията (Y)

Година	X	Y
1750	X_0	0
1775	X_1	25
1800	X_2	50
1850	X_3	100
1875	X_4	125
1900	X_5	150
1925	X_6	175
1950	X_7	200
1975	X_8	225
1985	X_9	235
1990	X_{10}	240
2000	X_{11}	250

Изчислени са разделените разлики. Пресметнати са стойностите на A_i за избраните ъгли на интерполация x_0, x_1, \dots, x_{11} . Получената стойност на концентрацията със съставения от нас полином (1) за ъглите на интерполация съвпада с концентрациите в Мауна Лоа, Хавай, както трябва и да бъде.

На таблица 3 са дадени концентрациите (от експеримент K_{EXP} и теоретично изчислените с полинома на Нютон K_{CALC}) за ъглите на интерполация. Нанесени са и стойностите

на функцията за точки различни от ъглите на интерполация от експеримента и теоретичното пресмятане. Направена е и преценка на точността.

Таблица 3. Концентрациите (от експеримент K_{EXP} и теоретично изчислените с полинома на Нютон K_{CALC}).

Година	K_{CALC} , ppm	K_{EXP} , ppm
1750	280	280
1775	280.5	280.5
1800	281	281
1850	290	290
1875	292	292
1900	298	298
1925	303	303
1950	313	313
1960	316.98	316
1965	320.00	320
1970	324.27	325
1975	330	330
1980	337.08	338
1985	345	345
1990	353	353
1995	360.64	360
2000	369	369
2003	376.14	376
2005	382.96	378
2009	406.09	385

На таблица 3 са означени надебелено годините различни от ъглите на интерполация.

Наблюдава се добро съвпадение на теорията и експеримента. Направената преценка на точността е дадена на таблица 4. Наблюдава се по-малка относителна грешка в проценти за години между крайните ъгли на интерполация [1750 – 2000]. За точки по-големи от 2000 г. се наблюдава по-голяма относителна процентна грешка. Такъв метод може да се използва за прогнози на близки години до крайните ъгли на интерполация.

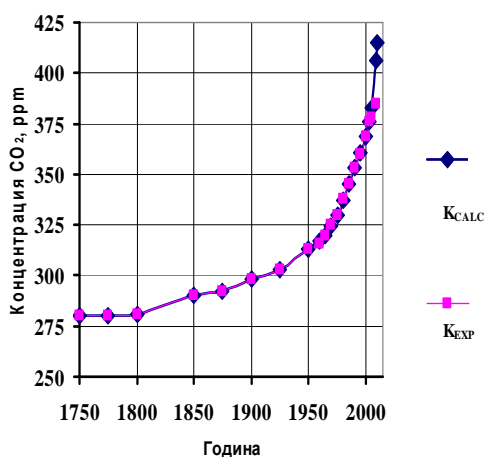
Чрез този метод може да бъде направена прогноза за концентрацията на въглероден диоксид за бъдещ период от време. Пресметната е стойността на концентрацията за 2010 г.:

$$K = 414.9 \text{ ppm.}$$

На фиг. 1 е дадени получените графики от експеримента и теорията от 1750 г. до 2010 г. Наблюдава се добро съвпадение на експерименталната и теоретично пресметната фигура.

Таблица 4. Преценка на точността на получените стойности на концентрацията за точки различни от ъглите на интерполация

година	K_{CALC}	K_{EXP}	Δ , (K)	ε , %
	ppm	ppm		
1960	316.9811256	316	0.9811	0.3105
1965	320.0031793	320	0.0032	0.001
1970	324.2689975	325	0.731	0.2249
1980	337.0811758	338	0.9188	0.2718
1995	360.6367478	360	0.6367	0.1769
2003	376.1360839	376	0.1361	0.0362
2005	382.9589869	378	4.959	1.3119
2009	406.0907244	385	21.091	5.4781



Фиг. 1. Концентрации K_{EXP} и K_{CALC} на въглеродния диоксид

ИЗВОДИ

1. Данните, които използваме за концентрацията на въглеродния диоксид в атмосферата са взети от измервания в Мауна Лоа, Хавай. Получената крива се нарича крива на Палмира и е съществена част от доказателствата за изкуствено повишаване на парникови газове, които се смятат за причина за глобалното затопляне. Човешките дейности, като например изгарянето на изкопаеми горива и обезлесяването са причина атмосферната концентрация на въглеродния диоксид да се

увеличи с около 35% от началото на епохата на индустриализацията.

2. В статията е предложен сложен математичен метод за пресмятане концентрацията на въглеродния диоксид в атмосферата. Използвани са интерполационните формули на Нютон от изчислителните методи на анализ.

3. Със съставения от нас интерполационен полином на Нютон може да се изчисли стойността на функцията за вътрешни междинни точки, различни от ъглите на интерполация. Това са 1960 г., 1965 г., 1970 г., 1980 г. и 1995 г. Вижда се, че получената относителна грешка е много малка, което говори за удачността и точността на използвания изчислителен метод.

4. Намерена е концентрацията на въглеродния диоксид за точки извън ъглите на интерполация. Това са 2003 г., 2005 г. и 2009 г. Относителната грешка нараства, което показва, че този метод може да се използва само за точки близки до крайните ъгли на интерполация.

5. Чрез този метод може да бъде направена прогноза за концентрацията на въглероден диоксид за бъдещ период от време. Пресметната е концентрацията на въглеродния диоксид в атмосферата за 2010 г., която година е сравнително близо до крайните ъгли на интерполации. Не са направени прогнози за други години, поради нарастване на грешката.

6. Въпреки това методът е удобен за близки прогнози и може да се приложи и за другите основни парникови газове.

ЛИТЕРАТУРА

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Greenhouse_effect.
2. Art Hobson *The Physics teacher*, vol. 42, February, 2004.
3. Палц В., *Слънчево електричество*, ДИ "Техника", София, 1985, Юнеско, Париж, стр. 67.
4. Катцов В., *В мире науки*, септември 2007.
5. Demidovich B. and I. Maron, *Basis mathematical method to compute*, Science, Moscow, 1970, p. 497.

Представена за печат на 10.10.2009 г.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНО ТИТРУВАНЕ НА ЖЕЛЯЗО (II), МЕД (II) И ХРОМ (VI)

Анастас Дакашев, Виктория Трифонова, Станчо Павлов, Красимира Станчева

SPECTROPHOTOMETRIC TITRATION OF IRON (II), COPPER (II) AND CHROMIUM (VI)

Anastas Dakashev, Viktoria Trifonova, Stancho Pavlov, Krasimira Stancheva

E-mail: adakashev@btu.bg

ABSTRACT

Spectrophotometric titration of iron (II), copper (II) and chromium (VI) is performed with a spectrophotometer. Neither titration equipment nor spectrophotometric reagents are used. The titration is carried out as different volumes of a standard titrant solution are added into several volumetric flasks having one and the same volume of the analyte solution. Equivalent point detection is done as absorption of the titrant or the analyte is followed during the titration. Nevertheless the titration procedure is more complicated because it is necessary to dilute the solution in the separate volumetric flask to a given volume; the linear parts of the titration curves are more strict straight lines and that in principle improves the results of the analysis. A software product is created to build and draw titration curves as well as to find the equivalent point. The titrations are applied as laboratory exercises for university students.

Key words: *spectrophotometric titration without titration equipment.*

ВЪВЕДЕНИЕ

В предишна наша работа [1] разработихме методи на титруване, при които не се измерва обема на титранта, както е при преобладаващия брой титрувания, а се измерва масата или броя капки на разтвора на титранта. В тази статия вниманието е насочено към спектрофотометричното титруване.

Титруването е най-разпространения метод за химичен анализ, подходящ за по-високи концентрации на анализираното вещество. За предпочитане са методи на титруване с инструментално (апаратурно) определяне на еквивалентната точка на титруване, поради по-добрата точност на анализа, обективност на отчитане на еквивалентната точка и възможност за автоматизиране на анализа. Не малък брой титрувания се извършват с използване на визуални цветни индикатори. Определянето на еквивалентната точка става „на око” по промяна цвета на индикатора. По принцип, за титруванията с цветен индикатор, вместо субективно намиране на еквивалентната точка, това може да стане обективно, като се използва спектрофотометър и титруването се превръща в спектрофотометрично. За целта към спектрофотометъра се включва устройство. То представлява светлинно изолирана камера. В нея са поместени кювета с разтвора за тит-

руване, бъркалка за разбъркване на този разтвор, бюрета за приготвяне на титранта и фотодетектора, който превръща в електричен ток снопа светлина, идващ от спектрофотометъра и преминаващ през кюветата, в която се извършва титруването. Така става възможно да се измерва абсорбцията по време на титруването.

Разнопосочни са целите, поставени в настоящата работа:

Да се осъществи спектрофотометрично титруване само със спектрофотометър, без устройство за титруване.

Да се приложи спектрофотометричното титруване за пример на титруване, при който цветния преход на индикатора е неясен и по тази причина анализът е неточен.

Да се осъществят спектрофотометрични титрувания, за които не се използва цветен индикатор, а спектрофотометричната индикация на еквивалентната точка се извършва по абсорбцията на анализирания разтвор или по абсорбцията на титранта.

Да се създаде компютърна програма, с която да се обработват данните от титруването.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Реагенти. Използваните реагенти са с аналитична квалификация за чистота.

Разтвори. За приготвяне на всички разтвори е използвана бидестилирана вода. Всички разтвори са приготвени директно като се претегли с точност $\pm 0,0002$ g необходимата маса твърд реагент, постави се в мерителна колба, разтвори се във вода и разтворът се долива с вода до марката на колбата. Разтворът на Fe (II) се приготвя от морова сол - $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ непосредствено преди провеждане на анализа.

Апаратура. За титруванията е използван спектрофотометър Спекол 11.

Спектрофотометрично титруване на Fe (II) с разтвор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В 10 мерителни колби от 50 cm^3 се поставят по 5 cm^3 (измерени с пипета) от разтвора на Fe (II). Към всяка колба се добавят по 5 cm^3 (измерени с мерителен цилиндър) от 2 нормален разтвор на H_2SO_4 . Първата мерителна колба се долива с вода до 50 cm^3 и разтвора в нея се хомогенизира. Към останалите мерителни колби последователно се прибавят от 1 до 9 cm^3 0,1 нормален стандартен разтвор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Разтворите в мерителните колби се доливат с вода до 50 cm^3 и се хомогенизира. Измерва се абсорбцията на разтворите в мерителните колби спрямо вода, при дължина на вълната $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$. От данните за измерената абсорбция A при съответния обем V на добавения стандартен разтвор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, се построява кривата на спектрофотометричното титруване, представляваща абсорбцията A като функция от обема на разтвора на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. От кривата на титруване се определя еквивалентния обем V_e . Това е обемът, при който кривата променя своя ход (вж. Фиг.1). Масата на Fe (II) във взетата за титруване проба, $m_{\text{Fe(II)}}$, се изчислява по формулата:

$$m_{\text{Fe(II)}} = \frac{C_{\text{eqK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_e \cdot 55,85}{1000}, g \quad (1)$$

където $C_{\text{eqK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, mol/dm^3 е нормалната концентрация на разтвора на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а V_e , cm^3 е еквивалентния обем на разтвора на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Спектрофотометрично титруване на Cu (II) с разтвор на Na-EDTA. В 10 мерителни колби от 50 cm^3 се поставят по 5 cm^3 (измерени с пипета) от разтвора на Cu (II). Към всяка колба се добавят по 10 cm^3 (измерени с мерителен цилиндър) от 3 моларен разтвор на NH_3 . Разтворът в първата мерителна колба се долива с вода до 50 cm^3 и се хомогенизира. Към останалите мерителни колби се добавят последователно от 1 до 9

cm^3 от 0,1 моларен стандартен разтвор на Na-EDTA. Разтворите в мерителните колби се доливат с вода до 50 cm^3 и се хомогенизира. След 10 минути се измерва абсорбцията на разтворите в мерителните колби спрямо вода, при дължина на вълната $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$. Строи се кривата на спектрофотометрично титруване, представляваща абсорбцията A като функция от обема V на разтвора на Na-EDTA. От кривата на титруване се определя еквивалентния обем V_e . Това е обемът, при който кривата променя своя ход (вж. Фиг. 2). Масата на Cu (II) в анализираната проба, $m_{\text{Cu(II)}}$, се изчислява по формулата:

$$m_{\text{Cu(II)}} = \frac{C_{\text{Na-EDTA}} \cdot V_e \cdot 63,54}{1000}, g \quad (2)$$

където $C_{\text{Na-EDTA}}$, mol/dm^3 е моларната концентрация на разтвора на Na-EDTA.

Спектрофотометрично титруване на Cr (VI). Анализираният разтвор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ се поставя в мерителна колба от 50 cm^3 . Разтворът в мерителната колба се долива с вода до 50 cm^3 и се хомогенизира. В 10 мерителни колби от 50 cm^3 се поставят съответно от 1 до 10 cm^3 (измерени с пипета или бюрета) от стандартен разтвор на Cr (VI), с концентрация 2 mg/cm^3 . Разтворите в мерителните колби се доливат с вода до 50 cm^3 и се хомогенизира. Измерва се абсорбцията на всеки разтвор от десетте мерителни колби спрямо разтвора в мерителната колба с поставения анализиран разтвор. Абсорбцията се измерва при дължина на вълната $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$. Строи се кривата на титруване, представляваща абсорбцията A като функция от обема V на разтвора на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, поставен във всяка една от 10-те мерителни колби. Еквивалентният обем на титруването, V_e е обема, съответстващ на нулева абсорбция. Масата на Cr (VI), $m_{\text{Cr(VI)}}$, се изчислява по формулата:

$$m_{\text{Cr(VI)}} = C_{\text{Cr(VI)}} \cdot V_e, mg \quad (3)$$

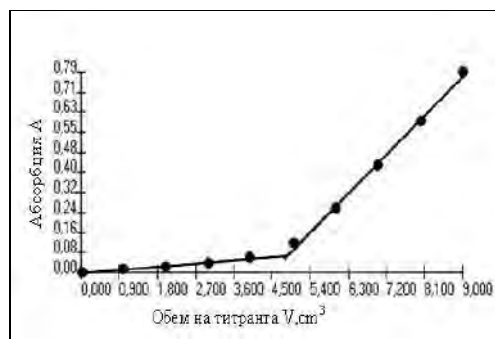
където $C_{\text{Cr(VI)}}$ е концентрацията на стандартния разтвор на Cr (VI), mg/cm^3 , а V_e , cm^3 е еквивалентния обем.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Спектрофотометричното титруване се извършва като в кювета се поставя разтвор на анализираното вещество и от бюрета, на порции се прибавя разтвор на реагента (титранта). Измерва се абсорбцията след всяка пор-

ция от прибавения титрант. При предлаганото тук титруване, еднакви обеми от разтвора на анализираното вещество се поставят в няколко (например 10) мерителни колби. Към отделните мерителни колби се прибавят нарастващи обеми от разтвора на титранта. Така съставът на разтворите в отделните мерителни колби съответства на състава на разтвора в кюветата след прибавяне на отделните порции от разтвора на титранта. Следва доливане на разтворите в мерителните колби до марката на колбите, т.е до постоянен обем. След това се извършва измерване на абсорбцията на разтвора във всяка една колба. Процедурата на това титруване е по-сложна и трудоемка от тази на стандартното спектрофотометрично титруване, защото изисква многократно вземане на определен обем от разтвора на пробата, многократно прибавяне на титранта, както и многократно доливане на разтворите в мерителните колби до марката. Положителното в метода е в това, че по-лесно и нагледно се възприема същността на титруването. Многократното повтаряне на еднотипни операции спомага за придобиване на практически умения за извършване на анализа. Или предлагания метод се явява подходящ за учебни цели. Поради линейната зависимост на абсорбцията от концентрацията на разтвора на веществото поглъщащо светлина (закон на Беер), кривите на спектрофотометричното титруване се състоят от два линейни участъка. При титруването обемът на разтвора в кюветата нараства с обема на прибавения титрант. Фактически се извършва разреждане и линейните участъци в кривата на титруване се изкривяват в някаква степен. Когато разтворите в мерителните колби се доливат до един и същ обем, кривите на титруване са с добре изразени линейни участъци. Това по принцип подобрява точността на определяне на еквивалентната точка, което подобрява резултатите от анализа.

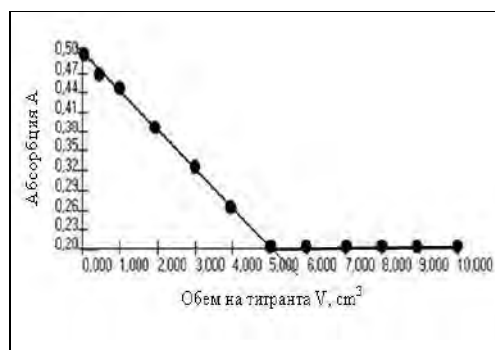
Титруването на Fe (II) с разтвор на $K_2Cr_2O_7$ е подходящо да се извърши със спектрофотометрична индикация на еквивалентната точка, защото с цветен индикатор преходът на цвета е неясен. От началото на титруването до еквивалентната точка абсорбцията нараства незначително, дължащо се на слабо поглъщане на светлина от продуктите на реакцията. Кривата има линеен ход с малък наклон (фиг. 1).



Фиг. 1. Спектрофотометрично титруване на Fe(II) с разтвор на $K_2Cr_2O_7$

След еквивалентната точка нарастването на абсорбцията е много по-отчетливо и се дължи на натрупването в разтвора на $K_2Cr_2O_7$. Кривата също е линейна, но с по-голям наклон. Еквивалентната точка е пресечената точка на двата линейни участъка на кривата.

При титруването на Cu (II) с разтвор на Na-EDTA индикацията на титруването се извършва по абсорбцията на медноамонячния комплекс $Cu(NH_3)_4^{2+}$, получен в амонячна среда. От началото на титруването до еквивалентната точка абсорбцията намаля линейно, а след еквивалентната точка абсорбцията е постоянна и кривата върви успоредно на абсцисната ос. Еквивалентната точка е също пресечената точка на двата линейни участъка на кривата (фиг. 2).



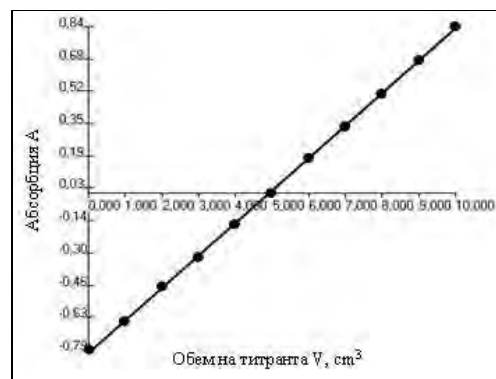
Фиг. 2. Спектрофотометрично титруване на Cu(II) с разтвор на Na-EDTA

Титруването на Cr (VI), т.е разтвор на $K_2Cr_2O_7$ с разтвор на $K_2Cr_2O_7$ всъщност не е типичен пример на титруване. Определението наподобява титруване по процедурата на извършването му. Различава се от титруването по това, че отсъства химична реакция, характерна за титруванията. При това определение

в няколко мерителни колби последователно се внасят нарастващи обеми от стандартен разтвор на $K_2Cr_2O_7$. След като разтворите в мерителните колби се доливат с вода до марката на колбата, се получават разтвори с нарастваща концентрация на $K_2Cr_2O_7$. Сравнява се абсорбцията на тези разтвори на $K_2Cr_2O_7$ с абсорбцията на изследвания разтвор на $K_2Cr_2O_7$. Сравняването на два разтвора става като се измери разликата в абсорбциите им. Спектрофотометрите могат директно да измерват разликата в абсорбциите, като единият разтвор се приема за сравнителен вместо вода. В случая сравнителен разтвор е изследваният разтвор на $K_2Cr_2O_7$. Титрувалната крива е диференциално измерената абсорбция като функция от обема на прибавения стандартен разтвор. Тя е права линия (фиг.3).

Еквивалентният обем е обемът, при който диференциално измерената абсорбция има нулева стойност или пресечената точка на графиката на титрувалната крива с абсцисната ос.

В таблица 1 са представени данните от спектрофотометричното титруване, без устройство (приставка) за титруване на Fe(II), Cu (II) и Cr (VI). Резултатите от титруванията са приемливи.



Фиг. 3. Спектрофотометрично титруване на Cr(VI) с разтвор на $K_2Cr_2O_7$

Използването на компютърна програма за обработка на опитните данни не само улеснява и осъвременява метода, но и подобрява точността и възпроизводимостта, в сравнение с резултатите при ръчното чертане на кривите на титруване и графично определяне на еквивалентната точка.

Компютърната програма позволява при обработка на опитните данни да се използва по-сложен математически апарат, като методът на най-малките квадрати, при построяване на титрувалните криви, определяне на еквивалентната точка като пресечена точка на две прави линии и пр.

Таблица 1. Спектрофотометрично титруване на Fe (II), Cu (II) и Cr (VI)

Определяемо вещество	Внесено, mg	Получено, $\bar{x} \pm ts / \sqrt{n}$, mg	Отн. станд. отклонение, $S_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100, \%$
Fe (II)	27,5	27,4 ± 0,4	1,4
Cu (II)	31,9	32,2 ± 0,3	0,64
Cr (VI)	11,2	11,1 ± 0,02	0,36

n е броят паралелни определяния, \bar{x} - средна стойност, S - стандартно отклонение, t - критерий на Стюдънт при 95% статистическа вероятност

Изводи. Разработените три метода на спектрофотометрично титруване не изискват цветни индикатори. Използват се достъпни реагенти и опростена апаратура. Обработката на опитните данни става бързо и лесно. Определенията са подходящи за практикуване от много хора, затова са включени като лабораторни упражнения за студентите от специалност „Химия”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дакашев А., В. Трифонова, Годишник на Университет „Проф. Д-р Асен Златаров”, Бургас, 2008, v. XXXVII (1), 11-14.

Представена за печат на 12.10.2009 г.

ИЗСЛЕДВАНЕ ХИДРОДИНАМИКАТА НА РЕАКТОР КИПЯЩ СЛОЙ ЗА ПИРОЛИЗ НА ОРИЗОВИ ЛЮСПИ

Светлана Гениева, Севдалина Турманова, Антония Илиева, Любомир Влаев

STUDY OF THE HYDRODYNAMICS OF FLUIDIZED BED REACTOR FOR PYROLYSIS OF RICE HUSKS

Svetlana Genieva, Sevdalina Turmanova, Antonya Ilieva, Lyubomir Vlaev
E-mail: sgenieva@btu.bg

ABSTRACT

The hydrodynamics of the pyrolysis of raw rice husks with different fraction size was studied in the regime of “fluidizing” sand layer. For this purpose a laboratory installation with glass fluidized bed reactor, which enables extensive modelling of the process, was built. The optimal conditions for a stable fluidized bed were determined by varying the linear velocity of the fluidizing agent, the fractional composition of the employed bed material (sand) and its static height. The obtained results can be used for large-scale modelling of the process when constructing a pilot installation for rice husks pyrolysis.

Key words: fluidized bed reactor, hydrodynamics, rice husks, sand

ВЪВЕДЕНИЕ

Оризовите люспи представляват крупен отпадъчен продукт от оризопреработващите фирми. При преработването на арпа отпадат около 20 mass% оризови люспи, основната част от които (80 mass%) предсавляват целулоза, хемицелулоза и лигнин. В зависимост от сорта ориз, географските, почвените и климатичните условия те съдържат около 18 – 22 mass% аморфен силициев диоксид, подобен на силикагела, наречен *opaline silica* [1–4]. Поради ниската си хранителна стойност, калоричност, хидрофобност и абразивност, те не намират приложение като храна на селскостопанските животни, като гориво, като подобрител на почвите или директно да се използват за изготвяне на изделия. Поради това, този технологичен отпадък представлява и създава сериозен екологичен проблем. В световен мащаб, решението на проблема за утилизацията им е чрез прилагане на контролирано изгаряне във въздушна среда или пиролиз в инертна среда, при което като краен продукт се получава “бяла” или “черна” оризова пепел [5–8]. Тази пепел успешно може да се използва като пълнител на каучуци [9–12] и пластмаси [13–17], пуцоланова добавка към цимент [18–22], като адсорбент на йони на

тежки метали [23–25], бои и пигменти [26–28] из водни разтвори, или носител на хетерогенни катализатори [29–31]. В други случаи тя се използва като прекурсор за получаването на редица високотехнологични материали като силициев карбид [32,33], силициев нитрид [32,34], магнезиев силицид [35,36], силициев тетрафлуорид [37,38], натриев метасиликат [39,40], елементарен силиций или чист силициев диоксид за нуждите на електрониката [41–43], за синтез на зеолити [44–46] и пр.

Сериозен технически проблем обаче, е намирането на условия, при които термичната деструкция на суровите оризови люспи да протича контролирано и пълно. В тази връзка, в литературата [47–55] най-често се отделя внимание на термичната им деструкция в условията на “кипящ” слой, при които освен оризовата пепел се утилизира и отделената топлина, получавайки водна пара с подходящи технически параметри. За тази цел обаче, е необходимо разработването на подходяща конструкция реактор, тип “кипящ” слой, и намирането на такива хидродинамични условия, при които да се поддържа стабилен режим на “кипящия” слой, съставен от три съществено различаващи се компо-

нента – кварцов пясък, сурови оризови люспи и продуктите от пиролизата им.

Целта на настоящата работа е да се изследва влиянието на скоростта на флуидизиращия въздух, фракционния състав и статичната височина на използвания като топлоносител кварцов пясък, върху стабилността на “кипящия” слой.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Експериментите са проведени на специално построена за целта лабораторна инсталация със стъклен реактор “кипящ” слой. Последният е с вътрешен диаметър 0.07 m и височина 1.10 m. На фиг. 1 е представена фотография на лабораторната инсталация.



Фиг. 1. Лабораторна инсталация за пиролиз на оризови люспи в реактор “кипящ” слой.

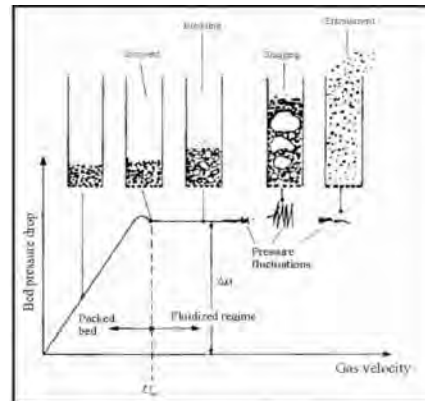
Като “подложен” материал в реактора са използвани две фракции кварцов пясък: 500 – 830 μm и 350 – 420 μm (фиг. 2).



Фиг. 2. Кварцов пясък с размери 500 – 830 μm и 350 – 420 μm .

С цел намиране на оптималните хидродинамични параметри за осъществяване на стабилен “кипящ” слой, е изследвано влиянието на статичната височина на слоя кварцов пясък (0.01–0.05 m) и линейната скорост на флуидизиращия поток въздух (0.08 – 4.5 m/s) върху хидравличното съпротивление на слоя.

На фиг. 3 е представено схематично диференциалното изменение на налягането в реактора в зависимост от линейната скорост на флуидизиращия агент при фиксирана височина на “подложния” материал.



Фиг. 3. Схема на диференциалното изменение на налягането в реактора в зависимост от линейната скорост на флуидизиращия агент.

Както се вижда от фигурата, първоначално, с увеличаване линейната скорост на флуидизиращия агент линейно нараства хидравличното съпротивление на слоя (ΔP). След достигане на определена стойност на линейната скорост на газа (U_{mf}), наречена критична скорост на флуидизация, ΔP остава постоянно в определен интервал от линейни скорости. Над определена стойност (U_t), наречена скорост на унасяне, стойностите на ΔP намаляват поради разкъсване на “кипящия” слой и унасяне на част от него извън реактора. Очевидно е, че в интервала на линейни скорости от U_{mf} до U_t е налице формиране на стабилен “кипящ” слой, поради което определянето на тези два параметъра, за различни по природа и височини на слоя от “подложния” материал, е най-важната задача при охарактеризиране хидродинамиката на “кипящия” слой.

На термична деструкция са подложени несмлени и смлени оризови люспи от Райз Къмпани, Стара Загора (фиг. 4).



Фиг. 4. Изходни, несмлени и смлени люспи.

РЕЗУЛТАТИ

Изучаването на хидродинамиката и намирането на условия за създаване на стабилен “кипящ” слой, съставен от два разнородни материала с различна насипна плътност и фракционен размер е трудна задача. Нейното решение се свежда до решаването на две отделни, по-прости задачи – изучаване хидродинамиката на “кипящ” слой на “подложния” материал (кварцов пясък), с различен фракционен състав и височина на стационарния слой, и втората – изучаване хидродинамиката на “кипящ” слой, съставен от двете различни фази (кварцовия пясък и смлените или не-смлените оризови люспи с различно масово съотношение на двата материала). В тази връзка е необходимо да се намерят параметрите, осигуряващи създаването на стабилен “кипящ” слой – скорост на флуидизация, фракционен размер и статична височина на използвания като “подложен” материал кварцов пясък.

– Скорост на флуидизация

Изборът на фракция от кварцов пясък като “подложен” материал в реактора “кипящ” слой определя количеството на въздуха, необходимо за създаването на стабилен “кипящ” слой. Съгласно изследванията, проведени от *Ho et al.* [56] и *Rozainee* [57], е необходимо факторът на флуидизация U/U_{mf} , представляващ отношението на линейната скорост на флуидизиращия газ към критичната му скорост на флуидизация, да бъде в рамките на 3–7. При това съотношение се обезпечават много добри условия за смесване и изгаряне на суровите оризови люспи в условията на “кипящ” слой.

Пресмятането на критичната скорост на въздуха (U_{mf}) за реализиране на кипящи слой се провежда по формулата на *Wen & Yu* [58]:

$$Re_{mf} = (33.7^2 + 0.0408Ag)^{1/2} - 33.7, \quad (1)$$

където Re_{mf} е критерий на Рейнолдс, а Ag е критерий на Архимед. Последният се изчислява по уравнението:

$$Ag = \frac{\rho_p (\rho_p - \rho_f) g d_p^3}{\mu_f^2}, \quad (2)$$

където ρ_p е истинската плътност на суровите оризови люспи, равна на 650 kg/m^3 , ρ_f е плътността на въздуха при 25°C и 1 atm , равняващ се на 1.16 kg/m^3 , μ_f е динамичния вискозитет на въздуха при стандартни условия

$1.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, d_p е среден диаметър на оризовите люспи, 0.013 m , и g – земното ускорение, равняващо се на 9.81 m/s^2 . Критерият на Рейнолдс при зараждаща се флуидизация се дефинира чрез уравнението:

$$Re = \frac{\rho_f U_{mf} d_p}{\mu_f}, \quad (3)$$

от където може да се изчисли стойността на критичната скорост на въздуха (U_{mf}) за привеждане на суровите оризови люспи в състояние на “кипящ” слой.

– Фракционен размер на кварцовия пясък

Редица автори, *Rozainee* [57], *Rao & Bheemarasetti* [59] и др. изследват зависимостта на критичната скорост на флуидизация (U_{mf}) на кварцовия пясък от неговия фракционен размер, данни от които са представени в табл. 1.

Таблица 1. Критична скорост на флуидизация на кварцов пясък с различен фракционен размер

Фракционен размер, μm	U_{mf} , m/s
850 – 1000	0.44
710 – 850	0.33
600 – 710	0.28
500 – 600	0.19
595 – 841	0.30
250 – 595	0.09

Известно е, че суровите оризови люспи имат много ниска насипна плътност ($\sim 100 \text{ kg/m}^3$) и много малка скорост на унасяне ($\sim 1.1 \text{ m/s}$). По време на изгарянето им в режим на “кипящ” слой, слойът представлява смес от сурови оризови люспи, карбонизираната маса, пепел и кварцов пясък.

За да се създаде стабилен “кипящ” слой в тази нехомогенна система е необходим деликатен баланс между линейната скорост на флуидизиращия поток въздух, количеството на пясъка и суровите оризови люспи, както и фракционния състав на пясъка. В тази връзка, в табл. 2 са представени данни за пясък с различен фракционен състав и флуидизираща линейна скорост на въздуха U .

Таблица 2. Размер на пясъка и кореспондиращата му флуидизираща скорост на въздуха

Литература	Фракционен размер, μm	U , m/s
Peel & Santos, [60]	< 830	1.0 – 1.5
Bhattacharya <i>et al.</i> , [61]	351 – 420	0.19 – 0.37
Preto <i>et al.</i> , [62]	500	0.4 – 2.2
Bhattacharya & Wu, [63]	300 – 500	–
Armesto <i>et al.</i> , [64]	500 – 1000	1.0 – 1.2

Използвайки кварцов пясък с размери 710–850 μm , при който $U_{mf} = 0.33 \text{ m/s}$ (виж табл. 1) и при фактор на флуидизация $U/U_{mf} = 3\text{--}5$ се получава линейна скорост на флуидизация поток въздух от 0.99 до 1.65 m/s. Този размер на фракцията пясък се оказва като горна граница, тъй като при линейна скорост на флуидизация поток въздух от 1.1 m/s и повече, суровите оризови люспи ще бъдат унасяни от него извън горивната зона и горивния процес ще бъде неефективен. Съгласно *Bhattacharya et al.* [61], при работа с кварцов пясък с размери 250–595 μm и критична скорост на въздуха $U_{mf} = 0.09 \text{ m/s}$ при нормални условия и при $U/U_{mf} = 3\text{--}7$, се обезпечава линейна скорост на флуидизация въздух U между 0.27 и 0.63 m/s, което е значително по-малко от скоростта на унасяне на суровите оризови люспи (1.1 m/s). Съгласно резултатите, получени от *Rao & Bhe-emarasetti* [59], при увеличаване съдържанието на суровите оризови люспи в “подложния” материал от 2 на 15 mass%, средната критична скорост на флуидизация въздух нараства 2.6 пъти. Следователно, при 15 mass % съдържание на сурови оризови люспи в “подложния” материал, необходимата линейна скорост на флуидизация въздух ще нарастне от 0.63 m/s на 1.638 m/s, което е значително над стойността за скорост на унасяне от 1.1 m/s. Това означава, че съдържанието на суровите оризови люспи в “подложния” материал трябва да се ограничи до не повече от 10 mass%. Само при тези условия може да се счита, че “кипящия” слой ще бъде устойчив, а изгарянето – ефективно.

– Височина на статичния слой кварцов пясък

Обикновено височината h на слоя кварцов пясък в реактора в статични условия се съпоставя с вътрешния диаметър D на реактора. Известно е, че интензивността на горивния процес нараства с увеличаване височината на статичния слой поради нарастване обема на “подложния” материал, изпълняващ ролята на акумулатор на топлина. Прекомерното нарастване на височината на слоя обаче, крие и недостатъци, свързани с увеличаване хидравличното съпротивление на слоя и нарастване разхода на гориво за неговото първоначално нагряване. В тази връзка, редица автори *Peel & Santos* [60], *Bhattacharya et al.* [61] и *Armesto et al.* [64] препоръчват височина на слоя h да бъде от 0.15D до 1.25D. При изслед-

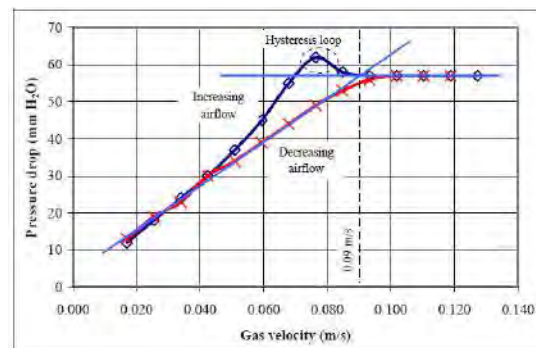
ване на горивния процес в реактор тип “кипящ” слой с вътрешен диаметър 0.08 m, *Lim* (2002) препоръчва като оптимална височина на слоя $h = 0.5D$, т.е. 0.04 m. Аргументите за това са следните:

* При нагряване на “подложния” материал с височина 0.5D за сметка изгарянето на газова фракция прупан-бутан, температура от 900 °C се постига за по-малко от 8 min, докато при височина 0.75D и 1.0D, температура от 750 °C се постига съответно за повече от 10 или 20 min.

* Слой, с височина над 0.5D, създава условия за образуването на по-големи въздушни мехури в него, чието отваряне на повърхността на слоя води до образуването на локални прегрявания. При височина на слоя от 0.5D се осъществява по-лесен радиален и аксиален контрол на температурата на “подложния” материал.

* При височина на слоя от 0.5D, разбъркването и хомогенизирането на “подложния” материал е много добро и не се наблюдава образуването на въздушни канали в него, както то се наблюдават при височина на слоя 0.75D и 1.0D.

На фиг. 5 е представено изменението на хидравличното съпротивление на слоя в реактора в зависимост от увеличаването или намаляването на линейната скорост на въздуха при 0.035 m височина на слоя кварцов пясък с фракционен състав 350 – 420 μm .



Фиг. 5. Изменение на хидравличното съпротивление на слоя ΔP в реактора в зависимост от линейната скорост на въздуха.

Критичната скорост на флуидизация U_{mf} е определена от пресечната точка на екстраполираните правите, съответстващи на областите на статичния и “кипящ” режим на работа, и при тези условия възлиза на 0.09 m/s. Повтаряйки същата процедура са определени стойностите на критичната скорост на флуидизация за слой от сурови оризови люспи, “бяла” или “черна” оризова пепел. Резултатите от проведените изследвания по изучаване

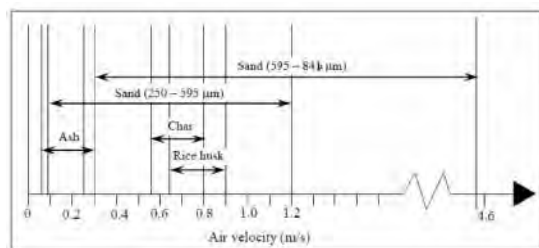
хидродинамиката на “кипящ” слой в реактор, с вътрешен диаметър 0.07 m, за изгаряне на

оризови люспи са обобщени в табл. 3.

Таблица 3. Характеристики на “кипящ” слой в реактор с вътрешен диаметър 0.07 m и височина на слоя 0.035 m

Характеристики	Сурови оризови люспи	Карбонизирани оризови люспи	Бяла оризова пепел	Фракция пясък, μm		
				120 – 250	250 – 640	640 – 845
Плътност, kg/m^3 привидна истинска	100	55 – 60	220 – 260	1449	1460	1480
	655	560	~2000	2435	2435	2440
Критична скорост на флуидизация, U_{mf} , m/s	0.64	0.56	0.06	0.06	0.09	0.30
Скорост на унасяне, U_t , m/s	0.90	0.80	0.10 – 0.25	0.09	1.2	5.3

За илюстрация, на фиг. 6 е направена съпоставка на стойностите на линейната скорост на въздуха, необходима за създаването на стабилен “кипящ” слой за различните компоненти на слоя и две фракции от кварцов пясък.



Фиг. 6. Експериментални стойности на линейната скорост на въздуха, очертаващи границите на U_{mf} и U_t в зависимост от природата на “подложния” материал на слоя с височина 0.5D.

От фиг. 6 се вижда, че диапазонът от линейни скорости на въздуха, които осигуряват стабилен “кипящ” слой на фракцията пясък с размери 640–845 μm , не покрива напълно диапазона от линейни скорости на въздуха, които осигуряват стабилен “кипящ” слой на суровите оризови люспи, карбонизиралите оризови люспи и бялата оризова пепел. От фигурата обаче, е видно, че при използването на слой фракция пясък с размери 250–640 μm се осигурява необходимия диапазон от линейни скорости на въздуха, при които всички компоненти на “подложния” материал са в режим на стабилен “кипящ” слой. Поради това, в последващите проведени от нас експерименти с лабораторната инсталация за изгаряне на суровите оризови люспи, е използвана фракция кварцов пясък с размери 250 – 640 μm и височина на статичния слой от 0.5 D, т.е. 0.035 m.

Настоящата работа е изпълнена във връзка с разработването на Проект № СИП-02-4/03.

12.2008, реализиран с финансовата подкрепа на Европейския съюз и Република България по Оперативна програма “Развитие на конкурентноспособността на българската икономика 2007–2013”, Операция 1.1.1: “Подкрепа за създаване и развитие на стартиращи иновативни предприятия” 2007BG161PO003/1.1.1-01/2007.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведените изследвания на специално конструираната за целта лабораторна инсталация за пиролиз на оризови люспи дават възможност да се намерят оптималните условия за създаване и поддържане на стабилен “кипящ” слой, за получаване на продукти с възпроизводим състав и качества, отговарящи на изискванията на потребителите. Получените резултати могат да бъдат използвани за мащабно моделиране на процеса при изграждане на полупромишлени пилотни инсталации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaushik V., H.K. Sharma, K. Prasad, M.B. Bera, J. Ind. Poll. Control, 17 (2001) 201-205.
2. Chandrasekhar S., K.G. Satyanarayana, P.N. Pramada, P. Raghavan, T.N. Gupta, J. Mater. Sci., 38 (2003) 3159-3168.
3. Chuah T.G., A. Jumasih, I. Aznu, S. Katayon, S.Y. Choong, Desalination, 175 (2005) 305-316.
4. Muthadhi A., R. Anitha, S. Kothandaraman, 88 (2007) 50-56.
5. Mishra P., A. Chakraverty, H.D. Banerjee, Mater. Sci., 21 (1986) 2129-2132.
6. Sun L., K. Gong, Ind. Eng. Chem. Res., 40 (2001) 5861-5877.
7. Della V. P., I. Kuhn, D. Hotza, Mater. Letters, 57 (2002) 818-821.

8. Liou, T. H., *Carbon*, 42 (2004) 785-794.
9. Ismail H., F.L. Chung, *Int. J. Polymeric Mater.*, 43 (1999) 301-312.
10. Ismail H., L. Mega, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 40, (2001) 463-478.
11. Zurina M., H. Ismail, A.A. Bakar, *J. Appl. Polymer Sci.*, 92 (2004) 3320-3332.
12. Arayaprane W., N. Naranong, G.L. Rempel, *J. Appl. Polymer Sci.*, 98 (2005) 34-41.
13. Fuad M. Y.A., J. Mustafah, M.S. Mansor, *Polymer Int.*, 38 (1995) 33-43.
14. Siriwardena S., H. Ismail, U.S. Ishiaku, M. C.S. Perera, *J. Appl. Polymer Sci.*, 85 (2002) 438-453.
15. Ismail H., H.B. Hong, C.Y. Ping, H.P.S. Khalil, *J. Thermopl. Comp. Mater.*, 16 (2003) 121-137.
16. Premalal H. G.B., H. Ismail, A. Baharin, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 42 (2003) 827-851.
17. Toro P., R. Quijada, O. Murillo, M. Yazdani-Pedram, *Polym. Int.*, 54 (2005) 730-734.
18. Jaubertie R., F. Rendell, S.E. Tamba, I. K. Cisse, *Constr. Build. Mater.*, 14 (2000) 419-423.
19. Singh N.B., N. Singh, S. Rai, N. Singh, *Ind. J. Eng. Mater. Sci.*, 8 (2001) 235-238.
20. Jaubertie R., F. Rendell, S.E. Tamba, I.K. Cisse, *Constr. Build. Mater.*, 17 (2003) 239-243.
21. Asavapisit S., N. Ruengrit, *Cement and Concrete Comp.*, 27 (2005) 782-787.
22. Basha E.A., R. Hashim, H.B. Mahmud, A. Muntohar, *Constr. Build. Mater.*, 19 (2005) 448-453.
23. Bailey S.E., T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, *Water Res.*, 33 (1999) 2469-2479.
24. Babel S., T.A. Kurniawan, *J. Hazard. Mater.*, B97 (2003) 219-243.
25. El-Shafey E.I., *J. Hazard. Mater.*, 147 (2007) 546-555.
26. Mohanty K., J. Naidu, B. Meikap, M.N. Biswas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 5165-5171.
27. Crini G., *Bioresource Technol.*, 97 (2006) 1061-1085.
28. Mane V.S., I.D. Mall, V.C. Srivastava, *J. Environ. Managem.*, 84 (2007) 390-400.
29. Chang F.W., W.Y. Kuo, H.C. Yang, *Appl. Catal. A: General*, 288 (2005) 53-61.
30. Chang F.W., H.C. Yang, L.S. Roselin, W.Y. Kuo, *Appl. Catal. A: General*, 304 (2006) 30-39.
31. Renu P., T. Radhika, S. Sugunan, *Catal. Comm.*, 9 (2008) 584-589.
32. Kumar B., M.M. Godkhindi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 15 (1996) 403-405.
33. Sujirote K., P. Leangsuwan, *J. Mater. Sci.*, 38 (2003) 4739-4744.
34. Weimer A.W., J.R. Cassiday, D.W. Susnitzky, C.K. Black, D.R. Beaman, *J. Mater. Sci.*, 31 (1996) 6005-6013.
35. Acharya H.N., S.K. Dutta, H.D. Banerjee, *Sol. Energy Mater.*, 3 (1980) 441-443.
36. Ghosh T.B., K.C. Nandi, H.N. Acharya, D. Mukherjee, *Mater. Lett.*, 11 (1991) 6-9.
37. Basu P.K., C.J. King, S. Lynn, *AIChE J.*, 19 (1973) 439-445.
38. Seo E., M. Andreoli, R. Chiba, *J. Mater. Proc. Technol.*, 141 (2003) 351-356.
39. Kalapathy U., A. Proctor, J. Shultz, *Biore-sour. Tecnol.*, 72 (2000) 99-106.
40. Sekar N., T.V. Giri, *Chem., Eng. World*, 40 (2005) 81-85.
41. Kalapathy U., A. Proctor, J. Shultz, *Biore-source Technol.*, 73 (2000) 257-262.
42. Umeda J., K. Kondoh, Y. Michiura, *Mater. Trans.*, 48, No.12 (2007) 3095-3010.
43. Zaky R.R., M.M. Hessien, A.A. El-Midany, M.H. Khedr, E.A. Abdel-Aal, K.A. El-Barawy, *Powder Technol.* 185 (2008) 31-35.
44. Gokhale K.V.G.K., A.K. Dalai, M.S. Rao, *J. Term. Anal.*, 31 (1986) 33-39.
45. Paul Wang H.P., K.S. Lin, Y.J. Huang, M.C. Li, L.K. Tsaur, *J. Hazard. Mater.*, 58 (1998) 147-152.
46. Katsuki H., S. Furuta, T. Watari, S. Komarneni, *Microporous and Mesoporous Materials*, 86 (2005) 145-151.
47. Natarajan E., A. Nordin, A. N. Rao, *Biomass and Bioenergy*, 14, Nos. 5/6 (1998) 533-546.
47. Mansaray K.G., A.E. Ghaly, A.M. Al-Taweel, F. Hamdullahpur, V.I. Ugursal, *Biomass and Bioenergy*, 17 (1999) 315-332.
48. Huang S., S. Jing, J. Wang, Z. Wang, Y. Jin, *Power Technol.*, 117 (2001) 232-238.
49. Skrifvars B., P Yrjas, T. Lauren, J. Kinni, H. Tran, , *Energy & Fuels*, 19 (2005) 1512-1519.
50. Kuprianov V.I., K. Janvijitsakul, W. Permachart, *Fuel*, 85 (2006) 434-442.
51. Madhiyanon T., A. Lapirattanakun, P. Sathitruangsak, S. Soponronnarit, *Comb. Flame*, 146 (2006) 232-245.
52. Janvijitsakul K., V.I. Kuprianov, P. Arromdee, P.L. Douglas, *GMSARN Int. Conf. on Sustainable Devel.: Challenges and Opportunities for GMS*, 12-14 Dec., 2007, pp. 1-6.
53. Ramirez J.J., J.D. Martinez, S.L. Petro, *Latin American Appl. Res.*, 37 (2007) 299-306.

54. Janvijitsakul K., V.I. Kuprianov, Fuel Pro. Technol., 89 (2008) 777-787.
55. Ho T.C.; K. Paul, J.R. Hopper, AIChE Symp. Ser., 84 (1988) 126-133.
56. Rozainee M., PhD Thesis (1998).
57. Wen C. Y., Y. Yu, AIChE J., 12 (1966) 610-612.
58. Rao T.R., J.V. Bheemarasetti, Energy, 26 (2001) 633-644.
59. Peel R.B., F.J. Santos, Proc. of Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion: Systems and Applications. (1980) pp.IIB.2.1-IIB.2.9.
60. Bhattacharya S.C. N. Shah, Z. Alikhani, Appl. Energy, 16 (1984) 307-316.
61. Preto F., E.J. Anthony, D.L. Desai, F.D. Friedrich, Proceeding of the 9th Int. Conf. on Fluidized Bed Comb., 2 (1987) 1123-1127.
62. Bhattacharya S.C., W. Wu, Energy from Biomass and Wastes, XII (1989) 591-601.
63. Armesto L., A. Bahillo, K. Veijonen, A. Cabanil-las, J. Otero, Biomass and Bioenergy, 23 (2002) 171-179.

Представена за печат на 28.09.2009 г.

ИЗСЛЕДВАНЕ ВРЪЗКАТА МЕЖДУ РЕАКЦИОННАТА СПОСОБНОСТ И
ТОКСИЧНОСТТА НА α,β -НЕНАСИТЕНИ КАРБОНИЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ ЗА
РАЗЛИЧНИ ТОКСИЧНИ ЕФЕКТИ

Яна Колева, Ивайло Бързилов*, Асен Колев**

*Управление Екология и води, Отдел Екологичен контрол-БУРГАС, РБ-8104 Бургас, Лукойл
Нефтохим

**Атмосферна Вакуумна Дестилация-1, БУРГАС, РБ-8104 Бургас, Лукойл Нефтохим

INVESTIGATION OF THE RELATIONSHIP BETWEEN REACTIVITY AND TOXICITY
OF α,β -UNSATURATED CARBONYL COMPOUNDS FOR DIFFERENT TOXIC
ENDPOINTS

Yana Koleva, Ivaylo Barzilov*, Asen Kolev*
E-mail: ykoleva@btu.bg

ABSTRACT

Alpha, beta-unsaturated carbonyl compounds, such as aldehydes and ketones, are able to interact with proteins, enzymes and DNA through various mechanisms, and are able to stimulate a range of environmental toxicity and adverse health effects. The structure of these compounds indicates that they may react by nucleophilic addition, i.e. Michael-type addition. Literature data for various toxicity endpoints (e.g. acute aquatic toxicity and mutagenicity) and the reactivity of these compounds towards glutathione and deoxyribonucleosides were obtained. The investigation of the reactivity by which these compounds elicit their effects was made on the basis of the hard and soft acid and base concept. For compounds acting as Michael-type acceptors the reactivity of the electrophile for different endpoints was investigated. The results indicate that a category can be formed that allows structural information and reactivity data to be used in elucidating mechanism of toxic effect. From this category, read across can be performed readily enabling the prediction of mutagenicity and acute toxicity.

Key words: α,β -unsaturated carbonyl compounds, reactive chemistry, Michael-type addition, acute aquatic toxicity, mutagenicity

INTRODUCTION

Risk assessment is a central theme in the control of chemicals. In the framework of the new European Union (EU) regulation Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), risk assessment of industrial chemicals is a very important issue in the upcoming decade [1]. REACH calls for persuasive data of produced and used chemicals to assure human health and to provide environmental risk assessment. Toxicological effects are, for example, the irritation potential, skin sensitisation, mutagenicity, acute and chronic toxicity, reproductive toxicity and carcinogenicity [2]. To reduce animal testing in the context of requested toxicological and ecotoxicological endpoints,

there is an increasing demand to introduce alternative testing strategies. These alternative testing strategies include *in vitro*, *in chemico* and *in silico* methods.

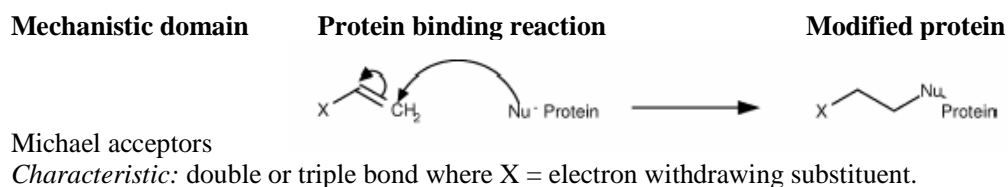
It is a common perception, that there can be a link between the toxicity of a compound and the specific chemical reactivity of the compound. An indication of chemical reactivity can be provided by different *in chemico* and *in silico* assays. Dealing with reactivity in connection with toxicity, one should consider different interaction types [3]. Reversible, non-covalent interaction with membrane components is called narcosis. Secondly, the hydrophobicity of a compound is principally responsible for the bioavailability at a specific target site. Covalent bonds between a substrate and a target molecule are formed by

reactions between electron-rich nucleophiles and electron-poor electrophiles. Electron-rich groups usually contain nitrogen, oxygen, phosphorus or sulphur, especially in nucleic acids and proteins.

Our interest is focused on the formation of categories for electrophilic chemicals that form covalents - usually irreversible - bonds with a specific target region of the affected biomolecule. The chemicals in question are molecules that have electron-poor regions, due to particular substituents and electronic configuration. They, therefore, prefer to react with nucleophilic

groups on peptides, proteins, or DNA, thus causing disruption of these biological macromolecules and hence toxic effects.

Reactive electrophilic chemicals fall naturally into several mechanistic domains based on classic organic reaction chemistry. The major domains are Michael type acceptor, S_NAr , S_N1 , S_N2 , Schiff base formation, and acyl transfer [4]. Of these, Michael type addition is proving to be important in toxicity and is well-studied. The basic criteria for a compound to be a Michael type acceptor are summarized in Scheme 1.



Scheme 1. Michael-type addition reaction and applicability domain

Compounds with an α,β -unsaturated carbonyl (e.g., aldehydes and ketones) fragment are industrially important substances. α,β -Unsaturated carbonyl compounds belong to the Michael type acceptor mechanistic domain. The formation of a category consisting of Michael type acceptors (α,β -unsaturated carbonyl compounds) and the comparison of the reactivity, respectively toxicity for different endpoints within such a category can be used to infer similarity and differences in mechanism pertaining to these endpoints, which are based on concepts of HSAB [5].

In principle different electrophilic reagents interacting at different sites have been interpreted based upon concepts of hard and soft electrophiles/nucleophiles (hard and soft acids/bases) [6]. Soft electrophiles react predominantly with soft nucleophiles, and hard electrophiles with hard nucleophiles. Thus, a soft electrophile such as an α,β -unsaturated carbonyl compound reacts predominantly with a soft nucleophile such as the sulfhydryl group of cysteine or glutathione. Similarly, a hard electrophile such as the methyl carbonium ion produced from the carcinogen dimethylnitrosamine reacts with hard nucleophiles such as the O_6 of guanine in DNA [5].

The tripeptide glutathione (GSH, *L*- γ -glutamyl-*L*-cysteinyl-glycine) is one of the most widely used nucleophilic reference molecules in reactivity assays. It is the most prevalent cellular thiol and the most abundant low molecular weight peptide in cells [7]. GSH protects cells by detoxifying electrophilic compounds and acts as

an antioxidant. The concentration of GSH depletes during the attack by electrophilic compounds, commonly by alkylation. A high GSH depletion rate makes other endogenous thiol groups susceptible to attack, especially soft cysteine -SH moieties. Therefore, if the GSH concentration falls below a critical level in a cell, this can cause accumulation of damage [8]. The straight GSH depletion is modelled by a pure chemical reactivity assay. The chemical reactivity of xenobiotic electrophiles towards nucleophilic reference compounds is a model for their biochemical behaviour towards bioactive sites, such as proteins or DNA. This leads to a promising way to make statements about their potency of toxicity.

Computational estimation methods are a promising alternative to expensive experimental measurements. Based on a reliable database with experimental reactivity data, it is intended to model and estimate these data based on computer-aided methods. Predictors of chemical reactivity, obtained by *in silico* methods, can be divided into two classes: qualitative and quantitative reactivity estimates [9]. Firstly, qualitative structure-activity relationship models (SAR) evaluate the presence or absence of a specific substructure in a molecule [10]. These are called structural alerts. They imply a specific mechanism is associated with a substructure. Secondly, quantitative reactivity estimates can be achieved using electronic, geometry or topological descriptors [9]. Empirical statistical approaches and

so-called global models, which can associate a number of (often non-interpretable) reactivity descriptors with toxicity, can lack mechanistic understanding, which leads to a disputable prediction quality. Models, which combine for example bioavailability ($\log P$) and reasonable electronic properties, are more trustworthy in this context. Local, mechanism-based models deal with electronic properties, which are connected to the underlying reaction mechanism. Mostly, the electronic properties are based on quantum chemical calculations [11]. Highest occupied and lowest unoccupied molecular orbital (HOMO and LUMO) energies are broadly used as indicator variables of molecular electron donor or acceptor affinity, which should represent the electrophilicity or nucleophilicity of a compound to a certain extent. Parr's electrophilicity index and its local counterpart has been identified as the best descriptor for the electrophilicity of a compound [12]. This descriptor was used for an electrophilic ranking of reactive compounds, which seems to be related to toxic effects and to reactivity of unsaturated compounds towards nucleophilic additions [13].

The purpose of this paper is to study and quantify to evaluate the reactivity of Michael acceptor chemicals to different toxic endpoints.

EXPERIMENTAL

Table 1 provides a listing of α,β -unsaturated carbonyl compounds considered in the present study for which one or more toxicity/reactivity values were available (i.e., mutagenicity and acute aquatic toxicity).

Mutagenicity Data. The mutagenicity (*Salmonella typhimurium* (TA100 strain) data for 8 compounds were retrieved from the literature (Table 1) [14]. The *Salmonella* results were obtained without and with S9 activation. The mutagenic activity of positive compounds, expressed as the number of induced revertants/ μmol , was calculated by linear regression from the number of induced revertants observed in three independent experiments.

Acute Aquatic Toxicity Data. Toxicity values to *Tetrahymena pyriformis* for 8 α,β -unsaturated carbonyl compounds (aldehydes and ketones) were obtained from the literature [15] and reported in Table 1. Population growth impairment was assessed after 40 h with the common ciliate *T. pyriformis*. This assay was conducted following the protocol described by Schultz [16]. α,β -Unsaturated carbonyl compounds are of special

interest as they are often found to have toxicity in excess of baseline. This property - excess toxicity - was used to define the reactive toxicity of these chemicals [17]. The nonpolar narcosis baseline QSAR model (saturated alcohols and ketones) for the ciliate *Tetrahymena pyriformis* is [18]:

$$\log(1/IGC_{50}) = 0.78 \log P - 2.02 \quad (1)$$

where $n = 87$, $R^2 = 0.96$, $s = 0.20$, and $F = 2131$ and the extent of excess toxicity was determined as the toxic ratio (TR), which was calculated by the following equation [17, 19]:

$$TR = \log(1/IGC_{50})_{\text{exp}} - \log(1/IGC_{50})_{\text{calc}} \quad (2)$$

Chemical Reactivity with Glutathione. A simple and rapid, spectrophotometric-based, concentration-response assay for reactivity with the SH group of GSH was conducted as outlined by Schultz et al. [20]. Abiotic thiol reactivity expressed as RC_{50} is the concentration of tested compound at which 50% of the thiol moiety of the tripeptide GSH is unbound after 120 min. With each assay, two vials of buffer, one with GSH (the control) and the other without GSH (the blank), were included. The effect levels were determined from nominal chemical concentrations. The RC_{50} values were determined by probit analysis using SAS software with chemical concentration as the dependent variable and absorbance normalized to control as the independent variable.

Establishing Mechanism for Mutagenicity from Adducts. The interaction between α,β -unsaturated carbonyl compounds with DNA results in the formation of adducts, which are useful to define mechanisms of mutagenicity. Analysis of these adducts formation patterns allows some categories of reaction of α,β -unsaturated carbonyl compounds with DNA components to be proposed [21]. The rules to separate mutagenic from nonmutagenic unsaturated aldehydes and ketones were applied [22].

Computational Chemical Calculations. All calculations on chemical structures (electrophiles and nucleophiles) were performed using the Gaussian03 package of programs utilizing the B3LYP/6-31G(d) level of theory [23].

Electrophilicity index (ω). The global electrophilicity index (ω) was then calculated for each optimized chemical as shown by Eqs 3-5. The index is derived from chemical potential (μ) and chemical hardness (η), which in turn have been

shown to be related to the energies of the highest molecular orbital and the lowest unoccupied orbital (Eqs 4 and 5) [24].

$$\text{electrophilicity index } (\omega) = \mu^2/2\eta \quad (3)$$

$$\text{in which } \mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2 \quad (4)$$

$$\eta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (5)$$

where E_{HOMO} and E_{LUMO} are the one-electron energies of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

The need to assess a chemical's reactive potential is likely to be one of the biggest challenges under the REACH legislation [1] in terms of cost and number of animals required. α,β -Unsaturated carbonyl compounds belong to the Michael type acceptor mechanistic domain. These compounds are a group that contains a number of relatively reactive organic compounds that are characterized by the presence of a polarized carbon-oxygen double bond. Those that possess a double bond between carbons 2 and 3 (α and β) are conjugated with the carbonyl group, the β -carbon is positively polarized and become the preferred site of nucleophilic attack.

In the present work, we use a series of Michael acceptors, which reactivity and toxicity were evaluated in the following ways: a) experimental values for reactivity of electrophiles to GSH are RC_{50} (column 4 in Table 1); b) Toxic ratio (TR) – the examination chemicals are of special interest as they are often found to have toxicity in excess of base-line and their TR is greater than 1 ($TR > 1$), i.e. they are reactive chemicals (column 3 in Table 1); c) Different adducts with deoxyguanosine and deoxyguanosine monophosphate were found in the literature [21]. All α,β -unsaturated carbonyl compounds forming adducts were also mutagenic in *S. typhimurium* strain TA100; and d) electrophilicity index (ω) - a relative quantitative valuation for the reactivity of the electrophiles to glutathione and guanine. Results are presented in the columns 9 and 10 of Table 1.

Experimental data for reactivity (RC_{50} , nm) and acute toxicity for *T. pyriformis* (IGC_{50} , nm) are arranged in an increasing order of the unsaturated aldehydes (chemicals 1-5 in Table 1), respectively ketones (6-8 in Table 1), i.e. in a decreasing order of reactivity and acute toxicity of the chemicals. By analogue, the mutagenic data

of the electrophiles were presented in a decreasing order (TA100-S9, TA100+S9 and their difference (Δ)) in Table 1 (columns 6-8) and Figure 2. In column 8 is shown the difference (Δ) between TA100-S9 and TA100+S9, which S9 mix contains glutathione (and other SH-group-containing compounds). There are good relationships between experimental (RC_{50}) and calculated (ω_{GSH}) values of investigated electrophiles to glutathione, and respectively acute toxicity (Figure 1 and Table 1).

α,β -Unsaturated carbonyl compounds are soft electrophiles but glutathione and guanine are nucleophiles with different hardness. In principle, glutathione is a soft nucleophile and guanine is a hard one. Then, the soft electrophiles have been demonstrated different potential of reactivity for both nucleophiles (Figure3).

The results are demonstrated that: unsaturated aldehydes considered in this study are in general more reactive than ketones; The best reactive chemical for both endpoints (acute toxicity and mutagenicity) is 2-propenal (acrolein) (Table 1 and Figures 1-3). Two of compounds (trans-2-hexenal and trans,trans-2,4-hexadienal) have been found to have with macromolecules (glutathione and guanine) different potential of reactivity. The mesomeric effect of the double bonds in trans, trans-2,4-hexadienal indicates an increased electronic density at the 1,4 C-atom (i.e. decreased reactivity to GSH and respectively decreased acute toxicity) and a stabilised molecule, i.e. increasing reactivity to deoxyguanosine. Therefore, soft electrophiles such as trans-2-hexenal and trans,trans-2,4-hexadienal react predominantly with a soft nucleophile (glutathione), however trans,trans-2,4-hexadienal has greater reactivity than trans-2-hexenal to deoxyguanosine. This fact can be explained with the conception of HSAB. The soft electrophiles (α,β -unsaturated carbonyl compounds) can be provoked different toxic endpoints (acute aquatic toxicity and mutagenicity). Therefore, they can be interacted with soft and hard nucleophiles (glutathione and guanine) but the soft electrophiles interact predominantly with a soft one (GSH) (Figures 1-2 (Δ , rev/ μM)), which was proven through calculated electrophilicity index (ω) (Figure 3).

CONCLUSIONS

Compounds which can act as Michael-type acceptors were selected and toxicity data for different endpoints obtained. The mechanism of

toxicity and reactivity of the α,β -unsaturated carbonyl compounds were compared.

The reactivity of α,β -unsaturated carbonyl compounds to different macro-molecules (glutathione and guanine) is subordinated to the con-

ception of HSAB. It was proven with a quantitative valuation (electrophilicity index) of α,β -unsaturated carbonyl compounds toward the nucleophiles (glutathione and guanine).

Table 1. Experimental and calculated data for α,β -unsaturated carbonyl compounds

ID	NAME	TR	GSH reactivity (RC ₅₀), [mM]	<i>T. pyri-formis</i> IGC ₅₀ , [mM]	<i>S. typhi-murium</i> TA100 - S9 [rev/ μ M]	<i>S. typhi-murium</i> TA100 +S9 [rev/ μ M]	$\Delta =$ (TA100-S9) - (TA100+S9), [rev/ μ M]	ω_{GSH} , [eV]	$\omega_{\text{Gua-nine}}$, [eV]
1	2-propenal	3.74	0.086	0.013	2400	0	-	1.80	1.77
2	2-butenal	2.25	0.22	0.088	1952	1784	168	1.61	1.57
3	trans-2-pentenal	1.83	0.33	0.16	1409	1230	179	1.57	1.52
4	trans-2-hexenal	1.55	0.76	0.17	980	488	492	1.56	1.51
5	trans,trans-2,4-hexadienal	1.71	1.52	0.18	1863	903	960	1.96	1.97
6	1-penten-3-one	2.85	0.051	0.03	1293	748	545	1.59	1.54
7	3-Buten-2-one	3.21	0.09	0.031	472	215	257	1.62	1.57
8	4-hexen-3-one	1.93	0.34	0.12	7	ND	-	1.47	1.40

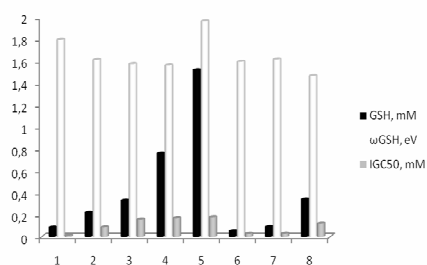


Fig. 1. Relationship between exp., calc. reactivity by GSH and IGC₅₀

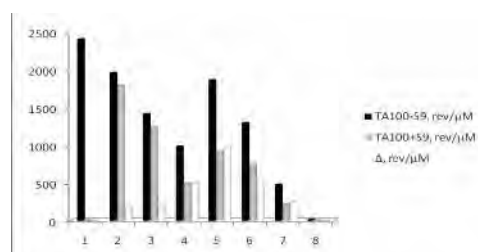


Fig. 2. Relationship between TA100-S9, TA100+S9 and Δ

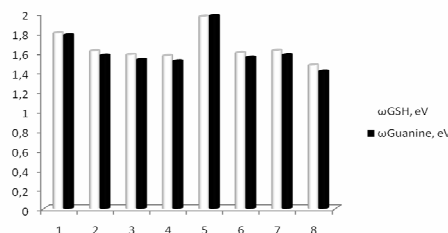


Fig. 3. Relationship between relatively reactivity of electrophiles toward glutathione and guanine.

REFERENCES

- Regulation (EC) No **1907/2006** concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC
- OECD Quantitative Structure-Activity Relationships [(Q)SARs] Project: http://www.oecd.org/document/23/0,3343,en_2649_34379_33957015_1_1_1_1,00.html.
- Gerberick, F., et al., *ALTA*, **36** (2008), p. 215.
- Aptula, A. O., and D. W. Roberts, *Chem. Res. Toxicol.*, **19** (2006), p. 1097.
- Hinson, J.A., and D.W. Roberts, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **32** (1992), p. 471.
- Pearson, R. G., and J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967), p. 1827.
- Aptula, A. et al., *Toxicology in Vitro*, **20** (2006), p. 239.
- Freidig, A. P. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **33** (1999), p. 3038.
- Roberts, D.W. et al., *J. Appl. Toxicol.*, **28** (2008), p. 443.
- Schultz, T. W. et al., *Chem. Res. Toxicol.*, **20** (2007), p. 1359.
- Schüürmann, G. *Quantum Chemical Descriptors in Structure-Activity Relationships – Calculation, Interpretation, and Comparison of Methods*. In: Cronin, Mark T.D. Livingstone, David (eds.) *Predicting Chemical Toxicity and Fate*. CRC Press LLC, Boca Raton FL, USA (2000), p. 85.
- Parr, R.P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999), p. 1922.
- Enoch, Steve et al., *Chem. Res. Toxicol.*, **21** (2008), p. 513.
- Eder, E., et al., *Toxicol. Lett.*, **67** (1993), p. 87.
- Schultz, T. W., et al., *Chem. Res. Toxicol.*, **18** (2005), p. 330.
- Schultz, T. W., *Toxicol. Methods*, **7** (1997), p. 289.
- Lipnick, R. L., *Sci. Total Environ.*, **109** (1991), p. 131.
- Ellison, C.M., et al., *SAR QSAR Environ. Res.*, **19** (2008), p. 751.
- Nendza, M, and M. Müller, *SAR QSAR Environ. Res.*, **18** (2007), p. 155.
- Schultz, T. W., J.W. Yarbrough, and E.L. Johnson, *SAR QSAR Environ. Res.*, **16** (2005), p. 313.
- Eder, E., et al., *Toxicol. in Vitro*, **8** (1994), p. 707.
- Koleva Y.K., et al., *Chemical Research in Toxicology*, **21** (2008), p. 2300.
- Frisch, M. J., G. W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, O. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, W.P.M. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, (2003) *Gaussian03*, Revision B.04, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- Parr, R. G., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999), p. 1922.

Представена за печат на 26.09.2009 г.

МЕХАНИСТИЧЕН READ ACROSS ЗА ПРЕДСКАЗВАНЕ ТОКСИЧНИТЕ
ПОТЕНЦИАЛИ НА РЕАКЦИОННИ СЪЕДИНЕНИЯ ЧРЕЗ ПРИСЪЕДИНЯВАНЕ ПО
МИХАЕЛ

Яна Колева, Асен Колев*, Ивайло Бързилов**

* Атмосферна Вакуумна Дестилация-1, БУРГАС, РБ-8104 Бургас, Лукойл Нефтохим

**Управление Екология и води, Отдел Екологичен контрол-БУРГАС, РБ -8104 Бургас, Лукойл Нефтохим

MECHANISTIC READ ACROSS FOR PREDICTING THE TOXIC POTENTIALS OF
REACTIVE CHEMICALS ACTING VIA MICHAEL ADDITION

Yana Koleva, Asen Kolev*, Ivaylo Barzilov*

E-mail: ykoleva@btu.bg

ABSTRACT

There is a growing need to use non-testing, and in particular in silico, methods to provide information about the basic physicochemical and fate properties of chemicals as well as their ecological and human health effects. This study was to illustrate the development of a category (i.e. a mechanistically and /or structurally similar group of chemicals to allow for predictions of toxicity via read across) for α,β -unsaturated carbonyl compounds for which mutagenicity, acute aquatic toxicity and/or skin sensitisation data were available. Specifically quantitative and mechanistic read across was performed within endpoints for reactive toxicity in order not only to provide models for toxicity, but also to assist in the definition of the domain. The examination has also demonstrated the ability of the electrophilicity index (ω) and hydrophobicity parameter ($\log P$) to be used, within carefully considered mechanistic applicability domain, to perform mechanism-based read across to predict toxic values. The benefit of mechanistic read across is that provides a simple, transparent method for assessing toxic potential, useful for risk assessors and regulators.

Key words: α,β -unsaturated carbonyl compounds, read across, Michael-type addition, acute aquatic toxicity, mutagenicity, skin sensitization

INTRODUCTION

The formation of categories to allow for read across is probably the simplest *in silico* tool to reduce animal testing for toxicological assessment. It is considered under legislation such as the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances (REACH) within the European Union as being an important instrument for generating information on the intrinsic properties of chemicals [1]. A category is defined as being “a group or ‘family’ of chemicals whose physicochemical, toxicological and ecotoxicological properties are likely to be similar or follow a regular pattern as result of

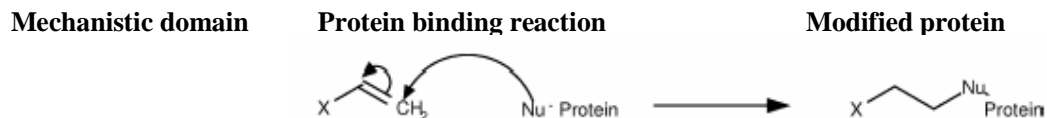
structural similarity” [2]. The basic assumption is that similarity in structure implies similarity in activities or properties and hence respectively mechanism of action [3]. Freely available tools such as the OECD (Q)SAR Application Toolbox [4] and Tox-Match [5] are being promoted to assist in the development of categories.

Mechanism-based read across is a structure - activity relationship method based on the principle that mechanistically similar chemicals should have similar toxic effects. Thus, if several mechanistically similar chemicals can be identified for an untested chemical, its toxicity can be predicted with some confidence. Assessing a chemical’s electrophilicity is crucial within the

read across paradigm; unfortunately, simple molecular descriptors that describe electrophilicity are currently not available. However, a number of studies have suggested the utility of quantum mechanically derived descriptors [6-9]. Of particular interest is the global electrophilicity index (ω), which has been suggested to model the ability of a chemical to accept electron density. Crucially, it has been shown that the global electrophilicity index (ω) could predict the rates of reactions for several series of related chemicals

known to act via the Michael addition mechanism [7].

Reactive electrophilic chemicals fall naturally into several mechanistic domains based on classic organic reaction chemistry. The major domains are Michael type acceptor, S_NAr , S_N1 , S_N2 , Schiff base formation, and acyl transfer [10]. Of these, Michael type addition is proving to be important in toxicity and is well-studied. The basic criteria for a compound to be a Michael type acceptor are summarized in Scheme 1.



Michael acceptors

Characteristics: double or triple bond where X = electron withdrawing substituent.

Scheme 1. Michael-type addition reaction and applicability domain

α,β -Unsaturated carbonyl compounds belong to the Michael-type acceptor domain. These compounds are particularly reactive and interact with electron-rich biological macromolecules, resulting in a wide range of adverse effects, including general toxicity, allergenic reactions, mutagenicity and carcinogenicity. The formation of a category and comparison of Michael-type acceptors (α,β -unsaturated carbonyl compounds) between different endpoints can illustrate similarity and differences in mechanism between them [11]. In the context of this study the terms mode of action and mechanism of action require definition. The mode of toxic action is downstream of the chemico-biological interaction; the chemical mechanism of action is how the compound interacts within the target organism to produce the toxic effect [10].

The aim of this study was to determine the usefulness and domain of applicability of the hydrophobicity parameter ($\log P$) and electrophilicity index (ω) in predicting the hydrophobicity and reactivity within the Michael addition mechanism for some endpoints (skin sensitisation, mutagenicity and acute aquatic toxicity) using a read across methodology.

EXPERIMENTAL

A listing of all α,β -unsaturated carbonyl compounds considered in the present study for which are given NAME, structure and predicted or known mechanistic applicability domain for different toxicities (i.e., mutagenicity, skin sensi-

tisation and/or aquatic toxicity) are provided [12]. Read across predictions of the chemicals for the different endpoints are presented in Table 1.

Mutagenicity Data. The mutagenicity (*Salmonella typhimurium* (TA100 strain) data were retrieved from the literature [12]). The *Salmonella* results were obtained without S9 activation. The mutagenic activity of positive compounds, expressed as the number of induced revertants/ μmol , was calculated by linear regression from the number of induced revertants observed in three independent experiments.

Acute Aquatic Toxicity Data. Toxicity values to *Tetrahymena pyriformis* for α,β -unsaturated carbonyl compounds (aldehydes and ketones) were obtained from the literature and reported in Table 1 [12]. Population growth impairment was assessed after 40 h with the common ciliate *T. pyriformis*.

α,β -Unsaturated carbonyl compounds are of special interest as they are often found to have toxicity in excess of baseline. This property - excess toxicity - was used to define the reactive toxicity of these chemicals [13]. The nonpolar narcosis baseline QSAR model (saturated alcohols and ketones) for the ciliate *Tetrahymena pyriformis* is [14]:

$$\log(1/IGC_{50}) = 0.78 \log P - 2.02 \quad (1)$$

where $n = 87$, $R^2 = 0.96$, $s = 0.20$, and $F = 2131$ and the extent of excess toxicity was determined as the toxic ratio (TR), which was calculated by the following equation [13, 15]:

$$TR = \log(1/IGC_{50})_{exp} - \log(1/IGC_{50})_{calc} \quad (2)$$

Skin sensitisation Data. The mouse local lymph node assay (LLNA) data for α,β -unsaturated carbonyl compounds were obtained from the literature [16].

Establishing Mechanism for Mutagenicity from Adducts. The interaction between α,β -unsaturated carbonyl compounds with DNA results in the formation of adducts, which are useful to define mechanisms of mutagenicity. Analysis of these adducts formation patterns allows some categories of reaction of α,β -unsaturated carbonyl compounds with DNA components to be proposed [17]. The rules to separate mutagenic from non-mutagenic unsaturated aldehydes and ketones were applied [12].

Computational Chemical Calculations. All calculations on chemical structure were performed using the Gaussian03 package of programs utilizing the B3LYP/6-31G(d) level of theory [18].

Electrophilicity index (ω). The global electrophilicity index (ω) was then calculated for each optimized chemical as shown by Eqs 3-5. The index is derived from chemical potential (μ) and chemical hardness (η), which in turn have been shown to be related to the energies of the highest molecular orbital and the lowest unoccupied orbital (Eqs 4 and 5) [19].

electrophilicity index

$$(\omega) = \mu^2/2\eta \quad (3)$$

in which $\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2 \quad (4)$

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (5)$$

where E_{HOMO} and E_{LUMO} are the one-electron energies of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals respectively.

Read across Predictions. Read across predictions for the chemicals in Table 1 were made using the following methodology [20]. To make a prediction for a 'test chemical', undertaken were the following steps: 1) The electrophilic index (ω) (respectively, hydrophobic parameter ($\log P$)) were calculated for a database of chemicals in the next mechanistic domain (Michael addition) with known measured and non measured values. The mechanistic domains of database were ranked based on ω and $\log P$ separately (Table 1 [12]). 2) The two closest chemi-

cals to the 'test chemical' in terms of electrophilicity (ω) (respectively, $\log P$) were selected, one with a lower ω ($\log P$) value and the other with a higher ω ($\log P$) value. Given that the database was ranked by ω ($\log P$), the closest chemical with lower electrophilicity (hydrophobicity) will be the chemical immediately preceding the 'test chemical', while the closest chemical with greater electrophilicity (hydrophobicity) will be the one immediately following the 'test chemical'. 3) Linear extrapolation between ω ($\log P$) and measured values (pC) using the two closest chemicals selected in step 1 allowed a prediction to be made for the 'test chemical'. This step is equivalent to plotting ω ($\log P$) against measured values (pC) for the two closest chemicals and using the ω ($\log P$) value of the 'test chemical' to predict its pC value.

RESULTS AND DISCUSSION

There are various toxic endpoints dependent on electrophilic reactivity e.g. skin sensitisation, mutagenicity, and excess toxicity (i.e. above baseline narcosis). In this study a quantitative read across was applied within a single category (α,β -unsaturated carbonyl compounds) for different endpoints (IGC_{50} (acute toxicity) for *Tetrahymena pyriformis*, EC3 (skin sensitisation) for mouse local lymph node assay (LLNA) and TA100-S9 (mutagenicity) for *Salmonella typhimurium*) and mechanistic domain (Michael addition).

This study, therefore, was to assess the ability of the electrophilic index (ω) as well hydrophobic parameter ($\log P$) to offer a quantitative, chemically interpretable, electrophilic ranking of a series of reactive chemicals (Michael acceptors) with measured or non measured endpoint (skin sensitisation, mutagenicity and acute aquatic toxicity). In addition, the ability of this ranking to be used as a method to perform mechanistic read across was investigated for each endpoint.

According to McFarland (1970), toxicity is the result of the penetration of a toxicant into the biophases and the interaction of the toxicant with the site of action, but key to the use of computational methods is the ability to group chemicals by mechanistic domain and then to model the key molecular events leading to a toxic effect [22].

Table 1. NAMES of the chemicals used in this study ranked by electrophilic index (ω) (in the table) and hydrophobic parameter ($\log P$)

NAME	$\log P$	ω , [eV]	Exp. TA100 [rev/ μmol]	Pred. TA100 (by hydro phobicity /electro philicity)	Exp. EC3, [% wt]	Pred. EC3 (by hydro phobicity /electro philicity)	Exp. log (1/IGC ₅₀), [mmol/l]	Pred. IGC ₅₀ (by hydro phobicity/ electro philicity)
3-Phenyl-2-propenal	1.818	2.098	0 [12]	- / -	3 [16]	6.4/ NP*	0.68 [12]	0.85/ 1.24
trans,trans-2,4-Hexadienal	1.369	1.98	1863 [12]	1136/ 1825	-	NP/ 1136	0.754 [12]	0.77/ 0.70
trans,trans-2,4-Heptadienal	1.860	1.96	-	728 / 1874	4 [16]	3.78/ 3.65	0.862 [12]	0.74/ 0.77
4-Phenyl-3-buten-2-one	2.038	1.938	0 [12]	- / -	3.7 [16]	4.87/ 5.09	-	1.014/ 0.85
2-Propenal	0.189	1.843	2400 [12]	1594/ 1905	-	NP/ 2.05	1.873 [12]	1.53/ 1.86
2-Methylenebutanal	1.227	1.67	240 [12]	288/ 211	-	NP/ 4.35	0.911 [12]	0.904/ 0.79
3-Buten-2-one	0.408	1.66	472 [12]	699/ 467	-	NP/ 3.58	1.506 [12]	1.487/ 1.603
2-Butenal	0.601	1.658	1952 [12]	1883/ 1534	-	NP/ 3.60	0.7 [12]	1.27/ 0.76
1-Pentene-3-one	0.899	1.641	1293 [12]	1034/ 986	-	NP/ 4.46	1.527 [12]	1.46/ 1.39
2-Pentenal	1.092	1.621	1409 [12]	1382/ 1165	-	NP/ 4.62	0.66 [12]	0.69/ 0.67
2-Hexenal	1.584	1.608	980 [12]	821/ 747	5.5 [16]	NP/ 4.91	0.76 [12]	0.79/ 0.7
4-Hexen-3-one	1.312	1.50	7 [12]	7.18/ 6.68	-	NP/ NP	0.93 [12]	0.92/ 0.81

*NP – no prediction possible due to the lack of two suitable chemicals with which to perform linear extrapolation.

The chemicals from Table 1 highlight the fact that electrophilic and/or hydrophobic similarity alone, within a well-defined structural mechanistic domain, can be used as a guide to selecting chemicals with which to make read across predictions, as all predictions across different endpoints are almost identical. This demonstrated

that for all endpoints is important as the penetration of the chemical as its interaction with the site of action, i.e. these chemicals confirmed the suggestion of McFarland (1970), that toxicity is the result of the penetration of a toxicant into the biophases and the interaction of the toxicant with the site of action.

The major limitation with the mechanism-based read across approach comes from the need for two chemicals, one with a larger ω ($\log P$) and one with a lower ω ($\log P$) value, the known pC values to exist in the chemical domain being used to perform linear extrapolation. Should a prediction be required for a chemical whose ω ($\log P$) value is outside the limits of the ω ($\log P$) values in the chemical domain, then a prediction could not be made with any confidence. It is also important to have well-defined applicability domain within which to make predictions. Another example is that it is important that metabolized chemicals are considered appropriately, either by making predictions for the known metabolites or by identifying them before attempting to make read across predictions. Confidence can only be assigned to mechanism-based read across predictions if chemicals can be correctly assigned to mechanistic domain of action. Chemicals that cannot be assigned to a domain will likely require further investigation. It is important to note that the shortcomings identified for mechanism-based read across are applicable to all QSAR methods; however, the advantage of the mechanism-based read across method is that it ensures that these disadvantages are clear and unambiguous.

CONCLUSIONS

The study shown that the qualitative read across is able to outline a category and its probability mechanistic domain but its applicability domain is defined of the quantitative read across. The formation of a category (or class) of chemicals allowing for read across to occur is simple but an extremely transparent and powerful technique for filling data gaps in toxicological databases. The determination of mechanism of electrophilic compounds in different endpoints (mutagenicity, skin sensitisation and acute aquatic toxicity) is an important step to allow for the correct application of mechanism-based read across within endpoints.

This study has demonstrated that the electrophilic index (ω) and hydrophobic parameter ($\log P$) can be used to rank a series of direct-acting Michael addition chemicals qualitatively. This ranking is able to offer insights into how electrophilicity and hydrophobicity affects the skin-sensitising, mutagenic and acute toxic potential of series of related chemicals. Importantly, the study has also demonstrated the ability of ω and $\log P$ to be used, within carefully considered

mechanistic applicability domain, to perform mechanism-based read across to predict skin sensitisation (EC3), mutagenicity (TA100) and acute aquatic toxicity (IGC₅₀) values.

REFERENCES

1. Niska, H., K. Tuppurainen, J.-P. Skon, A.K. Mallett, and M. Kolehmainen, *SAR QSAR Environ. Res.*, **19** (2008), p. 263.
2. Jaworska, J., and N. Nikolova-Jeliazkova, *SAR QSAR Environ. Res.*, **18** (2007), p. 195.
3. Bassan, A., and A. P. Worth, *QSAR Comb. Sci.*, **27** (2008), p. 6.
4. OECD Quantitative Structure-Activity Relationships [(Q)SARs] Project:
http://www.oecd.org/document/23/0,3343,en_2649_34379_33957015_1_1_1_1,00.html.
a. ECB QSAR Tools (Toxmatch):
<http://ecb.jrc.it/qsar/qsar-tools/index.php?c=TOXMATCH>.
6. Domingo, L.R., M. J. Aurell, P. Perez, and R. Contreras, *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002), p. 6871.
7. Domingo, L.R., P. Perez, and R. Contreras, *Tetrahedron*, **60** (2004), p. 6585.
8. Mekenyan O., D.W. Roberts and W. Karcher, *Chem Res Toxicol.*, **10** (1997), p. 994.
9. Roy, D.R., R. Parthasarathi, B. Maiti, V. Subramanian and P.K. Chattaraj, *Bioorg. Med. Chem.*, **13** (2005), p. 3405.
10. Aptula, A. O., and D. W. Roberts, *Chem. Res. Toxicol.*, **19** (2006), p. 1097.
11. Walker, J. D., and H. Printup, *QSAR Comb. Sci.*, **27** (2008), p. 475.
12. Koleva Y.K., J.C. Madden, M.T.D. Cronin, *Chemical Research in Toxicology*, **21** (2008), p. 2300.
13. Lipnick, R. L., *Sci. Total Environ.*, **109** (1991), p. 131.
14. Ellison, C.M., M.T.D. Cronin, J.C. Madden, and T.W. Schultz, *SAR QSAR Environ. Res.*, **19** (2008), p. 751.
15. Nendza, M, and M. Müller, *SAR QSAR Environ. Res.*, **18** (2007), p. 155.
16. Gerberick, G. F., C.A. Ryan, P.S. Kern, H. Schlatter, R.J. Dearman, I. Kimber, G.Y. Patlewicz, and D.A. Basketter, *Dermatitis*, **16** (2005), p. 157.
17. Eder, E., C. Hoffman, C. Deininger, and S. Scheckenbach, *Toxicol. in Vitro*, **8** (1994), p. 707.
18. Frisch, M. J., G. W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman,

- V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Men-
nucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, O. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, W.P.M. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, (2003) *Gaussian03*, Revision B.04, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
19. Parr, R. G., L.V.Szentpaly, and S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999), p. 1922.
 20. Enoch, S.J., M.T.D. Cronin, T. W. Schultz, and J.C. Madden, *Chemical Research in Toxicology*, **21** (2008), p. 513.
 21. McFarland, J.W., *J Med Chem*, **13** (1970), p. 1192.
 22. Schultz, T.W., R.E. Carlson, M.T.D. Cronin, J.L.M. Hermens, R. Johnson, P.J. O'Brien, D.W. Roberts, A. Siraki, K.B. Wallace, and G.D. Veith, *SAR QSAR Environ. Res.*, **17** (2006), p. 413.

Представена за печат на 26.09.2009 г.

КВАНТОВО-ХИМИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА *p*-ЗАМЕСТЕНИ (*E*)-ФЕНИЛ-2-
НИТРОВИНИЛСУЛФОНИ

Диляна Звездова, Стефан Манолов, Стоянка Стоева

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF *p*-SUBSTITUTED (*E*)-PHENYL 2-NITROVINYL
SULFONES

Dilyana Zvezdova, Stephan Manolov and Stoyanka Stoeva
E-mail: dzvezdova@yahoo.com

ABSTRACT

The geometric parameters of *p*-substituted (*E*)-phenyl 2-nitrovinyl sulfones were established by means of semiempirical quantum-chemical methods AM1, PM3, ZINDO/1 and *ab initio* STO-3G. Some important indexes of the compounds' reactivity and their vibrational spectra were calculated by using AM1 and PM3 methods. Their electronic spectra were also calculated by ZINDO/S method. A good correlation was found between some of the calculated indexes of sulfones, their absorption bands in IR-spectra and the electronic effects of the substituents.

Key words: phenyl 2-nitrovinyl sulfone, 4-tolyl 2-nitrovinyl sulfone, 4-methoxyphenyl 2-nitrovinyl sulfone, 4-chlorophenyl 2-nitrovinyl sulfone, 4-bromophenyl 2-nitrovinyl sulfone, 4-nitrophenyl 2-nitrovinyl sulfone, quantum-chemical calculations, geometry optimization

ВЪВЕДЕНИЕ

Фенил-2-нитровинилсулфоните принадлежат към ненаситени системи от етеновия ред, в които двойната връзка е спрегната с различни електрооакцепторни групи. Наличието на няколко реакционни центъра в тези съединения определя възможността за участието им в различни по характер реакции: взаимодействие с карбонилни съединения [1], реакции на Михаел [2], алкилиране [3] и др. Поради тяхната висока реактивоспособност ненаситените сулфони могат да инициират стерео-, регио- и енантиомерна селективност при образуването на нови химични връзки [4,5]. Те проявяват значителна биологична активност съчетана с ниска токсичност и незначително въздействие върху околната среда [6-9].

Освен широкият диапазон от експериментални методи за характеризиране на този тип съединения все повече се използват и различни квантово-химични изследвания и изчисления. В литературата са известни многобройни публикации, свързани с изготвянето на прогнозни модели и характеризиране на сярасъдържащи органични съединения [10]. Най-пълни и точни резултати за тази цел дават *ab initio* методите, но все още поради различни ограничения се използват за изслед-

ване на сравнително неголеми молекулни системи.

Erben и съавтори [10] чрез широк набор от *ab initio* методи определят геометрията, конформационните равновесия и вибрационните спектри на различни нискомолекулни сулфони. От друга страна, скоростта и възможностите които предоставят полуемпиричните квантово-химични методи ги правят отлични изчислителни средства за предварително сканиране на молекулите [12]. В редица случаи при големи молекулни системи, те дават по-добри резултати от някои *ab initio* методи. Въз основа на изследване на голям брой съединения, подобни по състав и структура на изследваните от нас сулфони, Pogrebnyak et al. [13] установяват, че полуемпиричните AM1 и PM3 дават сравними резултати с тези от *ab initio* методи.

Цел на работата е чрез използване на квантово-химични методи, да се определят геометричните и електронни параметри на *p*-заместени фенил-2-нитровинилсулфони, както и да се определят техните електронни спектри и да се анализират нормалните им вибрации.

МЕТОДИ НА ИЗЧИСЛЕНИЯ

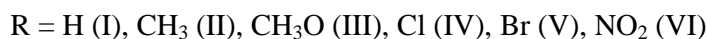
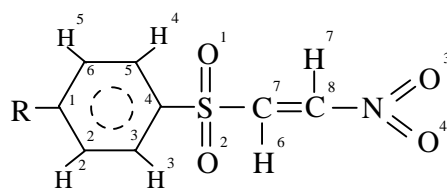
Геометричната оптимизация и определянето на геометричните и електронни пара-

метри на изследваните съединения във вакуум беше извършена с полуемпиричните AM1, PM3, ZINDO/1 и *ab initio* STO-3G квантово-химични методи, влизащи в прог-рамния пакет HyperChem 7.5 [14]. Посочените методи бяха приложени върху модели на молекулите, предварително определени чрез молекулна механика (MM2).

Квантово-химичните изчисления са извършени при вариране на всички дължини на химичните връзки, на валентните и торзионни ъгли, с използване на оптимизационния алгоритъм на Fletcher – Reeves и критерий за край на итерационната процедура, когато градиентът е по-малък от $0.001 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{\AA}}$. В случаите, когато са възможни няколко конформера, беше изследван най-стабилния. Теоретичното изследване на електронните преходи и определянето на електронните спектри беше извършено чрез пол-

умпиричния ZINDO/S метод, който е параметризиран за този вид изчисления. За определяне на електронните преходи чрез ZINDO/S са използвани и термодинамичните функции определени по методите AM1 и PM3. След геометрично оптимизиране на молекулите на съединения е избрана геометрията с минимална енергия. Изчисляването на електронните преходи беше извършено чрез включване на единични възбудени конфигурации в конфигурационно взаимодействие (CI изчисления) и използване на енергетичен критерий при преход на единични електрони от свързващи молекулни орбитали на незаети антисвързващи орбитали.

На фиг. 1 са показани стартовите модели и номерацията на атомите на изследваните съединения.



Фиг. 1. Стартови модели на *p*-заместени фенил-2-нитровинилсулфони

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В табл. 1 като пример са показани резултатите от геометричната оптимизация на незаместения фенил-2-нитровинилсулфон чрез полуемпиричните AM1 и PM3 методи. Тези резултати, както и получените чрез ZINDO/1 и *ab initio* STO-3G дават практически съвпадащи стойности за геометричните параметри на молекулата. Основният скелет на молекулата лежи в една равнина, като извън нея се намират само кислородните атоми от сулфонилната група. Връзките сяра-кислород се намират под ъгъл по отношение на основната равнина на молекулата. Стойността на торзионния ъгъл C3-C4-S-O2 е 159.853° (средна стойност от четирите метода). Изследаните *p*-заместени фенил-2-нитровинилсулфони имат аналогичен строеж, като разликата е само в стойността на торзионния ъгъл C3-C4-S-O2. Тази стойност зависи от вида на заместителите на *p*-място в ароматното ядро и се изменя

както следва: -159.887° (II – *p*-CH₃); -160.313° (III – *p*-OCH₃); -157.316° (IV – *p*-Cl); -156.077° (V – *p*-Br); -160.788° (VI – *p*-NO₂). Като се има предвид малката разлика в торзионните ъгли в съединение I (*p*-H) и съединение II (*p*-CH₃) – $\Delta = 0.034^\circ$, може да се предположи, че стеричният фактор има несъществено влияние върху техните стойности в сравнение с електронните ефекти на заместителите. При това, от особено значение е влиянието на мезомерния ефект на заместителя, разположен на *p*-място в ароматното ядро. При заместителите с по-силно изразен мезомерен ефект, независимо от неговата посока, съответно +M (*p*-OCH₃) и –M (*p*-NO₂), стойността на торзионните ъгли е най-голяма.

Квантово-химичните изчисления дават възможност да се оценят чистите заряди q , които са локализиращи при съответните атоми, порядъка на химичните връзки n , както и да се изчислят вибрационните и електронни спектри

на изследваните съединения. Тази информация дава възможност да се прогнозира какво ще бъде поведението на съединенията при раз-

лични електрофилни и нуклеофилни реакции. В табл. 2 са показани резултатите от тези определения за фенил-2-нитровинил-сулфона.

Таблица 1. Резултати от геометричната оптимизация на незаместен фенил-2-нитровинилсулфон

	$\overset{0}{\text{Дължина на връзки, \AA}}$		Валентни ъгли, deg				Торзионни ъгли, deg	
	AM1	PM3	AM1	PM3	AM1	PM3	AM1	PM3
C1-C2	1.396	1.394	C1-C2-C3	119.872	120.033	C1-C2-C3-C4	0.110	0.107
C2-C3	1.392	1.390	C2-C3-C4	120.139	120.165	C2-C3-C4-C5	0.098	0.120
C3-C4	1.399	1.398	C3-C4-C5	118.824	118.993	C3-C4-C5-C6	0.146	0.187
C4-C5	1.339	1.398	C4-C5-C6	120.620	120.702	C4-C5-C6-C1	0.105	0.097
C5-C6	1.392	1.390	C5-C6-C1	119.895	120.074	C1-C2-C3-H3	179.944	179.840
C1-H1	1.100	1.096	C1-C2-H2	120.147	120.099	C1-C6-C5-H4	179.860	179.514
C2-H2	1.098	1.096	C2-C1-H1	120.022	120.119	C2-C3-C4-S	179.787	179.650
C3-H3	1.101	1.099	C3-C4-S	120.698	120.586	C3-C4-S-O1	27.082	26.738
C5-H4	1.102	1.099	C5-C4-S	120.455	120.402	C3-C4-S-O2	159.873	160.064
C6-H5	1.100	1.099	C4-S-O1	110.880	110.748	C3-C4-C5-H4	179.559	179.781
C4-S	1.714	1.745	C4-S-O2	110.877	110.740	C4-C5-C6-H5	179.936	179.938
S-O1	1.416	1.449	C4-S-C7	98.714	98.125	C4-S-C7-C8	-110.442	-109.872
S-O2	1.416	1.449	O1-S-O2	118.540	118.694	C4-C5-S-O1	-17.816	-18.072
S-C7	1.718	1.750	O1-S-C7	107.755	107.671	C4-C5-S-O2	-152.107	-152.045
C7-C8	1.331	1.330	O2-S-C7	108.147	108.352	O1-S-C7-C8	134.236	135.956
C7-H6	1.106	1.104	S-C7-C8	125.286	124.850	O2-S-C7-C8	5.089	6.007
C8-H7	1.105	1.106	S-C7-H6	115.124	115.354	S-C7-C8-H7	0.101	0.145
C8-N	1.491	1.501	H6-C7-C8	119.379	119.991	S-C7-C8-N	179.807	179.731
N-O3	1.209	1.212	C7-C8-N	123.137	123.213	S-C7-C8-H6	0.124	0.078
N-O4	1.208	1.211	H7-C8-N	112.384	113.417	C7-C8-N-O3	178.965	179.658
			C8-N-O3	117.565	117.675	C7-C8-N-O4	179.547	179.712
			C8-N-O4	119.854	119.883	H6-C7-C8-H7	179.727	179.805
			O3-N-O4	121.636	121.340			

Наблюдавано е съвпадение на изчислените и опитно (в областта 4000-400 cm^{-1}) наблюдаваните ивици на поглъщане в инфрачервените спектри. Валентните трептения на ароматно свързаните водородни атоми се регистрират в областта 3092-3070 cm^{-1} във вид на дублет. Наличието на спрегната нитрогрупа в изследваните съединения се потвърждава от силните ивици на поглъщане в областите 1528-1525 cm^{-1} и 1353-1337 cm^{-1} , характерни съответно за $\nu^{\text{as}}(\text{NO}_2)$ и за $\nu^{\text{s}}(\text{NO}_2)$. Сулфонилната група в сулфона се характеризира с интензивните ивици на поглъщане при 1310-1280 cm^{-1} и 1183-1143 cm^{-1} . Честотата на валентните трептения на тази група почти не се влияе от природата на заместителите, разположени на *p*-място в ароматното ядро. Ароматно свързаната сулфонилна група е идентифицирана също с ивицата на поглъщане при 1077 cm^{-1} , която се дължи на валентните трептения на връзката $\text{C}_{\text{арил}}-\text{S}$. Присъствието на $\text{CH}=\text{CH}$ група в изследваните сулфони е установено чрез ивицата на поглъщане при около 1575 cm^{-1} . Отместването и към по-ниските

честоти е критерий за наличието на спрежение между двойната връзка и съответните заместители (в случая с нитрогрупата). Двойната връзка се потвърждава и чрез интензивната ивица на поглъщане при 935 cm^{-1} , характерна за извънравнинните деформационни трептения на връзката $=\text{C}-\text{H}$ в дизаместени алкени с *E*-конфигурация. В отделни случаи в спектрите не се наблюдават ивици, които според теорията са свързани с разрешени вибрационни преходи. Това вероятно се дължи на факта, че тези ивици не са свързани с вибрации, водещи до съществено изменение на диполния момент и не могат да се регистрират експериментално. Освен това, в таблица 2 са показани само тези ивици от UV-спектъра, на които силата на осцилатора на съответните преходи имат по-висока стойност.

Изчислените основни енергетични и електронни параметри на изследваните съединения, използвани като индекси на реакционна способност на молекулите, са показани в табл.3.

При всички съединения най-висок отрицателен заряд притежават кислородните атоми от

Таблица 2. Резултати от квантово-химичното изследване на незаместен фенил-2-нитровинилсулфон.

Заряд на атомите		Порядък на връзките		IR- спектър			UV- спектър	
атом	<i>q</i>	връзки	<i>n</i>	Честота cm ⁻¹ (екс.)	Честота cm ⁻¹ (изч. спектър)	Интенз.	λ, nm	Сила на ос- цилатора
C1	-0.041	C1-C2	1.404		46.01	0.26	301.9	0.134
C2	-0.138	C2-C3	1.437		71.14	3.37	282.6	0.078
C3	-0.005	C3-C4	1.398		97.96	4.20	228.1	0.325
C4	-0.638	C4-C5	1.401		127.35	2.77	209.8	0.138
C5	-0.007	C5-C6	1.421		204.21	5.24	207.3	0.540
C6	-0.137	C1-H1	0.959		243.34	2.34	204.8	0.590
S7	2.591	C2-H2	0.958		274.24	3.25	202.2	0.224
C7	-0.642	C4-S	0.703		264.14	1.34	194.7	0.152
C8	-0.163	S-O1	1.237		345.96	8.91	188.6	0.132
N	0.895	S-O2	1.229		393.11	1.19	157.9	0.088
O1	-0.875	S-C7	0.675		465.33	24.16	112.7	0.078
O2	-0.871	C7-C8	1.939	520	521.39	5.39	109.8	0.097
O3	-0.462	C7-H6	0.947	537	564.02	132.04	95.9	0.071
O4	-0.459	C8-H7	0.941	573	586.98	94.23	94.8	0.094
H1	0.108	C8-N	0.895		655.45	1.90	83.0	0.071
H2	0.132	N-O3	1.495	680	686.85	60.64	81.5	0.098
H3	0.137	N-O4	1.504	728, 753	751.77	27.81	77.8	0.242
H4	0.133				773.60	38.64	76.8	0.157
H5	0.131				817.54	14.26	75.7	0.182
H6	0.176				852.11	42.02	74.5	0.083
H7	0.175			935	917.50	102.38	71.8	0.133
					958.19	36.49	66.0	0.210
					973.36	2.61	65.6	0.490
				990	991.38	1.49	65.5	0.166
				1017	1019.53	1.90	64.9	0.139
				1077	1054.32	16.23	64.7	0.560
					1101.95	153.95	64.4	0.143
				1143	1125.72	59.27	64.3	0.223
					1169.58	17.32	64.1	0.134
				1183	1179.86	13.71	64.0	0.181
					1233.25	8.13	63.7	0.109
				1280	1249.16	2.96	62.9	0.108
				1310	1304.55	44.04	61.6	0.085
				1337	1310.66	11.88	58.2	0.124
				1353	1371.63	44.20	55.5	0.078
				1400	1413.58	5.16	55.0	0.110
				1560,1575	1546.43	26.36	55.4	0.088
					1750.36	10.11	45.6	0.087
					1762.42	34.97	42.6	0.102
				1770	1777.79	61.79	29.4	0.119
				1900	1838.15	62.29	26.6	0.074
					2971.87	202.69	24.8	0.105
				3070,3092	3094.63	7.78	24.5	0.084
					3123.15	50.84	20.7	0.232
					3148.69	28.43		
					3185.38	43.67		
					3193.94	40.84		

Таблица 3. Енергетични и електронни характеристики на изследваните съединения

Параметри	Вид на заместителя R в съединенията $RC_6H_4SO_2CH=CHNO_2$					
	H	CH ₃	CH ₃ O	Cl	Br	NO ₂
E_t , kcal/mol.10 ⁴	-6.195	-6.545	-7.254	-6.957	-6.966	-8.239
H_t , kcal/mol	-16.133	-25.255	-55.698	-20.247	-23.118	-16.966
μ , D	5.457	6.021	6.239	4.517	4.586	1.116
E_{HOMO} , eV	-10.626	-10.566	-10.217	-10.585	-10.341	-11.308
E_{LUMO} , eV	-1.701	-1.659	-1.637	-1.788	-1.661	-2.251
$q(C7)$	-0.634	-0.639	-0.637	-0.645	-0.644	-0.664
$q(C8)$	-0.163	-0.165	-0.166	-0.160	-0.159	-0.139
$q(O1, O2)$	-0.875	-0.870	-0.877	-0.892	-0.889	-0.878
$q(O3, O4)$	-0.459	-0.447	-0.458	-0.453	-0.454	-0.450
$q(S)$	2.591	2.587	2.601	2.594	2.591	2.590
$q(N)$	0.895	0.897	0.895	0.895	0.893	0.893
Порядък						
– C7 = C8 –	1.935	1.936	1.948	1.945	1.921	1.942

сулфонилната група, а най-висок положителен заряд е локализиран при серния атом. Поради отдалечеността си заместителите в отделните съединения оказват незначително влияние на чистите заряди на атомите от сулфонилната група. Наблюдава се обаче съществена разлика между стойностите на диполните моменти на съединения I-V ($\mu = 4.517 - 6.239$ D) и съединение IV ($\mu = 1.116$ D). Това очевидно се дължи на еднопосочното действие на мезомерните ефекти на заместителите в ароматното ядро и на нитрогрупата във виниловия остатък, което води до силна поляризация на молекулите на съединения I-V. Мезомерните ефекти на двете нитрогрупи в съединение VI имат противоположна посока, което се отразява както върху намаляване на стойността на диполния му момент, така и върху по-ниската отрицателна стойност на C8, пряко свързан с нитрогрупата във виниловия остатък.

ЛИТЕРАТУРА

- Gallagher E., *Organic & Biomolecular Chemistry*, **1**, 8, (2003), p. 1374.
- Ferreira A., A. Diaz, A. Pinto, P. Costa and E. Miguez, *Tetrahedron Letters*, **39**, (1998) p. 5305.
- Katritzky A.R., A. Abdel-Fattah and M.M. Wang, *J. Org. Chem.*, **68**, 4, (2003), p. 1443.
- Simpkins Nidel S., *Tetrahedron*, **46**, 20, (1990), p. 6969.
- WO 01 62 668 (2001).
- Patai E., Z.Rappoport and C. J. Stirling, *The chemistry of Sulfoxides and Sulfones*, Wiley, New York, London, Chichester, 1988.
- Прилежаева Е. Н., *Получение и свойства органических соединений серы*, Химия, Москва, 1998, с.115.
- Прилежаева Е. Н., *Успехи химии*, **69**, 5 (2000), p. 403.
- Qin Z., Cao Wei-guo, Chen J. and Tong W., *Ziran Kexueban*, **9**, 1, (2003), p. 83.
- Winget P., A. K. Horn and C. Selcuki, *J. Mol. Model*, **9**, (2003), p.408.
- Erben M.F., C. Vedova, R. Boese, H. Willner, C. Leibild and H. Oberhammer., *Inorg. Chem.*, **42**, (2003), p.7297-7303.
- Gregersen B.A., X. Lopez and D. M. York, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), p. 7178.
- Pogrebnyak A.V., E. T. Oganessian and A. A. Glushko, *Russian J. Org.Chem.*, **38**, 11, (2002), p. 1564.
- HyperChem for Windows*, Release 7.5, HyperCube, Ins., 2002.

Представена за печат на 05.10.2009 г.

ВЪЗМОЖНОСТ ЗА ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА ГЛИЦЕРОЛА, ПОЛУЧЕН ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО НА БИОДИЗЕЛ

Магдалена Миткова, Милчо Скумов, Енчо Балболов

POSSIBILITY FOR UTILIZATION OF GLYCEROL OBTAINED AS A BY-PRODUCT IN BIODIESEL PRODUCTION

Magdalena Mitkova, Milcho Skumov, Encho Balbolov

E-mail: mmitkova@btu.bg

ABSTRACT

The rapidly expanding biodiesel industry results in millions of gallons of crude glycerol as a byproduct per year. The main focus of this research was to convert glycerol to propylene glycol in two steps. During first step glycerol was decomposed in the liquid phase in the presence of various metallic catalysts including alumina, nickel, zinc, copper and copper-chromite catalysts to obtain acetol in a single stage reactive distillation unit at 98 kPa pressure and heating it to 220°C – 240°C for 4 h. High acetol yields ($\geq 98\%$) were achieved using a copper-chromite catalyst and operating in semi-batch reactive distillation mode.

Key words: glycerol, propylene glycol, heterogeneous catalyst, dehydration, dehydrogenation.

ВЪВЕДЕНИЕ

Производството на биогорива придоби изключително значение през последните години, като резултат от новите тенденции в развитието на икономиката и екологията. Въпреки, че на производството на биоетанол се обръща голямо внимание, все още индустрията е приоритетно насочена към производство на биодизел. По този начин, получаване на дизелово гориво от отпадъчни материали и растения се търси „зелена алтернатива“ на петролните горива. При оползотворяването обаче на едни отпадъци се оказва, че се генерират други. При химичните реакции за производство на 1 литър биодизел се отделят 0.2 литра глицерол. По този начин в САЩ само за 2006 година са получени 90 млн. тона глицерол, което е два пъти повече от годишната му консумация в страната. Това налага да се потърсят методи за квалифицираното му приложение, освен депонирането [1]. В тази връзка американският химик Супс предлага метод, чрез който глицеролът се превръща в пропиленгликол. Пропиленгликолът има много по-широко приложение отколкото глицерола и в световен план употребата му 5 млрд. тона годишно [2, 3]. Целта на настоящата

работа е да се изследва възможността за превръщане на глицерола, съпътстващ продукт при производство на биодизел, в пропиленгликол по двустадийен течнофазен метод в присъствие на хетерогенни катализатори.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Изходни реагенти и катализатори

1. Глицерол, $C_3H_8O_3$, („Марвин“ ООД – Димитровград).

2. Натриева основа, NaOH (Alerus), съдържание на основно вещество 98-99%.

3. Хетерогенни катализатори:

- 5% Ru/C, Тип K-0401 (W.C. Heraeus GmbH).
- 30% CuO-45% Cr₂O₃-12% ZnO-13% Al₂O₃ (ICI).
- 45% CuO-8% NiO-47% Cr₂O₃ (Hüls AG).
- 85% Cu/SiO₂ (Procatalyse – Paris).
- 80% ZnO-20% Cr₂O₃ (Русия)

Катализаторите се раздробяват като се получава работна фракция с размери $(0.5 - 1.25) \cdot 10^{-3}$ m.

- 54% CuO-45% Cr₂O₃, приготвен чрез утаяване или механично смесване [4].

- Реней-никелов катализатор (50% Ni : 50% Al) [4].

Методика за работа при дехидратация на глицерол до ацетол

За реализиране на процеса е използван полупериодичен реактор, работещ в режим на реакционна дестилация. От микродозатор се подава глицерол със зададена обемна скорост в двугърлена колба (реактор), монтирана в колбогрейка, чрез която се осъществява контрол на нагряването и разбъркване на реакционната смес с магнитна бъркалка. Посредством два термометъра се наблюдава температурата в реактора и тази на парите ацетол напускащи реактора. Системата работи при вакуум 735 мм Hg стълб, създаден чрез водна вакуум-помпа. Парите на ацетола се кондензират преминавайки през прав хладник и постъпват в приемника.

Методика за работа при каталитично хидриране на ацетол до пропиленгликол

Работи се в реактор за кинетични изследвания, производство на фирмата Büchi, Швейцария. Той е безградиентен по отношение на температурата и концентрацията и може да работи до налягане 6.0 МРа. Към реактора има устройства, показващи температурата, налягането и оборотите на въртене на бъркалната във всеки момент.

Катализаторът (5% от масата на субстрата) и ацетола се поставят в металния реактор. Включва се бъркалната при 500 об/мин. Продухва се с водород при 25°C и налягане на водорода около 1.0 МРа в продължение на 0.5 часа. След това системата се затваря плътно. При достигане на работното налягане (1.5

МРа) се спира захранването с водород. Чрез манометър се отчита изменението на налягането в системата в резултат на погълнатия при хидрирането водород. Непрекъснато чрез отваряне на фино кранче налягането в реактора се възстановява на 1.5 МРа. При спиране погълщането на водород от системата, реакцията се смята за приключена.

Анализ на реакционните продукти

ИЧ-спектралните характеристики на веществата са регистрирани на спектофотометър Specord M80 (Carl Zeiss) в слой в интервала 650-4000 cm^{-1} .

Температурите на кипене при атмосферно налягане и температурата на разлагане на ацетола и пропиленгликола бяха определени по метода на диференциалния термичен анализ на Derivatograph-Q (МОМ – Budapest).

Определянето на процентното съдържание на въглерод и водород беше извършено в лабораторията по Елементарен анализ към ЦНИЛ при Университет „Проф. д-р А. Златаров“.

Коефициентите на пречупване на светлината на субстрата и продуктите бяха определени с рефрактометър на Аббе (Carl Zeiss).

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Направената литературна справка показва, че особено перспективен [5, 6, 7] е двустадийният течнофазен метод на превръщане на глицерола в пропиленгликол (Схема 1). При значително по-ниски температури и налягане той осигурява пълно превръщане на глицерола и висока селективност по ацетола и пропиленгликола.

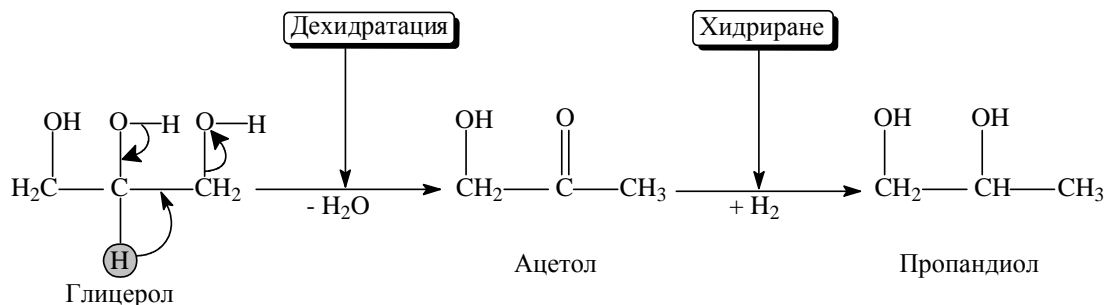


Схема 1. Двустадийно получаване на пропиленгликол.

Първият стадий – дехидратация на глицерола до ацетол – проведохме в полупериодичен реактор, работещ в режим на реакционна дестилация при 735 мм Hg стълб. По този начин, получаващият се ацетол, който е нестабилен при температурата на реакцията (493-513К), се изнася непрекъснато от реактора. Дериватографският анализ показва нача-

ло на разлагане на продукта при 333К, като максималната скорост на масоотделяне е при 372К. Продуктът беше пречистен чрез вакуум-ректификация при 20 mm Hg стълб.

В таблица 1 са представени характеристичните данни на глицерола, ацетола и пропиленгликола (използвани за идентифициране).

Таблица 1. Характеристични данни на изходния субстрат и на получаващия се ацетол

Съединение	Брутна формула	М.м.	Елементен анализ				T _{кип.} , К	n _D ²⁰
			Намерено		Изчислено			
			%C	%H	%C	%H		
Глицерол	C ₃ H ₈ O ₃	92.09	-	-	-	-	563.0	1.4740
Ацетол (хидроксиацетон)	C ₃ H ₆ O ₂	74.08	47.85	7.89	48.64	8.16	418.0	1.4250
Пропиленгликол	C ₃ H ₈ O ₂	76.09	-	-	47.37	10.53	461.2	1.4320

Получените от елементен анализ и инфрачервена спектроскопия (ИЧС) данни потвърждават получаването на ацетола. В ИЧС на ацетола се регистрира интензивна ивица на поглъщане за валентното трептене $\nu_{(C=O)}$ при 1715 cm⁻¹ в кетогрупа. Наблюдава се ивица на

поглъщане при 3400 cm⁻¹, съответстваща на валентните трептения на ОН-връзка в асоциирана хидроксилна група. Освен това, при 1080 cm⁻¹ се наблюдава поглъщане, съответстващо на скелетните трептения на С-О връзка в групата С-ОН.

Таблица 2. Резултати получени при каталитична дехидратация на глицерол до ацетол

№	Параметри на процеса		Получени резултати			
	Катализатор	w ₀ , см ³ /h	Глицерол, g	Ацетол, g	Остатък, g	Добив, %
1 ^a	54% CuO-45% Cr ₂ O ₃	21.6	56.7	7.0	49.7	15.4
2 ^b	54% CuO-45% Cr ₂ O ₃	21.0	25.2	4.1	21.1	19.5
3	54% CuO-45% Cr ₂ O ₃	21.0	25.2	18.9	16.3	89.7
4	54% CuO-45% Cr ₂ O ₃	21.0	315.1	249.9	65.2	98.6
5	30% CuO-45% Cr ₂ O ₃ -12% ZnO-13% Al ₂ O ₃	22.0	25.2	20.7	4.5	97.4
6	30% CuO-45% Cr ₂ O ₃ -12% ZnO-13% Al ₂ O ₃	21.0	296.2	225.0	71.2	94.4
7	45% CuO-8% NiO-47% Cr ₂ O ₃	21.0	25.2	2.2	23.0	10.2
8	85% Cu/SiO ₂	21.0	25.2	12.4	12.8	59.0
9	80% ZnO-20% Cr ₂ O ₃	21.0	12.6	1.1	11.5	10.6

^a Количеството на катализатора е 2.5% спрямо субстрата.

^b Катализаторът е получен чрез механично смесване на компонентите.

w₀ – начална скорост на реакцията

В таблица 2 са показани резултатите, получени при дехидратация на глицерола в присъствие на избраните катализатори, в количество 5% спрямо субстрата, при време на реакцията 4 часа.

Опит № 1 показва, че взет в по-малко количество катализаторът 54% CuO – 45% Cr₂O₃ не е ефективен. Не е достатъчно активен и катализаторът 54% CuO – 45% Cr₂O₃ получен

чрез механично смесване на компонентите (Опит № 2). В следващия експеримент продължихме с катализатора 54% CuO – 45% Cr₂O₃, получен по метода на съгъвяване на компонентите (Опити № 3 и 4). В тези опити постигнахме най-висок добив на ацетол – 98.6%. Близо до този добив (97.4%) получихме при работа с катализатор 30% CuO – 45% Cr₂O₃ – 12% ZnO – 13% Al₂O₃ (Опит № 5).

Експериментът показва, че останалите катализатори са ефективни при значително по-високи температури.

Вторият завършващ процеса стадий – хидриране на ацетола до пропиленгликол – проведохме в метален реактор (автоклав).

Таблица 3. Резултати получени при каталитично хидриране на ацетол до пропиленгликол

№	Параметри на процеса		Получени резултати		
	Катализатор	Ацетол, g	Време на реакцията, h	Пропиленгликол, g	Добив, %
1	5% Ru/C	92.0	4.0	91.8	99.8
2	Реней-никел (50% Ni : 50% Al)	46.0	6.0	45.8	99.6

Характеристичните данни на пропиленгликола използвани за охарактеризиране на продукта са дадени в таблица 1. Получените от елементен анализ и ИЧС данни също потвърждават получаването на пропиленгликола. В ИЧС на крайния продукт отсъства интензивна ивица на поглъщане при 1715 cm^{-1} , съответстваща на кетогрупа. Наблюдава се ивица на поглъщане при 3320 cm^{-1} , съответстваща на валентните трептения на ОН-връзка в асоциирана хидроксилна група. Освен това, при 1030 cm^{-1} се наблюдава поглъщане, съответстващо на скелетните трептения на С–О връзка в групата С–ОН.

Хидрирането на глицерола е проведено при сравняване ефективността на два катализатора: 5% Ru/C и Реней-никел (50% Ni : 50% Al), препоръчвани за хидриране на кетогрупа без протичане на хидрогенолиза. Експерименталните резултати са посочени в таблица 3. Получените добиви на пропиленгликол показват висока степен на превръщане на ацетола и висока селективност по крайния продукт.

ИЗВОДИ

1. Направена е сравнителна оценка на ефективността от използването на някои хетерогенни катализатори по тяхната активност и селективност при дехидратация на глицерола до ацетол. Най-висок добив (98.6%) се получава при работа с катализатор 54% CuO –

45% Cr₂O₃ получен по метода на съутаяване на компонентите.

2. Потвърдена е необходимостта за провеждане на процеса на дехидратация на глицерола в реактор работещ в режим на реакционна дестилация.

3. Установени са катализаторите и условията на процеса на хидриране на ацетола, при които не се наблюдава хидрогенолиза на пропиленгликола при пълно превръщане на субстрата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou, Ch.-H., J. N. Beltramini, Y.-X. Fan and G. Q. Lu. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, (2008), pp. 527-549.
2. Dasari, M. A., P.-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin and G. J. Suppes. *Appl. Catal. A: General*. **281**, (2005), pp. 225-231.
3. Miyazawa, T., Y. Kusunoki, K. Kunimori and K. Tomishige. *J. Catal.*, **240**, (2006), pp. 213-221.
4. Димитров Хр., И. Пецев, *Ръководство за упражнения по хетерогенен органичен катализ, София, 1972, стр. 44.*
5. US Pat., 6 495 703 (2002)
6. US Pat., 7 033 972 (2006)
7. Int. Pub. Num. WO 2007/053705

Представена за печат на 01.10.2009 г.

ОКИСЛЕНИЕ НА ГЛИЦЕРОЛ В ПРИСЪСТВИЕ НА ХОМОГЕННОКАТАЛИТИЧНИ СИСТЕМИ

Милчо Скумов, Магдалена Миткова, Енчо Балболов

OXIDATION OF GLYCEROL IN THE PRESENCE OF HOMOGENEOUS CATALYTIC SYSTEMS

Milcho Skumov, Magdalena Mitkova, Encho Balbolov
E-mail: skumov@btu.bg

ABSTRACT

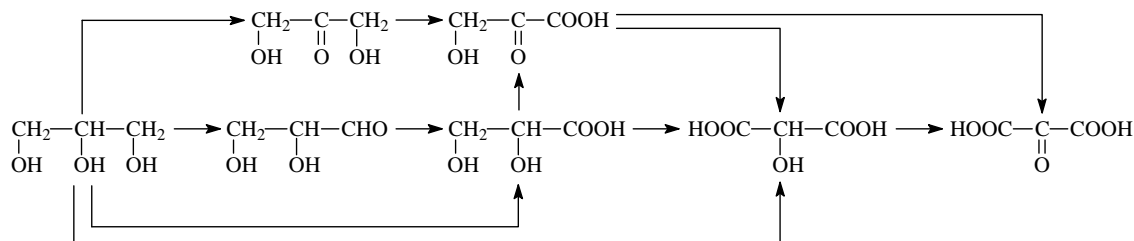
The chemical processing of glycerol is crucial for the biodiesel industry. Experiments on the oxidation of glycerol with molecular oxygen in the presence of homogeneous catalytic systems were carried out. $Pd(OAc)_2$ -pyridine in dimethyl sulfoxide solution and $Mn(NO_3)_2$ - $Co(NO_3)_2$ (or $Cu(NO_3)_2$)-TEMPO in acetic acid were found to be active and stable catalysts for this purpose.

Key words: glycerol, oxidation, homogeneous

ВЪВЕДЕНИЕ

В производството на биодизел чрез трансестерификация на растителни масла с метанол като съпътстващ продукт се получава глицерол [1]. Най-широки възможности за

ефективно преработване на глицерола могат да се разкрият при използването му като суровина за получаване на различни химически продукти, което ще окаже благоприятно влияние и върху производството на биодизел.



Фиг. 1. Производни на глицерола, получени при неговото окисление.

Селективното окисление на глицерола представлява значителен интерес поради практическото приложение на получаващите се продукти (фиг. 1) [2]. Окислението на глицерола може да протече по отношение на различните хидроксилни групи и в различна степен, още повече, когато целта е запазване на въглеродната верига.

Окислението с молекулен кислород в присъствие на $Pd(OAc)_2$ в диметилсулфоксид (ДМСО) е един общ и ефикасен метод за окисление на първични и вторични алилови и

бензилови алкохоли [3]. По-късно беше съобщено за подобрена методика за окисление с използване на катализатор $Pd(OAc)_2$ в комбинация с пиридин и молекулно сито 3А в толуен при 80°C [4]. Тази каталитична система позволява окисление на първични и вторични алкохоли с кислород до алдехиди и кетони.

Един много удобен и често използван метод за превръщане на алкохоли в съответните карбонилни съединения е използването на оксоамониеви соли [5]. Оксоамониевата сол се получава *in situ* от 2,2,6,6-

тетраметилпиперидин-N-оксил или негови производни. Непосредственото окисление на алкохола се извършва от оксоамониевата сол, но като крайни окислителни се използват други реагенти [6]. Например, NaOCl с бромидни йони като съкатализатори, който е намерил широко приложение в органичния синтез [7]. Основните недостатъци на този метод са използването на NaOCl като окислител, нуждата от добавяне на бромни йони и необходимостта от използване на хлорирани разтворители. Друга възможност е използването на каталитична система от манганови(II) и кобалтови(II) нитрати и кислород като краен окислител [8].

Целта на настоящата работа е изследване на различни хомогеннокаталитични системи за окисление на глицерол с кислород и количествена оценка на тяхната активност.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Използвани реактиви

Глицерол, C₃H₈O₃, 99%, Марвин ООД – Димитровград;

Паладиев ацетат, Pd(OAc)₂, 98%, Riedel-de haen;

Манганов нитрат, Mn(NO₃)₂·4H₂O, чза, Марвин ООД – Димитровград;

Кобалтов нитрат, Co(NO₃)₂·6H₂O, min. 99%, Merck;

Меден нитрат, Cu(NO₃)₂·3H₂O, pure, Польша;

2,2,6,6-тетраметилпипердин-1-оксил (ТЕМРО), C₉H₁₈NO, 98% Merck;

Пиридин, C₅H₅N, 99.1%, Fluka AG;

Толуен, >99.1%, Марвин ООД – Димитровград;

Диметилформамид, 99.9%, Fluka;

Диметилсулфоксид, 95%, BDH

Оцетна киселина, 99.8%, Merck.

Всички реактиви са използвани както са получени от производителите без допълнително обработване.

Методика за окисление на глицерол

Окислението на глицерола с кислород беше проведено на апаратура включваща: бутилка с кислород, редуцир-вентил, бюрета за измерване обема на погълнатия кислород, термостатиран реактор (обем 20 ml) и магнитна бъркалка. Преди започване на опита, линията за подаване на кислород, бюретата и се реакторът се продухат с кислород. След това в реактора се зареждат:

- 0,05 mmol Pd(OAc)₂ в 6 ml от избрания разтворител, след което се прибавят 0,2 mmol пиридин или

- 0,08 mmol Mn(NO₃)₂·4H₂O, 0,08 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O (или Cu(NO₃)₂·3H₂O), 0,4 mmol ТЕМРО и 4 ml оцетна киселина.

Реакторът се затваря, свързва се с линията за подаване на кислород от бюретата, пуска се магнитната бъркалка и сместа се разбърква при определената температура, Системата се проверява за херметичност. С помощта на спринцовка, в реактора се въвеждат:

- 1 mmol, в 4 ml от разтворителя или

- 4 mmol глицерол.

Този момент се отчита за начало на реакцията. Реакциите бяха проведени при разбъркване и атмосферно налягане, а за хода на окислението се съдеше по количеството и скоростта на поглъщане на кислорода.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

За окислението на глицерол бяха избрани две групи каталитични системи: паладиеви(II) комплекси и комбинацията от манганови(II)-кобалтови(II) и манганови(II)-медни(II) соли.

Окисление в присъствие на паладиеви комплекси

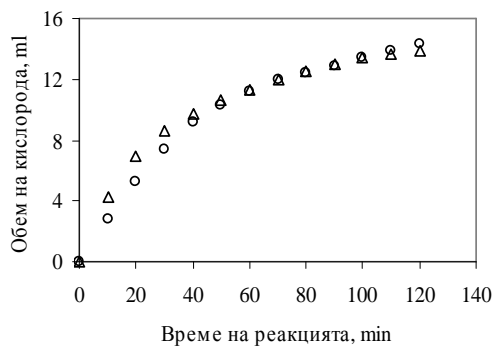
Окислението на глицерол с кислород беше проведено при интензивно разбъркване и

Таблица 1. Параметри на окислението в присъствие на паладиеви катализатори

№	Каталитична система	Т, °С	Разтворител	Мол. сита
Окисление на глицерол				
1	Pd(OAc) ₂ -пиридин	80	Т+ДМФ	+
2	Pd(OAc) ₂ -пиридин	60	ДМФ	-
3	Pd(OAc) ₂ -пиридин	80	ДМФ	+
4	Pd(OAc) ₂ -пиридин	80	ДМФ	-
5	Pd(OAc) ₂	60	ДМСО	-
6	Pd(OAc) ₂	80	ДМСО	-
7	Pd(OAc) ₂ -пиридин	40	ДМСО	+
8	Pd(OAc) ₂ -пиридин	80	ДМСО	-
Окисление на бензилов алкохол				
9	Pd(OAc) ₂ -пиридин	80	Т	-
10	Pd(OAc) ₂ -пиридин	80	ДМФ	-
11	Pd(OAc) ₂ -пиридин	80	ДМСО	-

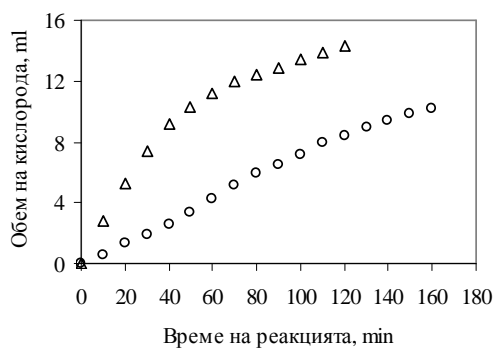
Т – толуен, ДМФ – диметилформамид, ДМСО – диметилсулфоксид

атмосферно налягане в присъствие на катализатор $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ без или в присъствие на лиганд от основен тип – пиридин. Използвани бяха различни разтворители, а в някои от опитите в реакционната смес бяха прибавени молекулни сита, размер 3А. Условиата на проведените експерименти са представени в таблица 1.



Фиг. 1. Влияние на състава на каталитичната система върху окислението на глицерол
○ – опит 3, △ – опит 8

Добавянето на лиганд с основен характер – пиридин – в каталитичната система не влияе съществено върху активността на катализатора (фиг. 1), но повишава неговата стабилност.

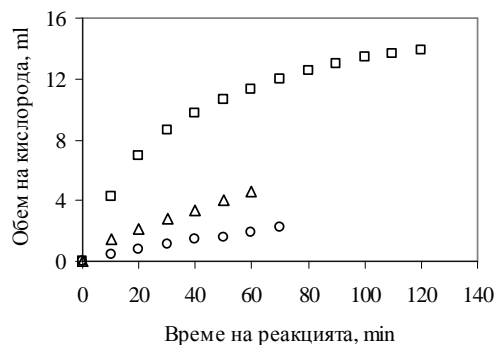


Фиг. 2. Влияние на температурата на реакцията при окислението на глицерол
○ – опит 5, △ – опит 6

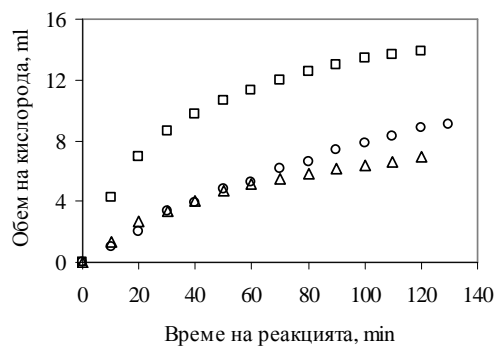
Влиянието на температурата на реакцията беше изследвано в интервала 40 – 80°C. Във всички случаи нейното повишаване води до ускоряване на окислението (фиг. 2).

От изследваните разтворители, толуен, ДМФ и ДМСО, всички каталитични системи показаха най-висока активност в ДМСО (фиг. 3). При аналогични условия беше проведено и окисление на бензилов алкохол в толуен,

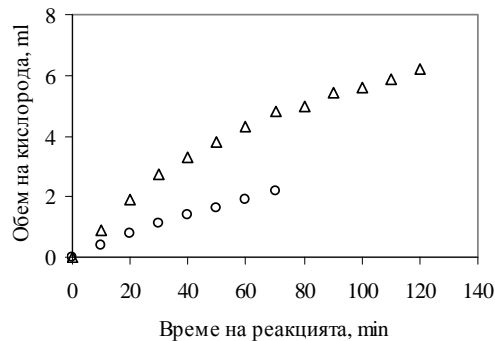
ДМФ и ДМСО. Потвърдено беше същото влияние на разтворителя при използваната каталитична система (фиг. 4).



Фиг. 3. Влияние на разтворителя върху окислението на глицерола
○ – опит 3, △ – опит 1, □ – опит 8



Фиг. 4. Влияние на разтворителя върху окислението на бензилов алкохол
○ – опит 9, △ – опит 10, □ – опит 11



Фиг. 5. Влияние на молекулните сита върху окислението на глицерол
○ – опит 3, △ – опит 4

За стабилизиране на каталитичната система бяха проведени опити с добавяне на

молекулни сита. Получените резултати показаха, че повишената стабилност на катализатора се съпровожда с понижаване на неговата активност (фиг. 5).

Изследваните параметри на процеса оказват силно влияние върху стабилността на паладиевите комплекси: над определени гранични стойности в реакционната смес се наблюдава отделяне на метален паладий. Експерименталните резултати показаха, че стабилността на катализаторите се повишава с понижаване температурата на реакцията (опит 2 в сравнение с опит 4), но значително подобрене се получава при добавяне на пи-ридин (опит 8 в сравнение с опит 6). Забелява се също така, повишена стабилност при работа в ДМСО в сравнение с ДМФ (опит 8 в сравнение с опит 4), както и в присъствие на молекулни сита (опит 3 в сравнение с опит 4).

Окисление на глицерол в присъствие на манганови, кобалтови и медни комплекси

Изследвано беше окислението на глицерол с кислород в присъствие на различни каталитични системи и при различни температури на реакцията. Условиата на проведените експерименти са представени в таблица 2.

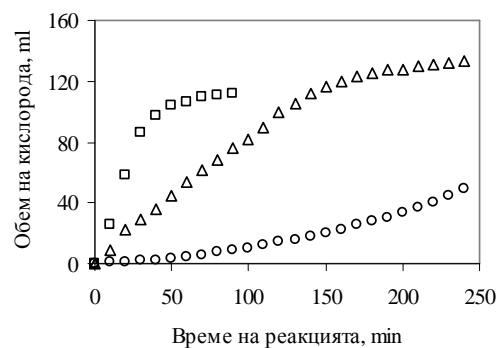
Таблица 2. Параметри на окислението в присъствие на манганови, кобалтови и медни катализатори

№	Каталитична система	Т, °С
12	Mn(NO ₃) ₂ -Co(NO ₃) ₂ -TEMPO	20
13	Mn(NO ₃) ₂ -Co(NO ₃) ₂ -TEMPO	40
14	Mn(NO ₃) ₂ -Co(NO ₃) ₂ -TEMPO	60
15	Mn(NO ₃) ₂ -Cu(NO ₃) ₂ -TEMPO	20
16	Mn(NO ₃) ₂ -Cu(NO ₃) ₂ -TEMPO	40
17	Mn(NO ₃) ₂ -Cu(NO ₃) ₂ -TEMPO	60

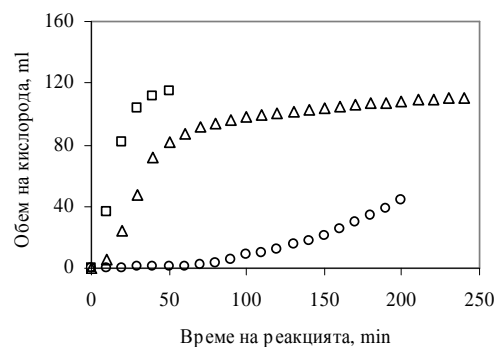
Влиянието на температурата върху скоростта на окисление е аналогично на това, при използване на паладиеви комплекси като катализатори. Съществена разлика тук е забележимото разлагане на TEMPO в опитите при 60°C, което беше установено по отделянето на азотни оксиди.

Каталитичните системи, съдържащи мед показват по-висока активност от тази на катализаторите, съдържащи кобалт. Това следва от по-високите начални скорости на реакцията при равни други условия, видно от хода

на кривите на поглъщане на кислорода, показани на фиг. 6 и 7.



Фиг. 6. Окисление на глицерол в присъствие на Mn(NO₃)₂-Co(NO₃)₂-TEMPO



Фиг. 7. Окисление на глицерол в присъствие на Mn(NO₃)₂-Cu(NO₃)₂-TEMPO

Направени бяха опити за окисление на глицерол с кислород в присъствие на манганов ацетат, кобалтов ацетат и TEMPO, разтворени в оцетна киселина. При температури от 40 до 80°C поглъщане на кислород не беше отчетено.

ИЗВОДИ

1. Установено е каталитичното действие на паладиевите, мангановите, кобалтовите и медните комплекси върху хомогенното окисление на глицерола.
2. Направена е оценка на влиянието на състава на каталитичната система, температурата на реакцията и разтворителя върху активността и стабилността на катализаторите.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zheng, Y., X. Chen and Y. Shen. *Chem. Rev.*, **108**, (2008), pp. 5253-5277.
2. Pagliaro, M. and M. Rossi. *The future of glycerol*. RSC Publishing, Cambridge, 2008, p. 127.
3. Peterson, K. P. and R. C. Larock, *J. Org. Chem.*, **63**, (1998), p. 3185.
4. Nishimura, T., T. Onoue, K. Ohe and S. Uemura. *Tetrahedron Lett.*, **39**, (1998), p. 6011.
5. de Nooy, A. E. J., A. C. Besemer and H. Van Bekkum. *Synthesis*, (1996), p. 1153.
6. Arends, I. W. C. E. and R. A. Sheldon. *Modern Oxidation Methods*, Ed. J.-E. Bäckvall, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004, pp. 83-86.
7. Anelli, P. L., C. Biffi, F. Montanari and S. Quici, *J. Org. Chem.* (1987), p. 2559.
8. Cecchetto, A., F. Fontana, F. Minisci and F. Recupero. *Tetrahedron Lett.*, **42**, (2001), p. 6651.

Представена за печат на 01.10.2009 г.

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧНИ ОТНАСЯНИЯ НА ПОЛИЕТЕНОВИ КОМПОЗИТИ,
НАПЪЛНЕНИ С ОРИЗОВИ ЛЮСПИ**

Антония Илиева, Севдалина Турманова

**PHYSICO-MECHANICAL BEHAVIORS OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE
COMPOSITES FILLED WITH RICE HUSKS ASH**

Antoniya Ilieva, Sevdalina Turmanova

E-mail: antonia_sabcheva@yahoo.com

ABSTRACT

Composite materials were obtained by filling high density polyethylene with raw, thermally treated rice husks and Aerosil was used for comparison at filler contents from 1 to 20 mass%. The physico-mechanical properties were determined. A slight decrease was observed for the tensile strength for the composites with degree of filling up to 5 mass% and a more significant one for the composites with higher concentrations.

Key words: *rice husks, thermal decomposition and pyrolysis, white and black rice husks ash, aerosil, polyethylene composites, mechanical properties*

ВЪВЕДЕНИЕ

Термопластичните композити, напълнени с усилващи натурални пълнители с ниска себестойност се използват широко за подобряване на механичните свойства и получаване на подходящи характеристики, обуславящи актуални приложения на получените материали. Интересът към натуралните пълнители е обусловен от присъщите им предимства: изобилие, ниска цена, ниско относително тегло, голяма специфична якост и неабразивност [1-3]. С оползотворяването на остатъци от агрокултури, биопродукти, дървесина, лигнин и целулозни материали се решават както технологични, така и екологични проблеми, свързани с депонирането им.

Оризът е един от основните селскостопански култури и осигурява повече от 50% от храната на около 1.6 млрд. население. Заема приблизително 11 % (145 млн. хектара) от световните обработваеми площи. Установено е, че на всеки тон произведен ориз се получават ~ 0.23 т. оризови люспи [4].

В България годишното производство на ориз надхвърля 20 хил. тона. Една пета от добива на арпа са оризовите люспи, което представлява 4 000 тона селскостопански отпадък. Преработването на този отпадък в ценни за

практиката продукти има двоен ефект - икономически и екологичен [5,6]. Установено е, че в зависимост от географския регион, почвените и климатични условия оризовите люспи съдържат около 67 % въглерод, 22 % SiO₂, 7 % H₂O и 4 % други неорганични вещества [7-10]. Въглеродородната част е главно под формата на целулоза, хемицелулоза и лигнин [11,12]. При прилагане на контролируемо изгаряне във въздушна среда или пиролиз в инертна среда, като краен продукт се получава “бяла” (WRHA- съдържаща около 95 % SiO₂) или “черна” (BRHA – съдържаща около 45 % C и 50 % SiO₂) оризова пепел [4,10,12,13].

Пепелта от оризови люспи съдържа около 95 % SiO₂, което е предпоставка за използването им като неорганичен усилващ пълнител за пластомери [14-18] и еластомери [15,19-24].

Влиянието на пълнителите върху физико-механичните свойства на композитния материал се определя не само от природата и количеството на пълнителя в полимера, но и от размера на частиците, хидрофобност или хидрофилност, специфична повърхност и повърхностни функционални групи и разпределението им в обема на матрицата [25].

През последните години в литературата се срещат значителен брой публикации [18,25-28], в които се съобщава за използването на свежи оризови люспи или техни деривати, като инградиенти за пластомери, еластомери и пластомер-еластомерни смеси. Yang et al. [26] са изследвали морфологичните и механични свойства при различни скорости на изпитание и температури на напълване със пепел от оризови люспи полипропенови композити със степени на напълване от 10-40 mass%. Авторите съобщават за намаляване на якостта на опън и нарастване на модула на еластичност с увеличаване на степента на напълване. В работи [18,27] се съобщава за сравняване на физикомеханичните показатели на напълнени със силициев диоксид, талк и оризови люспи полипропенови композити. Siriwardera et al. [25,28] са изследвали поведението абсорбираната вода и механичните отнасяния на напълнени с „бяла“ оризова пепел и силициев диоксид полипропенови композити и композити на основа етилен-пропилен-диен терполимер / полипропен. Ismail et al. [16] изучават механичните свойства, абсорбцията на вода и морфологията на композити на полипропен / силициев диоксид / оризови люспи. Изследванията в тази посока позволяват целенасочено да се приготвят армирани с натурални инградиенти композити, съчетаващи свойствата на полимерната фаза и пълнителите, при което се получават продукти с ценни за практиката свойства.

Целта на настоящата работа е получаване и изследване на физикомеханичните свойства на композити, получени при напълване на полиетен висока плътност (ПЕВП) със свежи и термично третиранни оризови люспи.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Оризовите люспи са получени от фирма Райз Къмпани, гр. Стара Загора. Преди използване, те са внимателно промити с дестилирана вода, изсушени в сушилня на въздух при 120°C в продължение на 24 часа и са смлени на ахатова вибрационна мелница. Използваната фракция е с размери 0.63-0.125 mm. Термичната обработка е проведена в кварцова тръба, нагрявана в тиглова пещ до 700°C с програмирано повишаване на температурата със скорост 5°C min⁻¹ и задържане при крайна температура в течение на 1 час. По време на

термичната обработка през материала се продухва въздух или азот със скорост 15 ml min⁻¹.

При приготвяне на композитите като матрица е използван полиетен висока плътност ПЕВП марка Liten MB 71 търговски продукт на Chemopetrol, с индекс на стопилка 12.29 g/10 min. Като пълнители са използвани свежи оризови люспи (RRH), черна пепел (BRHA), бяла пепел (WRHA) и за сравнение е използван Aerosil A200 (AR) - продукт на Degussa AG (Германия).

Полиетените композити са изготвени със съдържание на пълнител 1, 3, 5, 10 и 20 mass% RRH, BRHA, WRHA и AR. Полимерът и пълнителят са смесени на лабораторни смесителни валци при 160°C за време 5 min. Получените композити са пресовани на лабораторна преса PHI (Англия) при 180°C време на затаяне 10 min и последващо пресоване за 5 min при налягане 9 МПа.

Индексът на стопилка (MFI) на образци е определен на апарат MFI 3350 PRODEMAT (Франция) според ISO 1133 и е изчислен по формулата:

$$MFI = \frac{Sm}{\tau}, \text{ g/10min} \quad (1)$$

където: S е времето (600 s), m е средната маса на екструдирания образец, g; и τ е времето на отрязване на екструдата, s.

Ефектът на изхода на композитите, изразен чрез коефициента на линейно разширение (B) се пресмята по формулата:

$$B = \frac{D}{d} \quad (2)$$

където: d е диаметър на дюзата в mm; D е диаметъра на екструдирания образец, измерен след охлаждане на образца при стайна температура, в mm.

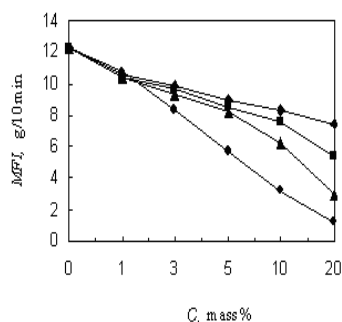
Физикомеханичните характеристики: Модул на Юнг, якост на опън σ , деформация при скъсване ϵ и енергия на разрушаване са определени на Instron 4203 при стайна температура и скорост 50 mm min⁻¹.

РЕЗУЛТАТИ

Индексът на стопилка е важно свойство за термопластите при преработването им в изделия и е мярка за течливостта им.

Както се вижда от фиг. 1, зависимостта на индекса на стопилка от съдържанието на пълнител намалява непрекъснато и по различен начин в зависимост от природата на пълнителя. Активните пълнители намаляват с по-

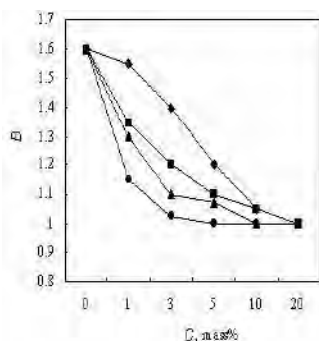
голяма степен индекса на стопилка. Най-голям ефект върху индекса на стопилка проявява пълнителя AR, а по-слабо намаляване се наблюдава при използването на RRH



Фиг. 1. Зависимост на индекса на стопилка (MFI), g/10 min от степента на напълване C, mass %: ♦- RRH; ■-BRHA; ▲-WRHA и ●-AR

Пълнителят WRHA, който по химичен състав е подобен на този на AR, намалява индекса на стопилка до по-голяма степен в сравнение с другите два пълнителя – BRHA и RRH. Пълнителят с най-малки размери на частиците – AR, има най-голяма активна повърхност и улеснява получаването на здрави вътрешни адхезионни връзки на фазовата граница между полимера и пълнителя, което намалява течливостта на композитните.

На фиг. 2 е представена зависимостта на коефициента на линейно разширение на екструдатите от количеството на пълнителите.



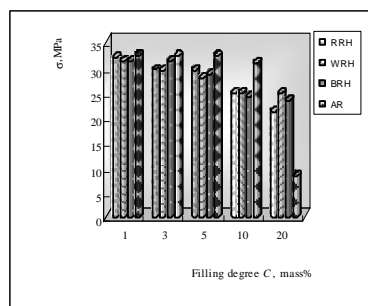
Фиг. 2. Зависимост на ефекта на изхода B от степента на напълване C, mass%: ♦ –RRH; ▲ – BRHA; ■ – WRHA и ● – AR.

От фиг. 2, се вижда, че с повишаване съдържанието на пълнител, коефициента на разширение намалява за всички изучени композити. Най-ниски стойности на B имат композитите с AR, последвани от BRHA, WRHA и RRH. Това вероятно се дължи на задържащия

ефект на пълнителя при ориентацията на полимерните молекули по време на тяхното преминаване през дюзата. Освен това пълнителите предизвикват пространствени затруднения в резултат на физично взаимодействие на фазовата граница, което ограничава подвижността на полиетиленовите макромолекули и намалява течливостта. Стойностите от коефициента на разширение колерират добре с течливостта на композитните.

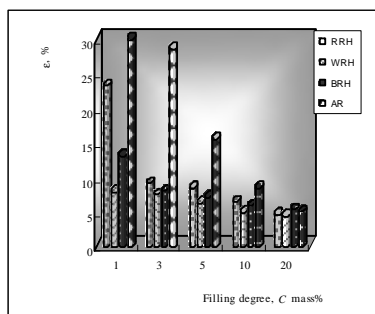
Най-важният фактор, определящ възможността за напълване на полиетена е добрата адхезия между повърхността на полимера и пълнителя. Взаимодействието между полимера и използваните пълнители е главно условие, което може да подобри якостните характеристики. Адсорбционното взаимодействие между полимера и пълнителя води до образуване на физични връзки. Повърхностите на използваните пълнители – AR, WRH, BRHA и RRH са достатъчно големи, което води до ограничаване на подвижността на полимерните вериги и като резултат промяна на механичните свойства на полимера.

Физикомеханичните характеристики на изследваните композити са представени на фиг. 3 и 4



Фиг. 3. Зависимост на якостта на опън σ на полиетиенови композити в зависимост от степента на напълване C, mass%: 1; 3; 5; 10 и 20 mass%. ($\sigma_{оп}$ ПЕВП – 34 MPa)

На фиг. 3 се вижда, понижаване на якостта на опън при влагане на пълнител, е по-малко изразено при малките концентрации и по-силно при по-висока степен на напълване. Такава зависимост е наблюдавана също и за някои термопластични композити напълнени с биоорганични пълнители [29,30]. Това се дължи на междомолекулните адхезионни взаимодействия между пълнителя и матрицата.



Фиг. 4. Зависимост на деформацията при скъсване ε на полиетенови композити в зависимост от степента на напълване C , mass%: 1; 3; 5; 10 и 20 mass%. (ε ПЕВП – 33.2%)

С нарастване съдържанието на пълнителя, слабите зони между частиците на пълнителя и матрицата стават повече и това намалява якостта на опън на материала. От друга страна нарастване съдържанието на пълнителя води до образуване на по-големи агломерати от частиците пълнител. Когато степента на агломерация нараства, взаимодействието между пълнителя и матрицата става по-слаба и като резултат стойностите на якостта на опън намаляват. Композитите, напълнени с AR имат по-висока якост на опън в сравнение с тези напълнени с WRHA, BRHA и RRH. Разликите в якостта на опън на последните не са силно изразени вероятно поради еднакъв размер на частиците на пълнителите. По-ниските средни размери на частиците са условие за по-висока якост на опън. Частиците на AR са с размер, по-малък от този на RRH, WRHA и BRHA. Ето защо, контактната повърхност с полимерната матрица е очаквана да е най-висока. Така при деформация при ниски скорости, предаването на напрежението от матрицата до пълнителя е много по-ефективно, което може да доведе до по-високи якост на опън.

Въвеждането на четирите пълнителя, води до намаляване на деформацията при скъсване. Най-високо намаляване се наблюдава при въвеждане на 20 mass% за всички пълнители. Композитите напълнени с AR показват по-висока деформация при скъсване в сравнение с останалите пълнители за всички изучени нива на напълване.

Таблица 1. Физикомеханични характеристики на ПЕВП композити

Композити	Енергия на разрушаване	Модул на Юнг, МПа
	E , J	
ПЕВП	0.1527	742.7
RRH-1	0.1369	639.3
RRH-3	0.0859	649
RRH-5	0.0753	670.6
RRH-10	0.0459	708.8
RRH-20	0.0230	725.9
WRHA-1	0.0676	669.8
WRHA-3	0.0616	717.9
WRHA-5	0.039	732.8
WRHA-10	0.0265	772.9
WRHA-20	0.0217	796.7
BRHA-1	0.1439	648.9
BRHA-3	0.1202	650.6
BRHA-5	0.0615	712.5
BRH-10	0.0374	714
BRHA-20	0.0335	724.6
AR-1	0.5387	676.5
AR-3	0.4487	681.1
AR-5	0.1705	692.1
AR-10	0.054	819.2
AR-20	0.0124	838.4

напълване. Размерът на частиците на пълнителя влияят на деформацията при скъсване подобно на якостта на опън.

От таблица 1 се вижда, че модулът на Юнг нараства за всички композити с повишаване съдържанието на пълнителя. Това се обяснява с вторично въведената фаза на частиците пълнител, които играят роля на механични ограничители. От друга страна, по-високите моду-

ли Юнг на тези твърди пълнители, сравнени с гъвкавите молекули на полиетена, може също така да допринесе за усилващия ефект. По-високите модули на Юнг на композитите напълнени с AR и WRHA сравнени с тези на RH и BRHA при същата степен на напълване може да се обясни с по-силното ограничение на подвижността и деформацията на матрицата. Модулите на Юнг показват тенденция за нарастване с намаляване размера на частиците на пълнителя. Частичките на търговския продукт AR са с най-фини размери. Подобна е тенденцията на изменението на енергията на разрушаване от вида и количеството на въведените пълнители.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получени са композитни материали от полиетен висока плътност с дисперсни пълнители от оризови люспи и AR със степен на напълване от 1 до 20 mass%.

2. Наблюдава се, понижаване на течливостта на композитите с въвеждането на пълнителите в следния ред: AR < WRHA < BRHA < RRH < ПЕВП.

3. Деформацията при скъсване на изследваните композити намалява с увеличаване съдържанието на пълнителите.

4. Установено е, понижаване на якостта на опън и енергията на разрушаване при добавяне на пълнителите. Модулът на Юнг нараства при въвеждане на пълнителите.

ЛИТЕРАТУРА

- Panthapulakkal S, Law SS, *J Thermoplastic Composite Materials*, 2005, v.18, pp. 445.
- Sain M, Law S, Suhara F, Boullinox A. In: Proc. Of wood fiber polymers *Composite Symposium*, 25-27 March, 2003, France
- Andreas M, Hartmut W. *Kunststoffe Plast Europe* 2001, v 91, pp. 25.
- Della V. P., I. Kuhn, D. Hotza, *Mater. Letters*, 2002, v.57, pp. 818.
- Wang D, Sun XS. *Industrial Crops and Products* 2002, v.15, pp. 43.
- Yang HS, Kim DJ, Kim HJ. *Bioresource Technology* 2003, v. 64, pp.117.
- Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. *Wat Res* 1999, v. 33, pp. 2469.
- Chandrasekhar S, Satyanarayana KG, Pramada PN, Raghavan P, Gupta TN. *J Mater Sci* 2003, v. 38, pp. 3159.
- Babel S, Kurniawan TA. *J Hazardous Materials* 2003, v. 97, pp. 219.
- Liou, T. H., *Carbon*. 2004, v. 42, pp. 785.
- Hunt L.P., Dismukes J.P., Amick J.A., Schei A, Larsen K. *J Electrochem Soc* 1984, v. 131, pp. 1683.
- Sun L., K. Gong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, v. 40, pp. 5861.
- Mishra P., A. Chakraverty, H.D. Banerjee, *L. Mater. Sci.*, 1986, v. 21, pp. 2129.
- Fuad M. Y. A., J. Mustafah, M. S. Mansor, *Polymer Int.*, 1995, v. 38, pp. 33.
- Siriwardena S., H. Ismail, U. S. Ishiaku, M. C. S. Perera, *J. Appl. Polymer Sci.*, 2002, v. 85, pp. 438.
- Ismail H., H. B. Hong, C. Y. Ping, H. P. S. Khalil, *J. Thermoplastic Composite Mater.*, 2003, v. 16, pp. 121.
- Premalal H. G. B., H. Ismail, A. Baharin, *Polymer-Plastics Technology Eng.*, 2003, v. 42, pp. 827.
- Toro P., R. Quijada, O. Murillo, M. Yazdani - Pedram, *Polymer International*, 2005, v. 54, pp. 730.
- Ismail H., F. L. Chung, *Int. J. Polymeric Mater.*, 1999, v. 43, pp. 301.
- Ismail H., L. Mega, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 2001, v. 40, No.4, pp.463.
- Zurina M., H. Ismail, A. A. Bakar, *J. Appl. Polymer Sci*, 2004, v. 92, pp. 3320.
- Arayapranees W., N. Naranong, G. L. Rempel, *J. Appl. Polymer Sci.*, 2005, v. 98, pp. 34.
- Da Kosta HM, Visconte LLY, Nunes RCR, Furtato CRG. *J Appl Polym Sci*, 2000, v. 76, pp. 1019.
- Ismail H, Mega L., Khalil HPS Abdul *Polymer International* 2001; v. 50, pp. 606.
- Siriwardena S, Ismail H, Ishiaku US. *J Reinforced Plastics and Composites* 2003, v. 22, pp. 1645.
- Yang HS, Kim HJ, Son J, Park HJ, Lee BJ, Hwang TS. *Composite Structures* 2004, v. 63, pp. 305.
- Premalal HGB, Ismail H, Baharin A. *Polym Test*, 2002, v. 21, pp. 833.
- Siriwardena S, Ismail H, Ishiaku US. *Polym Plast Technol Eng.*, 2002, v. 41, pp. 419.
- Patel M, Karera A, Prasanna P. *J Mater Sci* 1987, v. 22, pp. 2457.
- Real C, Alcalá MD, Criado JM. *J Am Ceram Soc*, 1996, v. 79, pp. 2012.

Представена за печат на 10.10.2009 г.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ПОЛИКАПРОЛАКТАМ. I. ОБЩА СТРАТЕГИЯ

А. Попов, Й. Денев, В. Велев, Т. Ангелов, Хр. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова

X-RAY STRUCTURAL STUDIES OF POLYCAPROLACTAM. I. GENERAL STRATEGY

A. Popov, Y. Denev, V. Velev, T. Angelov, H. Uzov, M. Zagorcheva, Z. Dimitrova
E-mail: apopov@btu.bg

ABSTRACT

Different starting structures of polycaprolactam (PCL) were obtained and x-ray investigations on polymorphic forms were performed. Several software products that allow optimal computer interpretation of the obtained powder diffraction experimental data were used. An analysis of deformations of elementary cells of crystallographic forms in crystalline phase at different temperature conditions, mechanical and other fields, and the concomitant impact on the studied objects was carried out. Pre-conditions have been created to offer new structural models, mechanisms, boundary conditions and criteria for the structural reorganization of PCL. In a similar aspect a common strategy for a more multi-purpose continuous survey of the crystal structure of PCL is presented schematically.

Keywords: X-ray analysis, polycaprolactam, polymorphism, polymorph transition

ВЪВЕДЕНИЕ

Редица структурни изследвания на поликапролактама са свързани с праховата рентгенова дифрактометрия. За съжаление, поради невъзможността за получаване на подходящи монокристали и бедните текстурограми, единствено с нея са свързани дори изследванията за разшифроване структурата му на атомно-молекулно ниво. За детайлно изследване на богатия полиморфизъм на ПКЛ най-удобно е използването на тънки фолии и влакна поради най-добрата възможност за температурно-временна модификация на структурата им. Има се предвид, че под добри, пълни, всеобхватни, детайлни рентгеноструктурни прахово дифрактометрични данни се разбира възможността за получаване на добре дефинирани и разделени структури, а не нееднозначни смеси от тях, каквито се получават при масивни обекти. Последните, като едни реални структури, също представляват обект на изследване на определен етап и при определени условия. Те също могат да бъдат

много информативни и полезни но след пълното дефиниране на чистите фази и редица техни особености [1–11]. За целта е необходимо: детайлно изследване на условията за формиране на структурите при формоване на обектите; пълно определяне на условията за възможните преходи между тях; изясняване, по възможност, на механизмите и кинетиката на съответните преходи; представяне на тази база на евентуални модели на аморфната и преходни зони в светлината на температурно-временното деформационно-якостно поведение на ПКЛ в неориентирано, ориентирано състояние и в самия процес на ориентационно изтегляне.

Някои от използваните възможности при експерименталната реализация на изследванията са ниско (за установяване на кристалните форми, техните характеристики и свършенство) и високотемпературна рентгенова дифрактометрия (за изследване на полиморфните превръщания и механизмите им) на тънки фолии и влакна (като относително “чисти” структури) и блокови обекти (в смисъл по-масивни, съдържащи смеси от кристални

форми с различно съвършенство, т.е. в различно състояние на преход). Малко и широкоъгловите рентгенови фото изследвания на влакна, фолии, гранули и насцентни структури, като и различни композиции и комплекси на ПКЛ са използвани предимно в текстурирано и ориентирано състояние. Фото- и дифрактометрични рентгенови изследвания на изотропни, текстурирани, ориентирани и пределно ориентирани влакна и фолии от ПКЛ и поликапролактам-йодни комплекси (ПКЛ-Ј), използвани съвместно, са особено информативни за влиянието на механичното поле върху деформациите на елементарните клетки и полиморфните преходи. Изследването на температурно и механично (деформационно) инициирани полиморфни преходи, механизми на деформация на елементарните клетки и полиморфните преходи и др. е подкрепяно и с електронно-микроскопски методики (дифракция и микродифракция на тънки ципи от разтвор и ултрамикротомни срезове от ПКЛ и ПКЛ-Ј) за уточняване на някои микролокални ефекти.

Що касае резултатите: от компютърната обработка на суровите експерименталните данни, след коригиране, редактиране, стандартизирането, през предварителните и начални изчислителни процедури и интерпретацията им, до максимално задълбочения им информативен анализ и заключения, те ще бъдат докладвани в настоящото обобщаващо съобщение на конкретните места. Това се отнася и за следващите съобщения. Не е възможно и необходимо представянето на цялата схема предварително. По скоро подобен анализ-обобщение може би има смисъл в последното съобщение. Така би следвало да бъде процедирано и с докладването на конкретните обекти, методи, методики, цели и задачи, конкретно определяни параметри и характеристики, използвани прийоми и алгоритми, изводи, обобщения, заключения. При всички положения, в настоящето съобщение имаме възможност само семпло да отбележим някои от резултатите по рентгеноструктурни изследвания на тънки фолии от ПКЛ, но като част от по обширни изследвания по настоящата тематика, още тук би ни се искало да обобщим по обширна част от планираните глобални изследвания за по-голяма ясност по дискутирания проблем. В този аспект в методичната част са представени схематично резултати от предварителни и допълнителни изследвания за да бъдат обсъдени по-

обосновано рентгеновите резултати за структурата на тънки фолии от ПКЛ. В същият аспект бе обсаждана и необходимостта от това обширно въведение, представящо макар и кратка обосновка на идеологията и общата стратегия на планираните по-обширни структурни изследвания изследвания.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Смисъла на използваното понятие “обща стратегия” на рентгеноструктурните изследвания на ПКЛ ще се постареем да изясним в експерименталната част, представяйки в едър план идеята на експеримента. Използвани са различни видове ПКЛ, формувани с различна геометрия при различни, коренно различаващи се условия, с цел получаване на възможно най-пълнен набор реални структури. За изследване на морфологията и кристалната фаза са използвани дифракционни методи и методики, между които основно рентгеновите праховодифрактометрични. Получените експериментални данни са коригирани и стандартизирани според изискванията на международния кристалографски съюз и са транслирани на магнитен носител за компютърна обработка и интерпретация с унифициран наш и международен кристалографски софтуер. По този начин е използвана възможността за получаване на сравнима, унифицирана информация за възможно най-голям брой стандартни кристалографски и морфологични характеристики и параметри, подкрепящи представените по-долу резултати, изводи и обобщения. Основно са изследвани качествения и количествен състав на полиморфните форми на ПКЛ. Съвършенството на кристалната фаза и общата степен на кристалност. Размерите на кристалитите (области на кохерентно разсейване ОКР) и състоянието на преходните зони към аморфните области в междукристалитното пространство. Съдържанието и типа на дефекти по Hosemann [12] и фината кристална структура на атомно-молекулно ниво с всички необходими кристалографски параметри и характеристики на елементарната клетка и решетката и т.н. Изследванията се водят в ориентирано и неориентирано състояние с помощта на фотометоди и дифрактометричен запис за определяне влиянието на приложени механични полета върху полиморфизма и механизма на

структурните превръщания при ПКЛ. Високотемпературно рентгеново сканиране се провежда за изясняване влиянието на температурните полета върху кинетиката и механизма на полиморфните му преходи. За изучаване влиянието върху тях на други физико-химични полета и влияния са използвани ПКЛ-*J* – комплекси и други материали получавани и изследвани при различни условия и т.н. Изследвано е и комплексното влияние на различни полета върху тези механизми с цел получаване на най-пълна полиморфна картина на ПКЛ и материали на негова основа. За възможно най-точното формулиране на възможно най-общи принципи на опаковане и прегрупиране на макромолекулните верижни сегменти в процес на полиморфен преход.

Получавани са чрез пресоване фолии от ПКЛ с дебелина 80-100µm при температури на пресоване (Тпр.) между 210 и 245⁰С и температури на охлаждане между -196¹ и 200⁰С². Ориентираните проби са получавани чрез степенно ориентационно изтегляне с градиентно нагряване на обектите (СОИГНО) [13]. Това дава възможност за прилагане на различни схеми за прилагане механични напрежения, които ще бъдат докладвани детайлно в отделно съобщение. В случая се цели изясняване механизма на механично иницирираните полиморфни преходи при ПКЛ и негови комплекси и особености в кинетиката и механизма им при едновременното въздействие на няколко фактора. Такива могат да бъдат реализирането на различни температурно-временни модификации в условията на приложени сложни динамично изменящи се механични полета при едновременно химично и физично пластифициране, например, с йод.

Както вече отбелязахме, в стратегията на това, основно, рентгеноструктурно изследване, наред с основни етапи като препариране на максимално разнообразни изходни структури е и създаване на специално съобразен с възможностите на притежаваната от нас апаратура софтуер, целящ изравняване нивото на експеримента и обработката на данните със съвременното “интелигентно” равнище на използваното поколение компютризирана

апаратура. Т.е.разширяване възможностите на рутинната универсална прахова дифрактометрия при нашите условия в следните аспекти: 1) събиране, трансляция, корекция и стандартизиране на прахово дифрактометрични експериментални данни (прийоми за разпознаване на образите при трансляция и обработка на данните от хартиен носител “ScanIt”); 2) корекция по LPG-фактор, абсорбция на γ-кванти и др. “STOEVA1”); 3) симултантна индексация и параметризация (кратни съотношения “SPINNERS”); 3) симетризация и уточняване типа на решетката (анализ на систематичните погасявания чрез готови файлове SIMLat); 4) изчисляване и рафиниране на парциални атомни координати (различни дължини на вълната ARISTO I, ARISTO II); 5) Определяне възможни коефициенти на топлинно трептене (изотропни, Фурие-анализ FOURIER), структурни елементи с тридименсионен образ на симетричния мотив (молекулата) и построяване на едно-, дву- и тридименсионни карти на електронната плътност в решетката (тридименсионна мрежа ELECDENSITY) и др. Във всяка една от методиките и софтуерните им реализации присъстват значителен брой оригинални подходи, неизползвани досега прийоми, новосъздадени функции и процедури и др., обезпечаващи реализирането на нерешени досега проблеми. Това дава възможност за трансляция на експериментални дифрактометрични данни от хартиен на магнитен носител с разпознаване на образите и възможност за редактиране и стандартизиране. Коригиране на експерименталните данни по LPG-фактор и абсорбция на рентгенови кванти. Декомпозиция и анализ на сложни дифрактометрични картини. Профилен анализ и определяне на редица рентгеноструктурни параметри и характеристики. Подпомага фазовите, структурни, кинетични определения. Изясняването на полиморфизма и полиморфните преходи. Изучаването на механизма на структурна реорганизация.

ОБСЪЖДАНЕ НА ЕКСПЕРИМЕНТА

Силно различаващи се условия на формулиране чрез пресоване на тънки фолии обуславят формиране на строго дефинираните основни кристални форми на ПКЛ α, γ и δ, считана за аморфна с известно нематично под-

¹ Температурата на течния азот, като обектите са въвеждани в специални термостати директно от пресата.

² Изотермична в продължение на 2h и псевдоизотермична кристализация в пресата при изключено нагряване).

реждане на изправени участъци от ММВС в доменни структури [5].

Табл. 1. Примерни изходни структури, изследвани за полиморфни преходи.

№	Обект	Тпр., °С	Тохл., °С	$\alpha:\gamma:\delta$, %
1	ПКЛ-1	240	20	30:10:60
2	ПКЛ-1	215	200	71:0:29
3	ПКЛ-1	220	-95	2:11:87
4	ПКЛ-1- J_p	220	-95	1:45:54
5	ПКЛ-2	240	20	40:6:54
6	ПКЛ-2	240	20	38:7:55

Температури на охлаждане над 40°C позволяват формирането на дефинираната като β -форма структура, обсъждана в литературата като смес от α и γ -формите [14-16]. При различна предистория на използвания материал, обаче, може да се получат при едни и същи условия на формуване различни структури, при което β -формата действително прилича на геометрично припокриващи се основни дифракционни отражения на α и γ -формите в еквивалентни съотношения, а останалите структури са чисти, без отместване на пиковите α и γ -форми в различни количествени съотношения. Реализираните различни схеми на температурна модификация на пробите показва редица “парадокси”, като например преход на стабилната α -форма в нестабилната γ -форма при различни комбинации от условия и различно изходно съдържание формите и предистория на обектите. Това наложи из-

пълнението на схема от всички вариации по видове полимер, температури на пресоване и охлаждане, респ. изходно съотношение на полиморфните форми и многократно нагряване и охлаждане по различни схеми до различен брой цикли.

В резултат на получаването и използването на различни видове структури, получени при различни условия на формоване на изходните проби, както и едновременно съществуващи смеси от тях, получени при съответните междинни условия, бяха създадени условия за разпознаване на всички възможни дифракционни отражения на ПКЛ. В това число основните характеристични пикове и комбинации от тях за всички известни полиморфни форми и смеси от тях. Освен това бе направен опит да се проследи изменението на характеристичните дифракционни отражения при преход от една в друга полиморфна модификация. Това бе постигано основно с помощта на високотемпературната прахова рентгенова дифрактометрия (ВТПРД) на изотропни и различно ориентирани образци в съчетание на фото метода и дифракционно сканиране в различни ъгли интервали. Т.е., използвани бяха инициирани в температурно, едноосно механично и смесено, динамично изменящо се поле полиморфни преходи за установяване на техния механизъм и кинетика. Направен бе и опит за установяване на критичните деформации на елементарните кристалографски клетки на различните кристални форми на ПКЛ, при които настъпва разрушаването им и прехода в друга опаковка на макромолекулните верижни сегменти на кристалната фаза.

Табл. 2. Някои от основните температурни схеми за нагряване и охлаждане в предисторията на изследваните обекти, с цел получаване на по-богат асортимент от изходни структури

№	Проба, $\alpha:\gamma:\delta$, %	Среда	Инагряване	Юхлаждане	Пнагряване	Похлаждане	Шнагряване	Шохлаждане
1	ПКЛ-1 30:10:60	Въздух	20-240°C	240-80°C	80-220°C	220-20°C	20-230°C	230-40°C
2	ПКЛ-1 1:37:62	Въздух	20-240°C	240-80°C	80-220°C	220-20°C	20-230°C	230-40°C
3	ПКЛ-1 71:0:29	Въздух	20-230°C	230-17°C	17-240°C	240-78°C	78-230°C	230-38°C
4	ПКЛ-1- J_p 2:29:69	Въздух	20-240°C	240-80°C	80-220°C	220-20°C	20-230°C	230-40°C
5	ПКЛ-2 2:29:69	Въздух	20-240°C	240-80°C	80-220°C	220-20°C	20-230°C	230-40°C
6	ПКЛ-2 2:29:69	Азот	20-240°C	240-80°C	80-220°C	220-20°C	20-230°C	230-40°C

Табл. 3. Високотемпературни рентгенови дифрактограми на фолия от ПКЛ-1, пресувана при 240⁰С и охладена при 200⁰С на въздух.

№	T _{сканиране}	D _{α200} , 2θ ⁰ /Гр	d _{β100} , 2θ ⁰ /Гр	D _{β100} , 2θ ⁰ /Гр	d _{γ100} , 2θ ⁰ /Гр	d _{α002/202} , 2θ ⁰ /Гр	D _δ , 2θ ⁰ /Гр
1	25	20.3/15	20.8/1	21.5/24	22.3/1	23.6/19	21.0/40
2	50	20.15/17	21.45/26	22.3/2	23.0/2	23.6/18	20.5/39
3	120	20.0/6	-	-	21.25/24	22.5/8	20.2/46
4	140	19.8/6	-	-	21.15/27	22.4/5	20.2/47
5	160	20.2/5	-	-	21.05/30	23.0/4	20.0/49
6	180	19.5/9	-	-	21.0/30	22.8/7	20.0/47
7	190	19.5/7	-	-	21.05/34	22.8/5	20.0/49
8	200	19.5/7	-	-	21.15/31	22.9/5	19.5/55
9	210	19.0/6	-	-	21.0/21	22.3/8	19.0/67
10	200	19.5/12	-	-	21.0/26	22.5/13	19.5/51
11	190	19.5/15	20.8/28	21.1/17	22.0/1	22.8/16	20.0/44
12	185	19.5/11	20.6/10	21.0/33	22.0/1	22.6/17	20.0/41
13	180	19.5/9	20.8/24	21.8/22	22.35/6	22.7/15	20.0/35
14	160	19.2/6	20.6/21	21.1/19	22.0/1	23.0/31	20.0/33
15	140	19.5/6	20.5/22	21.25/9	22.0/5	23.25/34	21.0/31
16	120	19.5/2	20.3/25	21.25/6	22.25/4	23.45/37	21.5/34
17	100	(19.2)/1	20.3/26	21.2/8	22.0/1	23.6/35	20.5/39
18	20	-	20.1/24	21.4/7	22.4/5	23.9/32	20.5/30
19	180	19.15/7	20.8/36	21.51/1	22.0/4	22.6/15	20.0/46
20	20	-	20.05/26	21.45/4	22.0/3	23.95/33	20.5/27

В горната таблица е показано присъствието на дифракционните отражения на дадена структура при различни температури. Това е структура, представляваща смес от основните кристални модификации на ПКЛ. Тя е особено удобна за температурни модификации, поради заложените в нея възможности за максимален брой полиморфни превръщания в сравнение с другите изходни структури използвани в настоящата работа.

В следващи работи ще представим примери, илюстриращи единия от упоменатите парадокси за преход на стабилна α в нестабилната γ-форма при подходящи условия. Едно от необходимите условия е подходяща изходна структура формирана при формоване чрез пресоване на тънка фолия от ПКЛ-2 (екстрахиран от нискомолекулни съединения) при температура 240⁰С и фиксирана при изотермична кристализация при 200⁰С. Такава структура съдържа 78% α-форма с подходящо съвършенство. Следователно, един от първите и основни изводи, които могат да се направят от обширния рентгеноструктурен експеримент, след оглеждане на проблема от всички страни е, че не съществуват безусловно еднозначно определени полиморфни преходи при ПКЛ, а може би и при други гъвкаво-

рижни полимери или поне при такива, съдържащи водородни връзки. Вероятността за реализация на даден преход зависи силно от вида и малки промени в съвършенството на кристалната фаза, т.е. от условията на генезис на изходната структура. Тази реализация силно може да бъде повлияна от условията на преход. Следователно, дискутирания по-горе “парадокс” не би трябвало да звучи така парадоксално. Разбира се, въпроса за разделителната способност определяща нивото на точност на определяне на евентуални структури (“детерминиращи структури”), гарантиращи все пак съществуването на безусловно еднозначно определени полиморфни преходи при ПКЛ, е дискуссионен. Трябва, обаче да се има предвид, че голямата точност в полимерната физика, неминуемо води до преход към статистически характер на изследването, което на практика потвърждава направения извод.

В този дух ще си позволим да предложим още някои от основните изводи на изследването, като оставим детайлните анализи за конкретните последващи съобщения:

- Редица феномени в полиморфизма на ПКЛ не могат да бъдат обяснени в близката условна среда и изискват едно глобално структурно изследване, с ясна идеология, страте-

гия и тактика, опиращи се на обширна критериална база и богат обобществен предварителен опит. Подобен опит и натрупаните първоначално привидни "парадокси" предизвикаха планирането и провеждането на подобни изследвания.

- За да се проведат ефективно подобни изследвания е необходимо създаване на силноразличаващи се по условия на получаване и предистория изходни структури на ПКЛ и едновременно съществуващи смеси от тях в близки микролокални области и дори в рамките на едни и същи морфологични елементи на кристалната фаза или преходните псевдокристални области, като необходимо условие за получаване на информативни и еднозначни резултати за полиморфизма на ПКЛ.

- Деформацията на клетките до 14% във всяко кристалографско направление води до полиморфен преход определен от изходната структура и условията на прехода. Специфики в механизма и кинетиката на прехода зависят от разликите в геометрията на двете фази и енергетичния еквивалент на двете фази (редуцирана температура). Препоръчително и предстоящо е създаването на каталог на полиморфните преходи, механизмите и кинетиката им.

- Установено е подобното въздействие на температурни и механични полета, химични и физични въздействия върху механизма на полиморфните преходи при ПКЛ. Препоръчително е съвместното модифициращо въздействие на различни полета и върху структурата и структурните превръщания.

- Предстои изясняването на въпроса за стабилността на кристалните форми и границите между тях. Условията за преход и тяхната стабилност, точност и повторимост. Трябва ли дадени структурни състояния да се приемат за преходни или основни. За стабилни или нестабилни полиморфни форми. Смес от известни или нови неизвестни такива.

- Необходимо е предлагането на качествено нови решения и идеи, въвеждането на нови качествени и количествени характеристики и параметри на кристалната и аморфна фаза, предполагащото на принципно нови, вероятностни статистически модели на съществуващи в динамично равновесие фази и многофазни системи на взаимната опаковка на ММВС, обясняващи, например, възможността за преход при определени "неподходящи" условия на стабилни в нестабилни кристални форми и др. "парадокси"

- Възможно е въвеждането на нови дефиниции за понятието кристална форма, псевдокристална форма, свършенство на кристалната форма, време на живот на кристалната форма или други видове стабилност на кристалната форма в аспект временно-условни флуктуации на опаковката на ММВС оценени с достатъчно добра разделителна способност.

В заключение да се отбележи, че са установени многолинейни модели на ПКЛ (до 14-линейни), поради съвместното съществуване на различни кристални модификации в различно количествено съотношение. Може да се предположи, че става въпрос за едновременното им съществуване в субмикролокалното пространство (в рамките на един и същ морфологичен елемент). Предстои изясняване ролята на динамично изменящите се по концентрация и локализация Н-връзки в полиморфизма и полиморфните превръщания на ПКЛ.

Авторите благодарят на Фонд "Научни изследвания" за материалната подкрепа при изпълнение на настоящата работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brill R., Z. Phys.Chem. (Leipzig), 1942, Bd. 53, p. 61-78.
2. Wallner L.G., Makromol Chem., 1948, Bd. 79, p. 279-290.
3. Holmes D.R., Bunn C., Smith D.J., J.Polymer Sci., 1955, v.17, p. 159-177.
4. Ruschr Ch., Shroder I., Fasrforsch. U. Textiltechn., 1960, Bd. 11, N4, p.165-172.
5. Reicle A., Prietzschk A., Angew Chem., 1964, Bd. 74, p.562-570.
6. Kinoschita I., Macromol. Chem., 1959, Bd .33, p. 1-20.
7. Vogelsand D., J. Polymer Sci., 1963, Pt .A, v.1, p. 1055-1068.
8. Arimoto H., Ishibashi M., Hirai M., J. Polymer Sci., 1965, Pt.A, v. 3, p. 317-326.
9. Данауссо Ф., Усп. Хим., 1970, 39, с. 304-335.
10. Hermans P.H., Weidenger A., Macromol.Chem., 44, 24, 1961.
11. J.Koszkul, Archiwum Nauki Materialach (Politechnika Czestochowska), z.2, t. 9 (1988), s. 115.
12. Hosemann R. und W. Wilke, Die Makromolekulare Chemie, **118** (1968), 230-249 (Nr. 2854).

13. Савицкий А.А., ВМС, Б, 26 (1969), с. 1226-1233.
14. Fakirov S. and Avramova N., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 20, 635, 1982.
15. Murthy N.S., Minor H. and Latif R.A., J. Macromol. Sci. Phys., B 26 (4), 1987, p. 427-446.
16. Heuvel H.M. and Huisman R., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., vol. 19, 121-124(1984).

Представена за печат на 10.10.2009 г.

**НЯКОИ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРУКТУРАТА И ДЕФОРМАЦИОННО-
ЯКОСТНИТЕ СВОЙСТВА ПРИ ПРЕХОД НА ПОЛИКАПРОЛАКТАМА ОТ
НЕОРИЕНТИРАНО В ОРИЕНТИРАНО СЪСТОЯНИЕ**

А. Попов, Й. Денев, В. Велев, Т. Ангелов, Хр. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова

**SOME DEPENDENCIES BETWEEN THE STRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOR
OF POLYCAPROLACTAM IN TRANSITION PROCESS FROM DISORIENTATED TO
ORIENTATED STATE**

A. Popov, Y. Denev, V. Velev, T. Angelov, H. Uzov, M. Zagorcheva, Z. Dimitrova
E-mail: apopov@btu.bg

ABSTRACT

On samples of polikaprolaktam (PCL) produced in Vidahim-Bulgaria a step-axle orientation with the withdrawal heating gradient of the studied objects was performed. Using light microscopy, electron microscopy and X-ray analysis in a wide and small angles diffraction was tested in the structure of PCL disorientated and orientated state. Some of stress-strain characteristics of the different type PCL samples before and after orientation withdrawal were determined. An attempt to clarify certain aspects of relationships: forming conditions of the cooling units - output structure in the isotropic state; output structure - at orientation withdrawal - orientated structure in the state; mechanical behavior in disorientated and orientated state according to the type of PCL and conditions of molding and drawing was performed. Analytical relationships have been proposed for some of the investigated mechanical parameters. Suggested that the results may be useful to clarify the mechanism of orientation processes and related polymorphic transitions occurring in terms of orientation withdrawal of PCL.

Keywords: polycaprolactam, orientation withdrawal, structure, mechanical behavior

ВЪВЕДЕНИЕ

Поликапролактама (ПКЛ) се използва основно в ориентирано състояние за получаване високомодулни и високоякостни материали. Известни са редица работи [1-3] за изучаване и оптимизиране на процесите на едноосно ориентационно изтегляне на гъвкавоверижни полимери като основен метод за подобряване на механичните им свойства. За разлика от повечето гъвкавоверижни полимери, обаче, наличието на водородни връзки (Н-връзки) между макромолекулните верижни сегменти (ММВС) при ПКЛ обуславя известна специфика в процесите на структурно преустройство и внася определена нееднозначност в съпътстващите ги полиморфни превръщания. Това налага особено внимание при изследване и оптимизиране процесите на структурна реорганизация за конкретните материали и условия на ориентиране.

Друг основен момент при преработката и приложението на материали и изделия от ПКЛ е повишената склонност към термоокислителна деструкция (ТОД) [4], протичаща със забележима скорост в някои случаи далеч преди температурата на размекване на полимера [5]. Това внася определена допълнителна сложност при изледване на високотемпературното ориентационно изтегляне на ПКЛ и обуславя необходимостта от детайлно изучаване на конкретната специфика при различните материали и условия. Макар и схематично, подобни проблеми са обсъждани в по-ранни наши работи, третиращи влиянието на едноосни механични полета върху полиморфните структурни реорганизации на ПКЛ [6,7].

По тези основни причини настоящата работа цели да се уточнят някои деформационно-якостни отнасяния на ПКЛ в зависимост от изходната структура и условията на ориен-

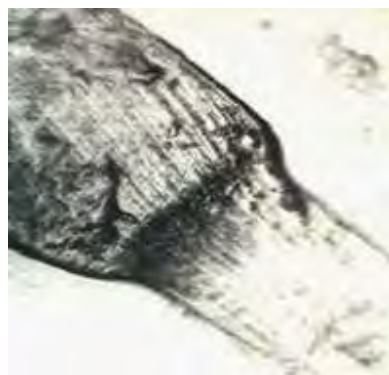
тационно изтегляне. На тази база да се направи опит за изясняване механизма (модела) на ориентационните процеси и полиморфните преходи и тяхната роля за получаване на високоякостни и високомодулни материали от него. На тази база да се изведат конкретни аналитични зависимости описващи деформационните процеси и позволяващи прогнозиране на механичните отнасяния на ПКЛ.

ЕКСПЕРИМЕНТ

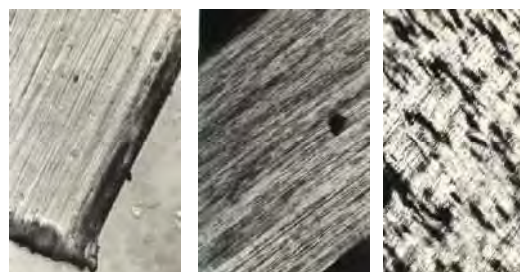
Пробните тела са формовани чрез пресоване при различни условия като изотропни фолии. На ориентационно изтегляне с градиентно нагряване на обектите (СОИГНО) [1] са подлагани проби във вид на ленти с ширина 3-5.10⁻⁴м и дължина до 1.10⁻¹м. Неориентираните фолии за деформационно-якостни изпитания са селектирани за дефекти с помощта на светлинна микроскопия. Ориентираните до различни степени и по различни схеми проби са контролирани много по-прецизно с помощта на трансмисионна електронна микроскопия за субмикроскопични дефекти по партии, а в някои случаи, при големите степени на ориентационно изтегляне и персонално. При това, след провеждане на деформационно-якостните изпитания, партидите с голяма дисперсия на резултатите се игнорират или отчитат с понижена статистическа тежест.



Фиг. 1. СЕМ-фотография на сферолити от кристализирал 7200 сек при 473 К ПКЛ изотропна фолия 1000[×]. Сферолити ≈ 0,1 мм



Фиг. 2. СМ-фотография на структурата от фиг.1. в поляризована светлина при увеличение 50[×].



Фиг. 3. Фазовоконтрастна СМ-фотография на фолия от същата структура (фиг.1,2) в процес на шийкообразуване. Увелич. 35[×].



Фиг. 4. СМ-фотография на същата структура при увеличение 110[×]: а) светлополно изображение на фибрилна структура при 6-кратно изтегляне; б) тъмнополно изображение на същата структура; в) дефекти в областта на разрушение в поляризована светлина.



Фиг. 5. ТЕМ-фотография на микрофибрилярна структура на същия обект при около 9-кратно ориентационно изтегляне на последния етап от СОИГНО при 160⁰С. Увеличение 25000^x. Наблюдаваните най-тесни ивичести елементи се отъждествяват с микрофибрилите, а сноповете от тях – с фибрилите на обекта. Микрофибрилите могат да се идентифицират като реорганизирани блокове на мозайката в процес на структурно преустройство, а фибрилите – като реорганизирани лъчи на сферолита в процеса на подобна ориентационна структурна реорганизация. В този аспект, цялата фотография представя част от ориентиран сферолит.

Деформационно-якостните изпитания (основно якостни, модулни и линейни деформационни характеристики) са провеждани на “Tiratest-2000” при различни условия в широк температурен интервал. Статистическата обработка на експерименталните данни е провеждана със собствен непубликуван и стандартен софтуер от типа на “Jandel Scientific Table Curve”, “Statistica”, “Sigma Plot”, “Coplots” и др. Използвани са различни градиентни методи за намиране на оптимални стойности на параметрите, удовлетворяващи най-добре предлаганите зависимости. Основните структурни изследвания включват различни микроскопски методики, рентгенодифракционни изследвания в малки и широки ъгли, спектроскопски, термични и др. структурно-чувствителни методи на атомно-молекулно и морфологично ниво.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

За постигане на добри якостни и модулни характеристики на ориентираните материали от ПКЛ е необходимо процеса на ориентационно изтегляне да се провежда така, че ориентационните процеси да преобладават в сложната суперпозиция с неизменно съпътстващите ги процеси на разрушение. Това означава определянето на оптимални ориентации напрежения в зависимост от вида на материала, изходната структура и останалите условия на изтегляне (температура на изтегляне, етапи и цикли на изтегляне и т.н.). Провежданите структурни изследвания на неориентирани и ориентирани до различна степен на изтегляне проби от изследваните обекти показваха, че от ориентиращите напрежения при етапа на шийкообразуване зависи създаването на предпоставки за формирането на различни полиморфни форми на ПКЛ в ориентирано състояние, което обуславя поведението му на следващите етапи на изтегляне и крайните деформационно-якостни характеристики. Като се има предвид, че основен дял в стойността на якостните характеристики внасят количеството и разпределението по дължина и степен на опънатост на молекулите-връзки в аморфните области, става ясно, че проблема е морфологичен. Тоест, богатия полиморфизъм на ПКЛ определено влияе в някаква степен не само на ефективността на изтегляне, а и на крайните механични показатели. Следователно, евентуална количествена оценка на структурата на аморфните области би могла да послужи за прогнозиране и оценка на механичните показатели в конкретни случаи. За определен материал могат да бъдат изведени достатъчен брой емпирични аналитични зависимости (за различните параметри) за научнообосновани прогнози и оценки на механичните отнасяния, значително по-обективни и точни от приблизителните статистически оценки. Има се предвид, че в голямото разнообразие от конкретни случаи е трудно да се постига добра статистика и да се избягва голямата нееднозначност в количествената оценка на деформационно-якостното поведение за редица важни, широкоизползвани полимерни материали, в частност ПКЛ.

Независимо, че структурата на аморфните области може да бъде достатъчно точно оценена с редица спектроскопски методи (колебателна, раманова, ЯМР-спектроскопия и др.), достатъчна е морфологична оценка по

стандартни микроскопски и дифракционни методики за да бъдат приблизително избрани известни модели и математически да се изведат съответните аналитични зависимости от достъжни по обем бази данни. В този случай претенциите за добра статистика не са толкова строги а точността е по-добра в сравнение с класическите статистически оценки.

В подобни аналитични зависимости за определяне на съответния механичен параметър в ориентирано състояние участват стойността му в неориентирано състояние, величини характеризиращи структурата на конкретния материал (в ориентирано и неориентирано състояние) и условията за провеждане на ориентационното изтегляне. Структурата може да бъде охарактеризирана в случая директно с брой и дисперсия по дължина (респ. степен на опънатост, особено важна при установяване на количествени зависимости за провеждане на процеса СОИГНО) на проходни молекули-връзки или с математически напасвана стойност на фиктивно избрана величина, характеризираща тип структура (опаковка на ММВС в аморфните области обусловена от съответна морфология, съответно и фината кристална структура). Параметризирането на условията на изтегляне може да бъде силно детайлизирано в зависимост от избраната моделна функция. Изборът обикновено се прави по два основни критерия: физическият смисъл на зависимостта; предварителна апробация на експерименталните данни за голям брой стандартни зависимости. Обикновено критериите се ползват комплексно. Нерядко се напасва физическия смисъл върху новосъздаван модел, но по-често става напасване след предварително апробирана стандартна функция. Това става лесно с програми от типа Jandel Scientific Table Curve, Statistics, Sigma Plot и др. Основни параметри на изтеглянето могат да бъдат ориентиращи напрежения на съответни етапи, брой етапи, брой цикли, общо време под натоварване, скорост на изтегляне (пропускане през нагревателния елемент), релаксации, температури, степен на изтегляне, глобално натоварване (по етапи и общо), предистория (по етапи и общо) и т.н. и т.н. Определящо значение за правилната интерпретация на резултатите има отчитането на изменението на измерваните структурни параметри в самия процес на измерване. Зависимостта може да бъде от различен вид, съобразно модела за използване на помощните параметри.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Извеждането на зависимост за модула на ПКЛ в областта на малките деформации дава възможност за определяне броя на напрегнатите молекули-връзки в аморфните области в зависимост от степента на изтегляне. Това позволява да се определи структурата на аморфните области като разпределение на молекулите-връзки по дължина (степен на опънатост). Стойността на модула $E_{0,05} = Y = a + b \sin(2\pi x/d + c)$ съответства на редуцираното към деформацията напрежение по всички натоварени ММВС и в първо приближение е пропорционална на техния брой. Приближението зависи от невъзможността за директно определяне на дисперсията по натовареност, респ. дължина, на връзките и участието в разпределението на общото натоварване между допълнителни фактори като триене между междукристалитни и междуфибрилни връзки, триене и пространствено пречене между морфологични елементи, съществуването на зацепване при силно огънати сегменти и др. Провеждането на регресионен анализ за намиране на най-точна зависимост на модула от степента на изтегляне при съответните условия включва в резултата всички тези ефекти “анонимно”. Ако базовите експериментални данни не са диференцирани по условия на провеждане на ориентирането и предисторията на обектите картината се усложнява допълнително. Последното увеличаване на нееднозначността, обаче, може да се избегне сравнително лесно. Нееднозначността определяна само от структурно-механичните ефекти в носещите натоварването, при ориентирането и самото измерване на модула, аморфни области може да се дешифрира с помощта на съпоставяне на апробираните принципни структурни модели и отделните членове, функции, коефициенти и др. конкретни елементи в аналитичните зависимости, които да се свържат със съответстващия им реален физичен смисъл. Това пък, от своя страна, дава възможност за потвърждаване и количествена конкретизация на модела и реалната структура на отговорните за механичните отнасяния на ПКЛ аморфни области. По подобен начин за предложеното уравнение е определен смисъла на коефициентите a , b , c , d (какъв е смисъла на нормиращия периодичните процеси коефициент 2π) като: a – основно свързан с ПКЛ като тип полимер / с наличието на динамично равновесие на съществу-

ване на Н-връзки / с определен минимален “фонов” брой връзки, характерен за основните структурни варианти на ПКЛ, определящ нещо като теоретично минимален модул на ПКЛ (може би свързан с реологични напрежения на стопилката му) / ; b – свързан със степента на напрегнатост на носещите връзки (основната част от пренапрегнатите, пред скъсване); c – може да определя основно общия брой на носещите връзки; d – характеризира тип структура и условия на изтегляне / показва количествено актове на късане, измъкване, разплитане, различни видове приплъзване и т.н., т.е. всяка акция, редуцираща влиянието на ориентирация ефект върху носещата в момента фракция връзки, свързана със степента на изтегляне.

Други аналитични зависимости за модула в областта на малките деформации

В най-общия случай, промяната в стойностите на модула в областта на малките деформации на ПКЛ в зависимост от степента на ориентационно изтегляне се описва със синусоидални зависимости от типа $y = a + b \sin(2\pi x/d+c)$, което е свързано със сравнително хомогенното фракционно разпределение по дължина (респ. степен на напрегнатост) на проходните молекули-връзки в аморфните области. Тези зависимости потвърждават периодичния характер на натоварване на различните по дължина фракции молекули-връзки с увеличаване на степента на изтегляне, като вида им и коефициентите пред отделните членове, съдържащи аргумента, зависят основно от изходната структура, условията на ориентационно изтегляне и условията на самото определяне на модулите. По принцип, синусоидалния характер на разпределение на данните за модулите говори за липсата на оптимални условия на провеждане на ориентационното изтегляне. В тези случаи изтеглянето е провеждано с почти пълното разрушаване на по-късите молекули-връзки за освобождаване разгъването на следващата по дължина фракция. Подобна е ситуацията и при често срещаните, в случая, логаритмични или логаритмични рационални функции от типа $y = (a + c \ln x + e(\ln x)^2 + g(\ln x)^3 + i(\ln x)^4) / (1 + b \ln x + d(\ln x)^2 + f(\ln x)^3 + (h \ln x)^4)$. За подобряване на модулните характеристики на материалите, обаче, ориентационното изтегляне трябва да се провежда с преобладаване на ориентиращите процеси над разрушителните. В идеалния случаи би трябвало да се описва процеса на подобряване на модула с

монотонно растящи функции в определен дефиниционен интервал, но на практика те могат да бъдат немонотонно растящи, екстремални (лоренциан) или дори прекъснати в определени точки. (биномиални), полиномно логаритмични, линейно стандартни прекъснати от четвърти порядък и др. Вида и структурата на всяка от тези функции носи определена информация за реалната структура на физическия обект и стойностите на коефициентите пред отделните членове на уравнението могат да бъдат директно или индиректно свързани с количеството на проходните, носещи механичното напрежение, молекули-връзки с различна степен на опънатост (различно натоварени) в аморфните области на полимера.

Извеждането на удобни, макар и за сега силно конкретизирани, аналитични зависимости за прогнозиране на механичните отношения на такъв широко използван полимер като ПКЛ би било полезно както в теоретичен, така и приложен аспект, позволявайки да се правят важни технологични препоръки в търсенето на научнообосновани пътища за получаване на високоякостни и високомодулни материали и изделия на негова база. Използването на детайлна реална и конкретна структурна информация, съответстваща на конкретен известен (свързан с нея и обусловен от нея и условията на изпитване) комплекс от механични свойства, дава възможност за точното еднозначно извеждане на работещи аналитични зависимости и е стъпка в изясняване релацията структура-свойства, механизма на ориентационните процеси, полиморфните превръщания и пр. структурни реорганизации.

Авторите благодарят на Фонд “Научни изследвания” за материалната подкрепа при изпълнение на настоящата работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий А.А., Высокомол. соед., Б, т. 26 (1969), с. 1226-1233.
2. Гальперин Е. А., Высокомол. соед., Б, т. 17, кн. 1, 1975, с. 803.
3. Ное Hin Chuah, Roger S. Porter, Polymer, Vol. 27(1986), p. 241-246.
4. Рафиков С. Р., Сорокина Р. А., Высокомол. соед., Б, т. 3, кн. 21, 1961, с. 803.
5. 3.W. Sbrolii, T. Capaccioli, E. Bertolli, Chimica e industria, 42, 1960, 1325.

6. А. Попов, Б. Богданов, Х. Узов, К. Гюрова, Р. Родригес, С. Павлов, Полиморфни форми при поликапролактама, Год. на ВХТИ, т. 28 (1993), с. 49.
7. А. Попов, Б. Богданов, Х. Узов, К. Гюрова, Р. Родригес, С. Павлов, Температурно

инициирани полиморфни преходи при поликапролактама, Год. на ВХТИ, т. 28 (1993), с. 43.

Представена за печат на 10.10.2009 г.

ЕМПИРИЧНИ УРАВНЕНИЯ, ОЦЕНЯВАЩИ КОЕФИЦИЕНТА НА ЧУВСТВИТЕЛНОСТ ПРИ ИЗСЛЕДВАНЕ НА ДИНАМИЧНИЯ ВИСКОЗИТЕТ НА ТЕЖКИ НЕФТЕНИ ОСТАТЪЦИ

Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Петко Петков, Александър Димитров

EMPIRICAL MODELS TO ASSESS THE SENSITIVITY COEFFICIENT IN THE INVESTIGATION OF DYNAMIC VISCOSITY OF HEAVY OIL WASTES

Dobromir Yordanov, Zlatotsvet Tsonev, Petko Petkov, Aleksandar Dimitrov
E-mail: dobromirj@abv.bg

ABSTRACT

The methods of operational properties of different products consist of theory and experiment. The theoretical model of the experiment is described by partial differential equations that include the main inputs to the function. The final results of the parameters are incomplete without the quantity estimation of uncertainty in measurement. In this paper we have investigated the sensitivity coefficient of the relation between the dynamic viscosity of heavy oil wastes, their mixtures and temperature. Mathematical models and differential equations are proposed for quality control of operational properties of products in accredited laboratories.

Key words: heavy oil wastes, mathematical models, standard uncertainty, sensitivity coefficient, operational properties.

ВЪВЕДЕНИЕ

В редица страни е подчертан интереса за намаляване добива на тежки нефтени горива от нефтопреработвателните заводи. Нефтопреработвателите могат да решат отстраняването на остатъците от нефтопреработването в средна и дългосрочна перспектива с помощта на процеси за дълбокото им превръщане.

Добре известен е фактът, че тежките нефтени остатъци съществуват под формата на колоидна система, в която дисперсната фаза се състои от мицели съдържащи асфалтени и високомолекулни аренови малтени. Колоидната стабилност на котелните горива зависи от съдържанието на асфалтени, смоли, арени и алкани. Известно е, че колкото повече арени има толкова повече котелното гориво е по-стабилно [1].

Кинематичният вискозитет е една от най-важните характеристики на тежките нефтени остатъци. Обикновено те се класифицират по него. С повишаването на температурата вискозитетът се понижава. Вискозитетът характеризира степента на течливост на даденото гориво в горивните системи, също така и спо-

собността му за оптимално разпръскване, способността му на изпомпване. Официалната единица, с която се представя вискозитета е mm^2/s . В някои спецификации се допуска вискозитетът да се измерва като условен (представя се като градуси Енглера), динамичен (представя се като $\text{mPa}\cdot\text{s}$). Вискозитетът обикновено се измерва при 50 или 80°C.

Методите, използвани за измерване на термофизичните параметри на материалите, могат да се разделят на равновесни и динамични. Докато електрическият нагревател прилага равновесно температурно поле вътре в изследваната проба, то електрическият преобразувател използва динамично температурно поле. Динамичните методи [2-5] могат да се характеризират по следния начин. Температурата на изследвания образец се стабилизира. След това се прилага динамично топлинно поле върху пробата под формата на пулсации. Параметрите на изследвания материал по-нататък се изчисляват на основата на получената температура.

Процедурата на измерването съдържа в себе си теоретична и експериментална част. Теоретичният модел на експеримента се

описва от диференциално уравнение за топлопренасяне. Функцията на температурата е решение на това диференциално уравнение с гранични и начални условия, съответстващи на експерименталните данни. Експериментът се състои в измерване на температурата и изследване влиянието на температурната функция върху получените резултати.

Използвайки описаната по-горе процедура могат да бъдат оценени експлоатационните показатели на различни продукти.

Количественото определяне на експлоатационните показатели е немислимо без оценката на разширената неопределеност. Този параметър се състои от случайни и системни компоненти.

Случайният компонент на неопределеността представлява измерване на точността или неточността на процеса, приложен за всяко специфично измерване.

Системният компонент на процеса представлява оценка на тенденцията за измерване на различна характеристика от изследваната, и се определя от големината на разликата $\mu - \tau$ между средната стойност и действителната (истинската) стойност [6-9].

Целта на настоящата статия е оценката на коефициента на чувствителност на зависимостта динамичен вискозитет-тангенциално напрежение за тежки нефтени остатъци (гудрони и котелни горива), и създаване на обобщен математичен модел на основата на коефициента на чувствителност за контролиране на качеството на показателя в акредитираните лаборатории.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Докато истинските стойности на величините X_i в общия случай са неизвестни, оценените стойности x_i се използват като входни данни при оценяване на неопределеността на данните от измерване.

В зависимост от начина, по който са определени стойността на величината и свързаната с нея неопределеност, входните величини могат да се разделят на две групи:

а) величини, чиято оценка и свързаната с нея неопределеност са пряко определени при измерването;

б) величини, чиято оценка и свързаната с нея неопределеност са внесени в измерването от външни източници.

Оценяването на неопределеността на измерване, свързана с оценките на входните

величини се извършва по два метода: тип „А” и тип „В”.

Оценяване на средноквадратичната неопределеност тип „А”

При този метод неопределеността се оценява чрез статистически анализ на серии от наблюдения и се изразява с експерименталното средноквадратично отклонение на средноаритметичната стойност

При n независими отделни измервания ($n > 1$) и при еднакви условия на измерване оценената стойност x_i на величината X_i се изразява чрез средноаритметичната стойност на отделно измерените стойности X_{ij} ($j = 1, 2, \dots, n$):

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n X_{ij} \quad (1)$$

Оценката на средноквадратичното отклонение на разпределението на стойностите X_{ij} , се определя по формулата:

$$S(X_i) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{n-1}} \quad (2)$$

Тази оценка характеризира дисперсията на резултатите на серия от n измервания на една и съща измервана величина.

Оценката на средноквадратичното отклонение на средноаритметичната стойност се определя по формулата:

$$S(x_i) = S(\bar{X}_i) = \frac{S(X_i)}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Тази оценка представлява експерименталното средноквадратично отклонение на средноаритметичната стойност

Средноквадратичната неопределеност на средната стойност на измерваната величина $u(x_i)$ при извършване на n независими определения, за които е характерно нормално разпределение, се изчислява по уравнението:

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n(n-1)}} \quad (4)$$

където:

\bar{x}_i е средноаритметичната стойност на измерваната величина x_i ;

x_{ij} е резултатът от j -тото измерване на измерваната величина x_i ;

n е броят на измерванията ($n \geq 10$).

Когато броят на измерванията е по-малък ($n < 10$), средноквадратичната неопределеност на средната стойност на измерваната величина $u(x_i)$ се изчислява по уравнението:

$$u(x_i) = h * \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n(n-1)}} \quad (5)$$

където:

\bar{x}_i е средноаритметичната стойност на измерваната величина x_i ;

x_{ij} е резултатът от j -тото измерване на измерваната величина x_i ;

h е коефициент на сигурност (стойностите за h са дадени в Табл.1);

n е броят на измерванията ($n < 10$).

Таблица 1. Коефициент на сигурност h

Брой на единичните измерени стойности n	Коефициент на сигурност h
2	7,0
3	2,3
4	1,7
5	1,4
6	1,3
7	1,3
8	1,2
9	1,2
10	1,0

Оценяване на средноквадратичната неопределеност тип „В”

При този метод неопределеността се оценява по начини, различни от статистическия анализ на серия наблюдения, при които неопределеността при измерване е внесена от външни източници, като например - вземане на извадки; подготовка на извадките за изпитване; използвани еталони и сертифицирани сравнителни материали (ССМ); използвана стъклария; използвани средства за измерване (СИ) при изпитването; условия на околната среда;

Неопределеност от вземане на извадки

Вземането на извадки се извършва съгласно изискванията на стандартите и методиките за изпитване. Приносът към неопределеността от вземане на извадки се включва в оценката на неопределеността от многократните повторни измервания при изпитванията, извършени от лабораторията.

При промяна на тези условия неопределеността се изчислява съгласно.

Неопределеност от подготовката на извадката за изпитване

Тази неопределеност е в съответствие и в зависимост от начина на подготовката на извадката, посочен в методиките за изпитване. При промяна на тези условия неопределеността се изчислява в зависимост от направените допълнителни аналитични методи за подготовка на извадката съгласно [4].

ните допълнителни аналитични методи за подготовка на извадката съгласно [4].

Неопределеност от използвани еталони и сертифицирани стандартни материали (ССМ)

Когато се използват еталони и/ или сертифицирани стандартни материали се използва директно неопределеността, посочена в сертификата на ССМ. Ако в сертификата на ССМ е посочена грешка на сертифицираната стойност, то средноквадратичната неопределеност се изчислява при допускане на правоъгълно разпределение:

$$U(\Delta C_{ССМ}) = \frac{\Delta C_{ССМ}}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

където:

$\Delta C_{ССМ}$ е грешката на сертифицираната стойност на ССМ, посочена в сертификата

Неопределеност от използваната стъклария

Обемната стъклария (клас А) е обозначена от производителя с номиналния обем и толеранс. Тъй като при обемната стъклария е най-вероятно действителния обем да е в средата на интервала на разпределение се приема, че разпределението на стойностите е триъгълно и тогава неопределеността на използваната стъклария се изчислява по формулата:

$$u_v = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (7)$$

където:

u_v е неопределеността на използваната стъклария;

a е толерансът, зададен от производителя.

В случаите, когато се използва стъклария, с по-нисък клас на точност (например градуиран цилиндър) се приема, че стойностите са разпределени по правоъгълния закон на разпределение. Тогава неопределеността на използваната стъклария се изчислява по формулата:

$$u_v = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (8)$$

където:

u_v е неопределеността на използваната стъклария;

a е толерансът, зададен от производителя.

Неопределеност от средството за измерване (СИ)

Тази неопределеност се взема от свидетелството за калибриране на СИ.

Определяне на комбинираната средноквадратична неопределеност на изходната оценка

Ако функцията на модела f е сума или разлика входните величини,

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{i=1}^N x_i \quad (9)$$

комбинираната средноквадратична неопределеност на изходната оценка се определя от израза:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)} \quad (10)$$

където:

$u_i(y) = c_i * u(x_i)$ е приносът в комбинираната средноквадратична неопределеност, (средноквадратичната неопределеност, свързана с изходната оценка y), получен от средноквадратична неопределеност, свързана с входната оценка x_i

$c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$ е коефициент на чувствителност,

свързан с входната оценка x_i ;

$u(x_i)$ е средноквадратична неопределеност, свързана с входната оценка x_i .

Следователно комбинираната средноквадратична неопределеност на изходната оценка ще се определя от израза:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u(x_i)^2} \quad (11)$$

Ако функцията на модела f е произведение или частно на входните величини,

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) = x_1 \times x_2 \times \dots \times x_N$$

$$\text{или } y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) = x_1 / (x_2 \times \dots \times x_N)$$

относителната комбинирана средноквадратична неопределеност на изходната оценка се определя от израза:

$$\frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{u(x_i)}{x_i} \right)^2} \quad (12)$$

Следователно комбинираната средноквадратична неопределеност на изходната оценка ще се определя от израза:

$$u_c(y) = y \times \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{u(x_i)}{x_i} \right)^2} \quad (13)$$

Разширената неопределеност (U) е величина, която дефинира около резултата от измерване интервал, за който може да се очаква, че обхваща голяма част от разпределението на стойностите, които биха могли да се припишат на измерваната величина и се изчислява по следната формула:

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (14)$$

където:

$u_c(y)$ е комбинираната средноквадратична неопределеност на изходната оценка;

k е коефициент на доверителния интервал.

При нормално разпределение на стойностите и вероятност на доверителния интервал приблизително 95%, $k = 2$.

Пълният резултат от измерването [8, 9] се състои от оценката y на измерваната величина и свързаната с нея разширена неопределеност U и се представя в следната форма:

$$y \pm U \quad (15)$$

Нашите експериментални изследвания бяха проведени с тежки нефтени остатъци с различен динамичен вискозитет, с обхват показан в табл. 2 и 3. От представените данни в табл. 2 и 3 се получава коефициент на чувствителност за посочените обхвати на динамичен вискозитет, както следва (Табл.4):

Таблица 2. Промяна на динамичния вискозитет на тежките нефтени остатъци с обхват на вискозитета (\div) Pa.s в зависимост от температурата

Т, °C	Динамичен вискозитет, μ , Pa.s		
	70.00	100.00	150.00
78	70.98	107.49	136.55
79	69.63	106.13	135.20
80	68.95	104.78	133.85
81	68.28	104.11	132.50
82	66.25	102.75	131.82

Таблица 3. Промяна на динамичния вискозитет на тежките нефтени остатъци с обхват на вискозитета (\div) Pa.s в зависимост от температурата

Т, °C	Динамичен вискозитет, η , Pa.s		
	200.00	250.00	300.00
78	208.01	251.80	307.91
79	204.59	248.38	305.17
80	201.85	245.64	301.07
81	198.43	242.90	297.64
82	195.01	239.48	294.22

Таблица 4. Коэффициент на чувствителност за динамичния вискозитет на тежките нефтени остатъци с обхват на вискозитета (70 \div 300) Pa.s

Динамичен вискозитет, Pa.s	Коэффициент на чувствителност, α , s ⁻¹
70 \div 150	1.18
200 \div 300	3.40

За изразяване на връзката между динамичния вискозитет на тежките нефтени остатъци и температурата предлагаме следното уравнение:

$$\mu = \mu_0(1 + \alpha\Delta t) \quad (16)$$

Изследвайки зависимостта гореописаното уравнение може да се представи в диференциална форма по следния начин:

$$\partial\mu = \partial\mu_0 + \partial\mu_0\alpha\Delta t + \mu_0\Delta t\partial\alpha + \mu_0\alpha\partial t \quad (17)$$

След интегриране на уравнение 17, може да се представи комбинираната неопределеност във вида:

$$U_c(\mu) = \sqrt{U_{\mu_0}^2 + (U_{\mu_0}\alpha\Delta t)^2 + (\mu_0\alpha U_t)^2} \quad (18)$$

Конкретно в нашия случай за проба с динамичен вискозитет с обхват 300 Pa.s, можем да изчислим комбинираната неопределеност съгласно уравнение 18.

Разширената неопределеност се изчислява съгласно уравнение 14.

Пълният резултат от измерването се състои от оценката u на измерваната величина и свързаната с нея разширена неопределеност и се представя във вида:

$$(301 \pm 36) \text{ Pa.s}$$

ИЗВОДИ

1. Изследван е коэффициентът на чувствителност на зависимостта динамичния вискозитет-температура за тежки нефтени остатъци и техни смеси.

2. Разработен е обобщен математичен модел на основата на коефициента на чувствителност за изчисляване на комбинираната неопределеност.

3. Предложените уравнения могат да намерят приложение при контролиране на качеството на изпитване, както на динамичния вискозитет на тежките нефтени остатъци и техните смеси в определения обхват, така и на други експлоатационни характеристики на продуктите.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hennico A., Peries J.P., Laurent, J., Espeillac M., *Erdoel und Kohle – Erdgas – Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*, Bd45, Heft1, (1992), p. 19-27.
2. Kubicár L., V. Bohác, *Proc. 24th Int. Conf. on Thermal Conductivity/12th Int. Thermal Expansion Symp.*, October 26-29, 1997, ed P.S. Gaal and D. E. Apostolescu (Lancaster: Technomic) p.135.
3. Vozár L., G. Groboth, *High Temp.-High Press.*, 29, (1997), p. 191.
4. Malinaric C. *Meas. Sci. Technol.*, 14, (2004), p. 807.
5. Senosian J., C. Musgrave, *Int. J. Chem. Kinet.*, 35, (2003), p. 464-474.
6. ISO 1993, Guide to the expression of the Uncertainty in measurement (Geneva:ISO).
7. „Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches” (2007), Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Working Group.
8. Yordanov D., P. Petkov, Al. Dimitrov, D. Gogov, Z. Tsonev. *Academical Journal Management and education*, Bourgas, V(2), (2009) p. 201-206.
9. Yordanov D., P. Petkov, Al. Dimitrov, D. Gogov, Z. Tsonev. *Academical Journal Management and education*, Bourgas, V(2), (2009) p. 207-211.

Представена за печат на 01.10.2009 г.

**ПРОГНОЗИРАНЕ НА ВИСКОЗИТЕТА И СТАБИЛНОСТТА НА ТЕЖКИ НЕФТЕНИ
ОСТАТЪЦИ ЧРЕЗ ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЗАВИСИМОСТТА ИМ ОТ РАЗЛИЧНИ
ФИЗИКОХИМИЧНИ ПОКАЗАТЕЛИ**

Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Петко Петков, Александър Димитров

**PREDICTION OF THE VISCOSITY OF HEAVY OIL RESIDUE BY INVESTIGATING THE
DEPENDENCE BETWEEN DIFFERENT PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

Dobromir Yordanov, Zlatotsvet Tsonev, Petko Petkov, Aleksandar Dimitrov
E-mail: dobromirj@abv.bg

ABSTRACT

In this paper we have used the neural network method with backpropagation algorithm to predict the kinematic viscosity of heavy oil residues and their mixtures by their dependence of different physicochemical properties. We have made a comparison between the neural network method with backpropagation algorithm and the correlation model. The experimental results may be used with good accuracy in the practice of petroleum engineering.

Key words: neural networks, new correlation, heavy oil residue, viscosity prediction

ВЪВЕДЕНИЕ

Установеният спад в търсенето на котелно гориво е тенденция, която се наблюдава през последните няколко десетилетия. Този факт подтиква нефтопреработвателите да експлоатират своите инсталации за конверсия на тежките остатъци при по-висока твърдост с цел намаляване на количеството на неконвертирания продукт.

Полученият неконвертирал продукт от инсталации като хидрокрекинг на гудрон, хидротретиране на гудрон и висбрекинг (термичен крекинг), независимо от намаленото си количество, изисква добавяне на леки фракции, обикновено това са среднодестилатни фракции, които понижават неговия вискозитет, до стойностите, заложи в техните спецификации за продукта – котелно гориво.

Добавянето на недостатъчно количество среднодестилатни фракции води до недостиг на стойностите за вискозитета, заложи в техническите спецификации и производство на нискокачествена продукция и непродаем продукт. От друга страна, добавянето на по-голямо количество разредител означава неоправдан преразход на продукт с по-висока стойност и влошаване на икономическите показатели на нефтопреработването. Ето за-

що точното дозиране на използвания разредител, който се добавя към неконвертирания продукт от инсталациите за конверсия на тежки нефтени остатъци е въпрос от изключително значение за практиката. Добре известен е фактът, че тежките нефтени остатъци съществуват под формата на колоидна система, в която дисперсната фаза се състои от мицели съдържащи асфалтени и високомолекулни аренови малтени. Колоидната стабилност на котелните горива зависи от съдържанието на асфалтени, смоли, арени и алкани. Добре известен е фактът, че колкото повече арени има толкова повече котелното гориво е по-стабилно [1].

Кинематичният вискозитет е една от най-важните характеристики на тежките нефтени остатъци. Обикновено те се класифицират по него. С повишаването на температурата вискозитетът се понижава. Вискозитетът характеризира степента на течливост на даденото гориво в горивните системи, също така и способността му за оптимално разпръскване, способността му на изпомпване. Официалната единица, с която се представя вискозитета е mm^2/s . В някои спецификации се допуска вискозитетът да се измерва като условен (представя се като градуси Енглера), динами-

чен (представя се като mPa.s). Вискозитетът обикновено се измерва при 50 или 80°C.

Методите, използвани за измерване на термофизичните параметри на материалите, могат да се разделят на равновесни и динамични. Докато електрическият нагревател прилага равновесно температурно поле вътре в изследваната проба, то електрическият преобразувател използва динамично температурно поле. Динамичните методи [2-5] могат да се характеризират по следния начин. Температурата на изследвания образец се стабилизира. След това се прилага динамично топлинно поле върху пробата под формата на пулсации. Параметрите на изследвания материал по-нататък се изчисляват на основата на получената температура.

Процедурата на измерването съдържа в себе си теоретична и експериментална част. Теоретичният модел на експеримента се описва от диференциално уравнение за топлопренасяне. Функцията на температурата е решение на това диференциално уравнение с гранични и начални условия, съответстващи на експерименталните данни. Експериментът се състои в измерване на температурата и изследване влиянието на температурната функция върху получените резултати.

Използвайки тази описана по-горе процедура могат да бъдат оценени експлоатационните показатели на различни продукти.

Количественото определяне на експлоатационните показатели е немислимо без оценката на разширената неопределеност. Този параметър се състои от случайни и системни компоненти.

Случайният компонент на неопределеността представлява измерване на точността или неточността на процеса, приложен за всяко специфично измерване.

Системният компонент на процеса представлява оценка на тенденцията за измерване на различна характеристика от изследваната, и се определя от големината на разликата $\mu - \tau$ между средната стойност и действителната (истинската) стойност [6-9].

Целта на настоящата статия е прогнозиране на кинематичния вискозитет на смеси съдържащи тежки нефтени остатъци с помощта на обучени невронни мрежи с алгоритъм „BackPropagation” [10-14], и сравняване на прогнозираните данни с тези от литературата [15-18].

ЕКСПЕРИМЕНТ

За целта на настоящото изследване са използвани данни от голям брой експерименти със смеси на тежки нефтени остатъци (гудрони) и среднодестилатни разреждатели. Получените резултати [15] са представени в таблици 1 и 2.

Таблица 1. Физико-химични показатели на използваните гудрони

Показател	Гудрон 1	Гудрон 2
Относителна плътност d_4^{20}	0.9932	0.9958
Кокс, мас. %	17.2	17.3
Асфалтени, %	6.1	5.4
Групов въглеводороден състав, %		
- Парафини	7.5	7.2
- Арени	84.2	84.7
- Смоли	8.3	8.1
Кинематичен вискозитет, mm^2/s		
- при 80°C	1556	2241
- при 100°C	436	567

Таблица 2. Физикохимични показатели на използвания разреждател

Показател	ТДФАД
Плътност 20°C, g/cm^3	0,8425
ASTM дестилация	
- Н.К.	192
- 10 об.%	274
- 30 об.%	296
- 50 об.%	309
- 70 об.%	323
- 90 об.%	347
- К.К.	364
- добив, об.%	97.5
Кинематичен вискозитет, mm^2/s	
- при 20°C	8.18
- при 40°C	4.68
- при 80°C	2.13

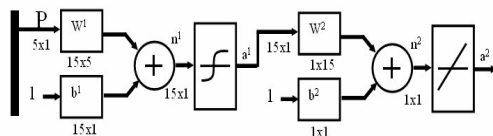
Получените стойности за вискозитета на тежките остатъци са обобщени в табл. 3.

Таблица 3. Кинематичен вискозитет на смеси получени чрез блендиране на тежки остатъци и определен % разредител

% Разредител	Гудрон 1	Гудрон 2
	Кинематичен вискозитет, mm ² /s	
9.09	485.36	472.02
10	392.99	432.58
13.04	300.11	330.04
15	251.34	302.33
16.66	208.96	250.46
18	192.22	212.25
20	158.57	175.99
23.07	117.82	127.08
25.9	88.55	98.18
28.57	66.62	77.06
30	65.75	68.54
32	54.98	61.06
35	42.61	48.54
37	35.17	39.13
40	30.75	32.97

В разглеждания случай се прогнозира едномерна функция. Основната част в този процес е реализиране на възможност на базата на натрупания опит от предварителното обучение да се прогнозира следващата стойност на функцията $F(i+1)$ - т.е износване на ножа при този преход.

Невронната мрежа (Фиг. 1), която се използва е с пет входа и един изход. В средния й слой основната "интелигентна" част има петнадесет неврона.



Фиг. 1. Невронна мрежа за прогнозиране

Мрежата се обучава с предходните (експериментално) снети резултати на процеса, който ще се прогнозира. При това обучение част от тези резултати (като поредица от последователни измервания) се подават на входа на мрежата, а следващият в поредицата от измервания – на изхода.

Процесът на обучение може да се представи в следната последователност:

- от поредицата $P = x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ от измервания, на входа на мрежата се подават толкова стойности m , колкото са входовете й (в случая $m=5$ - $x_{i+1}, x_{i+2}, x_{i+3}, \dots, x_{i+5}$ при $i = 0, 1, 2, \dots, p = N - m - 1$);

- на изхода на мрежата се подава следващата стойност от поредицата $T = x_{i+9}$;

- поредицата от измервания на входа P и поредната стойност от поредицата T образуват обучаваща двойка (P, T) , при което целта на обучението е стойността на T . Невронната мрежа се обучава с модифицирания алгоритъм "BackPropagation"

- i се увеличава с единица докато $x_{i+9} = x_N$.

Прогнозирането на стойности се реализира в следната последователност:

- на входа на обучената система се подават последните m стойности от обучаващата поредица. Получената стойност на изхода е първата от прогнозните;

- получената прогнозна стойност се прибавя към обучаващата поредица P като x_{N+1} ;

- следващото прогнозиране се основава на входна поредица с $N + 1$ елемента. От нея се вземат последните m стойности и се подават на входа на мрежата.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Данните получени от метода на невронните мрежи бяха сравнени с данните от следния математичния модел описващ зависимост на вискозитета на смесите от % разредител:

$$A = -5.9 \cdot 10^{-5} \cdot T_{cp} - 0.0032 \cdot VIS_{20} - 0.01076 \cdot d_4^{20} + 0.047172 \quad R^2 = 0.99 \quad (1)$$

$$A = -4.2 \cdot 10^{-5} \cdot T_{cp} - 0.0073 \cdot VIS_{40} - 0.00052 \cdot d_4^{20} + 0.040996 \quad R^2 = 0.99 \quad (2)$$

$$A = -4.2 \cdot 10^{-5} \cdot T_{cp} - 0.0062 \cdot VIS_{80} - 0.0027 \cdot d_4^{20} + 0.039766 \quad R^2 = 0.99 \quad (3)$$

Където:

T_{cp} - средна температура на кипене на разредителя. Изчислява се по следната зависимостта.

$$(T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}) / 5, \text{ } ^\circ\text{C}$$

VIS₂₀ – кинематичен вискозитет на разре­дителя при 20°C, mm²/s

VIS₄₀ - кинематичен вискозитет на разре­дителя при 40°C, mm²/s

VIS₈₀ - кинематичен вискозитет на разре­дителя при 80°C, mm²/s

d₄²⁰ - относителна плътност на разре­дителя при 20°C

$$A_{\text{ТДФАД}}=0.019 \cdot \ln(\text{VIS}_{\text{остатък}})+0.0056 \cdot R^2=0.98 \quad (4)$$

$$\ln \text{VIS}_{\text{смес}}=\ln \text{VIS}_{\text{гудрон}} \cdot e^{-A \cdot X} \quad (5)$$

Пресмятането на кинематичния вискозитет при 80°C на смеси съдържащи тежки остатъци, от кинематичният вискозитет на гудрона при 80°C, кинематичният вискозитет на разре­дителя при 20, 40 или 80°C, средната му

температура на кипене и относителна плът­ност d₄²⁰, може да се обобщи по следният начин:

1. Пресмятане на експоненциалния коэф­фициент Ai чрез уравнение 1, 2, или 3.

2. Пресмятане на A_{ТДФАД} чрез уравнение 4.

3. Пресмятане на LOG10(VIS_{ОСТАТЪК})

4. Пресмятане на LOG10(VIS_{СМЕС}) чрез уравнение 5

5. Пресмятане на VIS_{СМЕС}, чрез уравнението

$$\text{VIS}_{\text{СМЕС}} = 10^{\wedge} \text{LOG10}(\text{VIS}_{\text{СМЕС}}).$$

В табл. 4 е направено сравнение между получените стойности за кинематичния вис­козитет и експериментално определените такива по двата метода.

Таблица 4. Сравнение между получените стойности за кинематичния вискозитет

Измерен вискозитет	Прогнозиран вискозитет, mm ² /s чрез [15]	Стандартно отклонение, %	Прогнозиран чрез невронни мрежи, mm ² /s	Стандартно отклонение, %
Гудрон 1				
30.75	29.5	4.07	30.6	0.49
24.5	23	6.12	27.8	13.47
Гудрон 2				
32.97	32.1	2.64	33.01	0.12
26	25	3.85	27.17	4.50

В заключение от извършения експеримент и направеното обсъждане можем да оформим следните изводи:

1. Приложен е методът на невронните мрежи с алгоритъм „BackPropagation” за прогнозиране на вискозитета на тежки нефтени остатъци и техни смеси в зависимост от различни физико-химични показатели.

2. Направено е сравнение между гореописа­ния метод и методът в литература [15] и получените резултати са с достатъчно добра за практиката точност.

ЛИТЕРАТУРА

- Hennico A., Peries J.P., Laurent, J., Espeillac M., *Erdogel und Kohle – Erdgas – Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*, Bd45, Heft1, (1992), p. 19-27.
- Kubicár L., V. Bohác, *Proc. 24th Int. Conf. on Thermal Conductivity/12th Int. Thermal Expansion Symp.*, October 26-29, 1997, ed P.S. Gaal and D. E. Apostolescu (Lancaster: Technomic) p. 135.

- Vozár L., G. Groboth, *High Temp.-High Press.*, 29, (1997), p. 191.
- Malinaric C. *Meas. Sci. Technol.*, 14, (2004), p. 807.
- Senosian J., C. Musgrave, *Int. J. Chem. Kinet.*, 35, (2003), p. 464-474.
- ISO 1993, Guide to the expression of the Uncertainty in measurement (Geneva:ISO).
- „Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches” (2007), Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/ AMC Working Group.
- Yordanov D., P. Petkov, Al. Dimitrov, D. Gogov, Z. Tsonev. *Academical Journal Management and education*, Bourgas, V(2), (2009) p. 201-206.
- Yordanov D., P. Petkov, Al. Dimitrov, D. Gogov, Z. Tsonev. *Academical Journal Management and education*, Bourgas, V(2), (2009) p. 207-211.
- Atanassov, K., S. Sotirov, A. Antonov, *Advanced studies in contemporary*

- Mathematics*, Vol.15, №1, (2007), p. 109-119.
11. Sotirov, S., Jangjeon Mathematical Society, (2006), p. 217-225.
 12. Sotirov, S., *Neural Processing Letters*, Springer Science+Business Media B.V., Formerly Kluwer Academic Publishers B.V., Vol.22, Iss.2, (2005), p. 163-169.
 13. Ананиев, В., Т. Иванов, С. Сотиров, Научно приложна конференция с международно участие, Ямбол, България (2004), с. 48-53
 14. Sotirov S., D. Orozova, E. Sotirova, XVI-th International Symposium on Electrical Apparatus and Technologies SIELA (2009).
 15. Stratiev D., Z. Belchev, P. Petkov, K.Kirilov, *Oil Gas European Magazine*, 1, (2008), p. 1-3.
 16. Jones D.S.J., *Elements of Petroleum Processing*, John Wiley and Sons, 1995.
 17. RPMS 2000. Refinery and Petrochemical Modelling System, User's Manual, 1999.
 18. CHEMCAD User Guide, 1993.

Представена за печат на 01.10.2009 г.

ПОДБОР НА ЕФЕКТИВНА ИНХИБИТОРНА СИСТЕМА ЗА ЗАЩИТА ОТ КОРОЗИЯ НА ОБОРУДВАНЕТО В ИНСТАЛАЦИЯ ЗА АТМОСФЕРНА ДЕСТИЛАЦИЯ НА НЕФТ

Марияна Ангелова*, Недялка Бенова*
“Лукойл Нефтохим Бургас” АД

CHOICE OF EFFECTIVE INHIBITOR SYSTEM FOR PROTECTION OF THE EQUIPMENT FROM CORROSION IN ATMOSPHERIC DISTILLATION UNITS IN OIL REFINERIES

Mariyana Angelova, Nedyalka Benova
“Lukoil Neftochim Bourgas” AD
E-mail:angelova_m@dir.bg

ABSTRACT

The aim of the present paper is to discuss the choice of an appropriate inhibitor system composed of both film-forming and neutralizing inhibitors and the application of this system for corrosion protection of Atmospheric Distillation Units for petroleum. The tests were carried out under laboratory conditions using express methods for closely resembling the actual conditions of inhibition in the operation of technological equipment. Three companies have used inhibitor systems by the world leaders in the oil refining industry.

Key words: corrosion, inhibitors protection, oil, laboratory tests, atmospheric distillation

ВЪВЕДЕНИЕ

Корозионната активност на нефта се дължи на съдържанието на вода и соли, на серни и кислородни съединения в него, а така също и от количеството на смолно-асфалтеновите вещества. Солите оказват силно корозионно въздействие върху технологичното оборудване и влошават качеството на нефтените дестилати, особено на тежките нефтени фракции [1].

Химичният състав на преработвания нефт и особеностите на технологията за преработката му, предизвикват главно хлороводородна и сяроводородна корозия в нискотемпературните зони на оборудването. Корозията се дължи на съвместното действие върху метала на HCl и H₂S в присъствие на кондензационна влага. Разрушаването на конструкционните материали може да придобие опасен локален характер, вследствие наличие на хлориден йон, характеризиращ се с малък атомен радиус и голяма прониквателна способност [2].

За оборудване, експлоатирано в сяроводородна среда, основната опасност е наводородяването на стоманите, което е катоден процес с редуциране на водорода [5].

Един от най-ефективните начини за борба с корозията при преработката на нефт е използването на различни инхибиторни системи. Основният проблем е, че практически няма чисти корозионни среди, каквито обикновено се дават в литературата, фирмените каталози и проспекти. Ето защо прилагането на подходяща инхибиторна защита е свързано с продължителни изпитания в лабораторни и промишлени условия.

Относителната корозия на въглеродната стомана за една характерна върхова система на инсталация за атмосферна дестилация на нефта е най-засилена в мястото, където започва началната кондензация на водата.

Корозията, като функция на рН в диапазон 0 - 4, основно се дължи на наличието на HCl, тъй като дисоциацията на H₂S във вода при това рН, прави незначителен приносът към рН стойността. Корозията при рН диапазон 7,0 - 9,5 е поради атаката на бисулфидния йон. Приемлив рН диапазон за минимизиране на корозията е 5,0 - 6,5. За драстично повишаване рН на първите кондензирали капки вода и за осигуряване на стабилен и равен рН профил по целия кондензационен тракт, е

необходимо да се използва подходящ неутрализатор.

Филмообразуващите инхибитори действат посредством един непрекъснат процес на адсорбция и десорбция на металната повърхност, предпазвайки я от директен контакт с отделената процесна вода и разтворените в нея корозионно-активни компоненти.

Филмообразуващите химикали са изключително ефективни в зависимост от рН на средата по отношение снижаване степента на корозията. При ниско рН, киселите съставки, присъстващи в системата ще проявят тенденция към стрипиране на филмирация химикал от металната повърхност, което ще понижи ефективността му.

За постигане на максимална степен на защита от корозия на технологичното оборудване на инсталации за атмосферна дестилация на нефта се прилага обикновено система от филмообразуващ и неутрализиращ тип инхибитори [1].

ЦЕЛ

Целта на представената работа е, да се направи подбор на подходяща инхибиторна система, съставена от филмообразуващ и неутрализиращ тип инхибитори и прилагането на тази система за защита от корозия на инсталации за атмосферна дестилация на нефта, без странични ефекти.

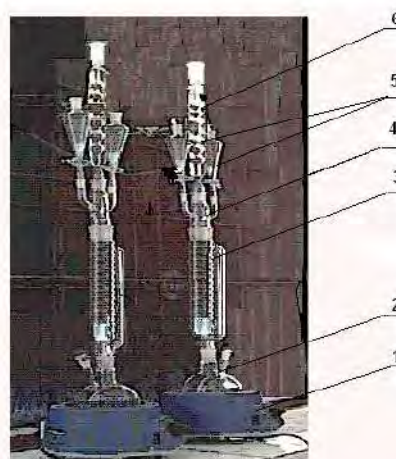
ЕКСПЕРИМЕНТ

Проведени са серии от изследвания на различни фирмени инхибитори с цел осъществяване на подходящ подбор, свързан с показателите: технологическа и икономическа ефективност [3]. Изпитанията са осъществени лабораторно при условия, максимално доближаващи се до реалните на експлоатация. Осъществен е подбор и е съставена система от филмообразуващ с неутрализиращ тип инхибитор за постигане на максимална степен на защита от корозия на технологичното оборудване на инсталация за атмосферна дестилация на нефта.

Лабораторните изпитания се провеждат по експресни методи при утежнени условия.

Апаратурата за изпитание на филмообразуващите инхибитори фигура 1 е представена на фигура 1. Средата се състои от бензин, толуол, ксилол, керосин, 5% NaCl, наситен с 500 ± 25 mg/l H_2S , к. HCl. В двугърлена колба снабдена с контактен термометър за поддържане на температурата се налива работната

смес. В соклетата се поставят металните образци за изпитване в кондензат. В рефлукса се осъществява въздействието на парната фаза върху металните образци. Към рефлукса се поставят два броя делителни фунии, посредством които се подават инхибиторите. Подгряването се осъществява с регулируема колбогрейка за поддържане на температурата. Тази подгряваща система е в състояние да поддържа точно определена скорост на дестилация и обем на кондензата. Изследванията са проведени при три различни концентрации на инхибиторите: 0,1%, 0,05% и 0,01% и са изпитани по два различни образца за различните концентрации.



Фигура 1. Апаратурата за изпитание на филмообразуващи инхибитори в лабораторни условия представлява дестилационна батерия, съставена от: 1-колбогрейка, 2- двугърлена колба, 3-соклет, 4-рефлукс, 5-обратен хладник, 6-делителни фунии (два броя) и контактен термометър.

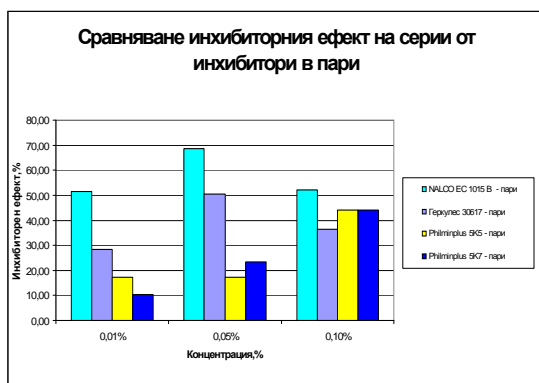
Инхибиторите са предварително разтворени в изпитвания бензин и след достигане температурата на кипене на разтвора се подават в продължение на два часа. В соклетната емкост се събират леките фракции, кондензиращи в обратния хладник, които периодично се връщат в колбата.

Ефективността на изпитваните инхибитори се определя спрямо празна проба, в която не се подава инхибитор.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

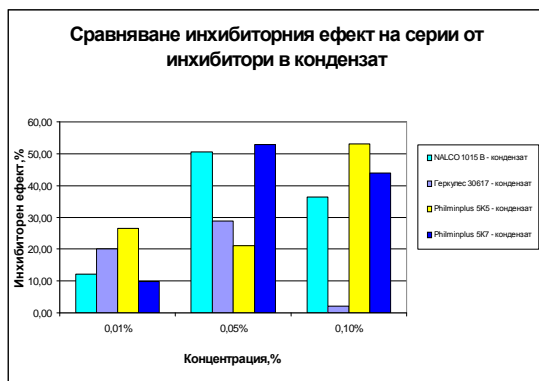
Изследвана е ефективността по отношение корозията на образци от нисковъглеродна стомана, на четири вида филмообразуващи инхибитори, при три различни концентрации, предоставени от три фирми: “Koltek International”, “Nalco Company” и “Chimec”. Данните са посочени на фигура 2 в парна фаза и на фигура 3 в условия на кондензация. От фигура 2 се вижда, че и за трите концентрации на инхибиране, инхибитор ЕС 1015В проявява отчетливо висок инхибиторен ефект.

Фигура 2. Сравнителни данни за инхибиторен ефект на серии от инхибитори в пари.



От фигура 3 е очевиден високият инхибиторен ефект при концентрация 0,01% и 0,1% на Philminplus 5K5, а за концентрация 0,05% инхибиторите Геркулес 30617 и ЕС 1015В показват равностойна инхибиторна ефективност.

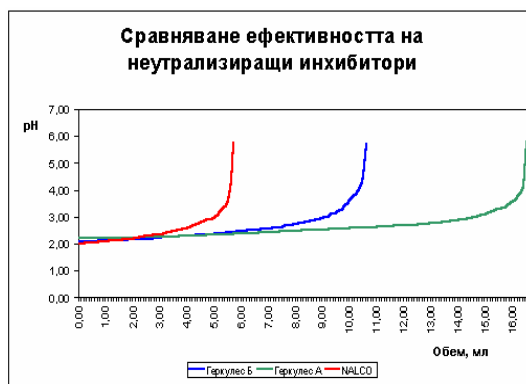
Фигура 3. Сравнителни данни за инхибиторен ефект на серии от инхибитори в кондензат.



Изпитанията на неутрализиращите инхибитори са проведени чрез потенциометрично титруване на продуктите, които предварително се разтварят във вода или органичен разтворител, в зависимост от разтворимостта им. Титруването се провежда с разтвор на HCl до стойност на рН в диапазона 5,5 – 6,5.

Изследвана е неутрализиращата способност на три вида инхибитори: ЕС 1005А, Геркулес А и Геркулес Б. Първия инхибитор е на фирма Nalco, а следващите два са на фирма “Koltek International”. Резултатите от изпитанията на неутрализиращите инхибитори са представени графично на фигура 4. При интерпретацията на фигура 4 се констатира, че инхибитор ЕС 1005А проявява много по-добра неутрализираща способност от останалите изследвани два инхибитора на фирма “Koltek International”.

Фигура 4. Сравнителни данни за ефективността на неутрализиращи инхибитори.



Анализирайки резултатите от проведените лабораторни изпитания се констатира, че инхибиторите ЕС 1005А и ЕС 1015В проявяват най-добра съвместимост при заложените условия на изпитания и най-висок неутрализиращ и филмообразуващ ефект. На база този извод и използвайки теорията на размитите множества в контролинг системата за подпомагане вземането на конкретни решения [4], се осъществи подбор на най-ефективните инхибитори поотделно и на система като комбинация от неутрализиращ и филмообразуващ инхибитори. През следващия етап се пристъпи към провеждане на шест месечен промишлен експеримент за установяване на инхибиторния ефект на избраната система в реални производствени условия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Garverick, L. Corrosion in the Petrochemical. ASM International Industry, *Technology & Engineering*, 1994, pp. 95-96.
2. Petersen, Ph. R. The use of Corrosion Inhibitors in the Refining Industry. - In: *Corrosion 96*, NACE, 1996, paper No 594.
3. Петков, П., Й. Ташева, Ст. Петкова. Организация при избор на доставчик в системата на управление „Материално техническо снабдяване” на „Лукойл Нефтохим Бургас” АД. *Управление и образование*, 2007, III, 2.
4. Петкова, Ст., Приложение на теорията на размитите множества в контролинг системата за подпомагане вземането на стратегически решения. *Годишник на Университет „Проф. д-р Ас. Златаров”*, бр. XXXVII, (кн.2), 2008, с.20-24.
5. Timmins, P. F. Predictive corrosion and failure control in process operation. ASM International, *Technology & Engineering*, 1996, pp. 104-105.

Представена за печат на 01.10.2009 г.

**ОБСЛЕДВАНЕ ИНХИБИТОРНИЯ ЕФЕКТ НА СЪВРЕМЕННИ ИНХИБИТОРНИ
СИСТЕМИ ЗА ЗАЩИТА ОТ КОРОЗИЯ В НЕФТОПРЕРАБОТВАНЕТО**

Марияна Ангелова*, Недялка Бенова*
“Лукойл Нефтохим Бургас” АД

**SURVEY OF THE INHIBITION EFFECT OF COMPANY INHIBITOR SYSTEMS FOR
CORROSION PROTECTION IN THE PETROLEUM REFINERY**

Mariyana Angelova, Nedyalka Benova
“Lukoil Neftochim Bourgas” AD
E-mail: angelova_m@dir.bg

ABSTRACT

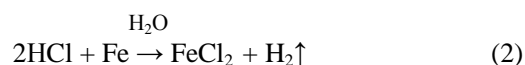
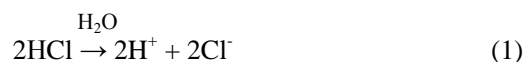
The aim of the present paper is to discuss the selection of the most effective inhibitor system for corrosion protection of the equipment of the Petroleum Unit. The composition of the inhibitors has to be suitable for the processing of crude oil. This investigation was carried out to refresh the process of corrosion treatment in the refineries.

Key words: corrosion, inhibitors protection, oil, laboratory tests, atmospheric distillation

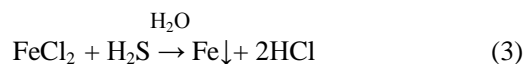
ВЪВЕДЕНИЕ

Нефтената индустрия е един от най-крупните потребители на инхибитори срещу корозия. Употребата им съпътства всички етапи от добиване, съхранение, транспортиране до преработване на нефта и нефтопродуктите. Многообразието в технологиите на нефтопреработвателните процеси и съдържателите се в нефта и нефтопродуктите корозионно действащи вещества води до разнообразие и на използваните инхибиторни системи [1]. Съставът на нефта и на преработваните нефтени смеси варира в широки граници. Съдържанието на вода и соли, на серни и кислородни съединения, на смолно-асфалтенови вещества не е константна величина, това от своя страна рефлектира върху поведението на корозионните инхибитори. При първична преработка на нефта най-разпространена е хлороводородната и сяроводородната корозия в нискотемпературните зони на оборудването. Корозията се дължи най-вече на формирането на HCl в кондензната част на инсталацията. Особено опасно е съвместното действие на хлороводорода и сероводорода върху метала в присъствие на кондензационна влага [2].

В една типична инсталация за атмосферна дестилация на нефта корозията на въглеродната стомана в нискотемпературната област е най-ускорена в мястото, където започва началната кондензация на водните пари. Корозията, като функция на рН в диапазона 0 - 4, основно се дължи на наличието на HCl, тъй като дисоциацията на H₂S във вода при това рН е незначителна[3]:



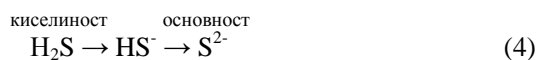
При ниски температури или с нарастване на рН на средата в присъствие на H₂S, корозионните процеси ще протекат по следния механизъм [3]:



Хлороводородът се разтваря във водата (1) и при кондензацията ѝ, получената солна киселината атакува металната повърхност с образуване на питинги (2). Когато рН на средата падне под 5,0, хлороводородът ще се свър-

же с корозионните продукти от металната повърхност, в случая с металните сулфиди (3). Образуваният FeS е неразтворим във вода, утаява се и се натрупва като фаулинг върху металната повърхност. При определени условия FeS действа като слаб защитен филм, но в присъствие на хлороводород оголената металната повърхност се атакува отново от страна на хлороводорода. Процесът екстремно се развива с времето и е изключително динамичен [3].

Корозията на H₂S е характерна в рН интервала 7,0 - 9,5, поради атаката на бисулфидния йон. В зависимост от киселинността или основността на средата H₂S може да бъде в следните форми [4]:



Оптималният рН интервал за минимизирането на корозията е 5,0 - 6,5, което позволява създаването на непрекъснат слой на филмообразуващия инхибитор. За драстично повишаване рН на първите кондензни капки и за осигуряване на стабилен и равен рН профил по целия кондензационен тракт е необходимо да се използва подходящ неутрализиращ инхибитор, който да е в състояние да редуцира концентрацията на водородния йон в работната среда [5].

Изключително ефективни и широко приложими в нефтопреработването са инхибитори на аминна основа (високомолекулни амини, диамини, идиди и имидазолин). Тенденция през последните години е използването на нискомолекулни и водоразтворими азотсвързани органични съединения, като неутрализиращите инхибитори и високомолекулни, разтворими във въглеродороди филмообразуващи амини [5].

Действието на филмообразуващите инхибитори се обяснява с един непрекъснат процес на адсорбция и десорбция от металната повърхност, като по този начин се изолира от директен контакт с отделената процесна вода и разтворените в нея корозионно-активни компоненти [1].

Ефективността на филмообразуващите инхибитори зависи изцяло от рН на средата и от количеството на подавания инхибиторен разтвор. За да се формира непрекъснат и стабилен защитен филм върху металната повърхност, респективно да се осигури максимална степен на защита на технологичното оборуд-

ване, е необходимо оптимално дозиране и подаване на неутрализиращ и филмообразуващ тип инхибитори в системата.

ЦЕЛ

Целта в представената статия е да се направи проучване на новостите в областта на производството на нови поколения инхибитори, придобили сравнително масово приложение в световен мащаб. Тези изследвания са продиктувани от необходимостта да се изследва не само ефективността им, но и пригодността им за суровината, която се преработва в „Лукойл Нефтохим Бургас“ АД (ЛНХБ). Практика в ЛНХБ е, периодично да се провеждат такива изпитания, за да се актуализират използваните инхибиторни системи, като се заменят с такива, които са в съгласие със съвременните теории за синтез на инхибитори и механизъм за защита на металното оборудване от корозия. Фирмена политика е да се следят новостите и да се внедряват най-ефективните процесни обработки, като се проследяват и икономическите показатели при подбор на даден фирмен продукт [6,7], т.е. да се постигне по-висока ефективност от приложените инхибиторни системи и да се намалят производствените разходи [8,9].

ЕКСПЕРИМЕНТ

След детайлни проучвания и използвайки системата за материално-техническо снабдяване в ЛНХБ, имаше възможност да се изследват нови инхибитори и комбинации от тях на водещи фирми от световен мащаб, като фирмите Nalco, Kurita и Clariant [6,7].

Тази статията третира проведени сравнителни лабораторни изпитания на съвременни инхибитори срещу корозия в утежнени условия, съгласно стандарт ASMT G 31-72 [10] и БДС 7906-70 [11].

С апаратурата за изследване ефективността на филмообразуващите инхибитори се имитира процесът на атмосферна дестилация на нефт и позволява да се получи информация, както за отделните зони на колоните – куб, върхова част (парна фаза) и кондензатна част след колоната, а така също да се придобие и цялостна картина за протеклите корозионни и инхибиращи процеси. От корозионните поражения и промяната в теглото на металните образци, подложени на атаката на корозионните агенти по време на изпитанието

се установява типа на корозия и скоростта на корозионното износване, т.е. придобива се качествена и количествена оценка за протеклите корозионни процеси.

Изследвана е неутрализиращата способност на предоставените инхибитори-неутрализатори и ефективността на филмообразуващи инхибитори, предоставени от следните производители:

Таблица 1. Видове изследвани инхибитори

№	Фирма производител	Вид неутрализатор	Вид филмообразуващ инхибитор
1.	Nalco	EC1005A	EC1015A
2.	Kurita	CI 6110	CI 6400
3.	Clariant	Dodigor 1830	Dodigen 481

Изпитанията на неутрализиращите инхибитори са проведени чрез обемно титруване на инхибиторите-неутрализатори, които предварително се разтварят във вода или органичен разтворител, в зависимост от разтворимостта им. Неутрализиращата способност се определя от количеството инхибитор, изразходвано за неутрализация на определено количество 0,01n HCl до стойност на рН в границите 6,0 – 6,5.

Изследванията за инхибиращото действие на филмообразуващите инхибитори са проведени при три различни концентрации на инхибиторните разтвори: 0,1%, 0,05%, и 0,01%, като за всяка фаза са подложени на изпитание по два метални образца за сравнение [11]. Предварително инхибиторите са разреждени с подходящ въглеродороден разтворител с цел равномерното им разпределение върху металната повърхност на образците. След достигане температурата на кипене на работната смес, започва подаването на инхибиторните разтвори непрекъснато в продължение на два часа. С използваната лабораторна апаратура и подгриваща система е възможно да се поддържа точно определена скорост на дестилация и обем на кондензата.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНИЯ

Ефективността на изпитваните филмообразуващи инхибитори се определя спрямо празна проба, в която не се подава инхибитор. Скоростта на корозия на изпитваните метални образци се изчислява по формула [12]:

$$K = \frac{P_1 - P_2}{F \cdot \tau}, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h} \quad (4)$$

$P = P_1 - P_3$ са тегловните загуби при изпитание в g;

F - повърхността на образца в m^2 ;

τ – времето за изпитание в часове.

Инхибиторният ефект се пресмята, като съотношение между скоростта на корозия преди и след въвеждане на инхибитора по формула [13]:

$$IE = \frac{K_0 - K_1}{K_0} 100, \% \quad (5)$$

K_0 – измерена скорост на корозия в среда без инхибиторна защита, mm/y ,

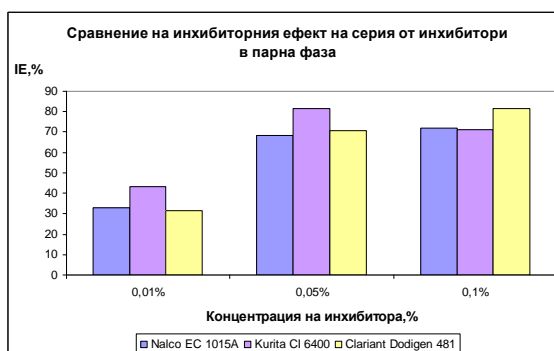
K_1 – измерена скорост на корозия в среда с инхибиторна защита, mm/y .

Данните за скоростта на корозия и инхибиторният ефект в парна фаза са посочени на таблици 2 и фигура 2.

Таблица 2. Скоростта на корозия и инхибиторен ефект в парна фаза.

№	Инхибитор	Конц. на инхиб. разт-вор, %	$K, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$		$IE, \%$	
			Парна фаза	Парна фаза	Парна фаза	Парна фаза
1.	Nalco 1015A	0,1	3,3710	71,98		
2.	Kurita CI 6400		3,4927	70,97		
3.	Clariant Dodigen 481		2,2516	81,29		
1.	Nalco 1015A	0,05	4,3677	68,59		
2.	Kurita CI 6400		2,5827	81,43		
3.	Clariant Dodigen 481		4,0940	70,56		
1.	Nalco 1015A	0,01	11,8926	32,89		
2.	Kurita CI 6400		10,0705	43,17		
3.	Clariant Dodigen 481		12,1493	31,44		

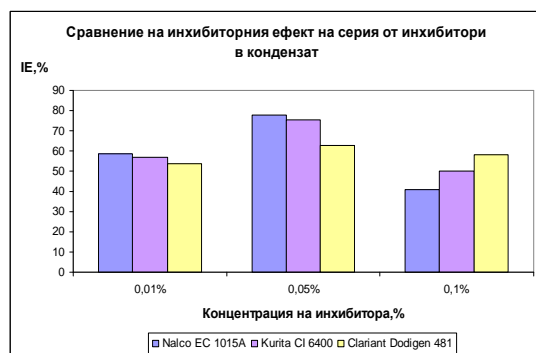
Фигура 1. Сравнителни данни за инхибиторен ефект на серии от инхибитори в пари.



Данните за скоростта на корозия и инхибиторният ефект в условия на кондензация са посочени на таблица 3 и фигура 3.

Таблица 3. Скоростта на корозия и инхибиторен ефект в кондензат.

№	Инхибитор	Конц. на инхиб. разтвор, %	К, g/m ² h	IE, %
			Парна фаза	Парна фаза
1.	Nalco 1015A	0,1	3,2501	40,75
2.	Kurita CI 6400		2,7431	49,99
3.	Clariant Dodigen 481		2,2954	58,15
1.	Nalco 1015A	0,05	2,8451	77,58
2.	Kurita CI 6400		2,5799	75,28
3.	Clariant Dodigen 481		4,2757	62,85
1.	Nalco 1015A	0,01	2,6088	58,52
2.	Kurita CI 6400		2,7052	56,99
3.	Clariant Dodigen 481		2,9274	53,46

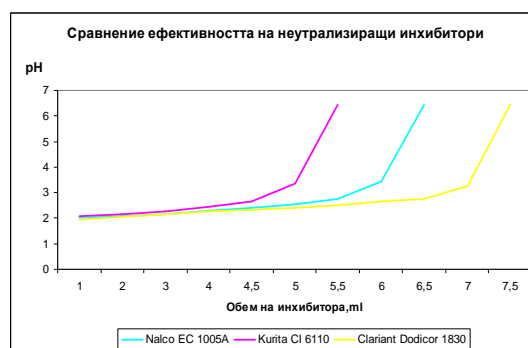


Фигура 2. Сравнителни данни за инхибиторен ефект на серии от инхибитори в кондензат.

От проведеният лабораторен експеримент се наблюдава висок инхибиторен ефект и за трите фирмени филмообразуващи инхибитори. Интересен е факта, че филмообразуващите инхибитори на фирмите: Nalco и Kurita, проявяват изключителна ефективност при ниски концентрации на разтворите – 0,05 и 0,01% в кондензата, докато при по-високата концентрация - 0,1% не отчитат по-висок инхибиторен ефект. Изключение прави продуктът на фирма Clariant, който е показал висока ефективност в парната фаза, но недостатъчна за кондензатната част, където най-силно се проявява корозионната активност на средата. Според теоретичните постановки за

действието на инхибиторите е известно, че с повишаване на концентрацията им и на температурата, те могат да станат корозионно активни в зоната на инжектиране [5].

От проведените неутрализиращи анализи се констатира, че за продукта на фирма Kurita – CI 6110 са изразходвани 5,15 ml 0,01n HCl, за неутрализатора на фирма Nalco - EC 1005A - 6,20 ml и за неутрализатора на фирма Clariant - Dodigor 1830 - 6,40 ml за достигане на една и съща стойност на pH (6,43). Най-добра неутрализираща способност е показал продуктът на фирма Kurita - CI 6110, след това този на фирма Nalco - EC 1005A. Резултатите от изпитанията на неутрализиращите инхибитори са представени графично на фигура 3.



Фигура 3. Сравнителни данни за ефективността на неутрализиращи инхибитори

След анализ на резултатите от проведените лабораторни изпитания може да се направи извода, че прилаганата в момента на територията на ЛНХБ защитна система, състояща се от инхибиторите EC 1005A и EC 1015A е напълно актуална и съизмерима със световните тенденции в защита от корозия на технологично оборудване в нефтопреработвателната промишленост. След въвеждане на нова инхибиторна защита на фирма Nalco през 2002 г. на инсталациите за атмосферна дестилация на нефта се постигна значително снижаване на корозионното износване, избягване на особено опасни локални форми на корозия, както и повишаване на междурементния пробег на инсталациите. При избор на подходяща инхибиторна защита и оптимизиране на приложението ѝ за всяка една инсталация в нефтопреработването е необходимо изпитване качествата на продуктите в лабораторни и реални промишлени условия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брегман, Дж. И. Ингибиторы коррозии. М., Химия, 1966, с. 184, 273-282.
2. Shalaby, H. M. Refining of Kuwait's heavy crude oil. Materials challenges. *Workshop on Corrosion and Protection of Metals. Arab School for Science and Technology, Kuwait*, 2005, p. 3.
3. Timmins, Ph. F. Predictive corrosion and failure control in process operation. ASM International, *Technology and Engineering*, 1996, pp.104-105.
4. Розенфельд, И. Ингибиторы коррозии. М., Химия, 1977, с.293-305.
5. Petersen, Ph. R. The use of Corrosion Inhibitors in the Refining Industry. - In: *Corrosion 96*, NACE, 1996, paper No 594.
6. Петкова, Ст. Методика разработки системы ключевых показателей для оценки деятельности нефтеперерабатывающего предприятия, примененная в "Лукойл Нефтехим Бургас" АД. *Контролинг*. РАН, Москва, 2009.
7. Петков, П., Й. Ташева и Ст. Петкова, Рольта и мястото на управление „Материално техническо снабдяване” в системата на „Лукойл Нефтехим Бургас” АД. *Управление и образование*. Том III, кн. 2, Бургас, 2007.
8. Димитров, Ив., Ст. Петкова, Условия за приложение на процесното отчитане на разходите, *Годишник на Технически Университет*. - Вьв: Варна, 2001.
9. Димитров, Ив., Ст. Петкова, Определяне на вида на процесните бази за отчитане на разходите. – В: Международна научна конференция т. III, Габрово, Ноември 2001, с.22-23.
10. ASMT G 31-72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 1995.
11. БДС 7906-70. Метали и сплави изпитване склонността към корозия.
12. Райчев, Р. Корозия и защита от корозия”, С., Нови знания, 2001, с.81.
13. Алцыбеева, А. и С. Левин. Ингибиторы коррозии металлов. Л., Химия, 1986, с.4-5.

Представена за печат на 01.10.2009 г.

ОБСЛЕДВАНЕ И ОПТИМИЗИРАНЕ НА ГОРИВНИЯ ПРОЦЕС В ПЕЩИТЕ ОТ ИНСТАЛАЦИИ НА НЕФТОПРЕРАБОТВАЩАТА ПРОМИШЛЕННОСТ

Тодор Паличев, Джабар Л. Исмаил*, Антон Паличев, Пламен Янчев
*Ирак, Ербил, Университет Салахаддин, Факултет по химия

AUDITING AND OPTIMIZATION OF THE COMBUSTION PROCESS IN THE FURNACES OF PETROLEUM INDUSTRY INSTALLATIONS

Todor Palichev, Jabbar L. Ismail*, Anton Palichev, Plamen Ianchev
*Iraq, Erbil, University of Salahaddin
E-mail: tovpal@abv.bg

ABSTRACT

Three types of furnaces used in petroleum processing industry were studied: tent furnace P-1, horizontal furnace with many chambers P-2, unicameral vertical cylindrical furnace P-3. The highest fuel economy is realized in furnace P-2 due to the fact that it is possible to regulate the much larger number of burners more finely.

It was found that the optimization of the combustion process improves the efficiency of the furnaces, minimizes the emissions discharged into the atmosphere, and reduces the depositions on the heating surfaces and increases the life-cycle of the furnaces.

Key words: *technology furnaces, corrosion, toxic emissions*

ВЪВЕДЕНИЕ

В световен мащаб се очертава тенденцията в нефтепреработвателните компании да се извличат повече светли продукти от суровия нефт, което става за сметка на дълбочинната му преработка. Това безспорно влошава експлоатационните характеристики на тежките нефтени остатъци, които след компаундиране най-често се изгарят под наименованието котелно гориво [1].

Процесите, отнасящи се до съхраняването, транспортирането, впръскването на горивото в котлоагрегатите и преди всичко ефективното му оползотворяване при изгарянето, са свързани с редица технологични проблеми. За тяхното решаване се прибегва до задълбочени научни и чисто практически изследвания. Във връзка с това особен интерес представляват проблемите, свързани с изхвърлянето в атмосферата на вредните емисии от газове и корозията на самите пещи и котли по протежение на газовия тракт [2].

Наличието на серни и азотни съединения и примеси в горивото, както и самите особености на процеса на окисление на съдържащите се в него въглеводороди, осъществяван в топлосиловите инсталации, водят до образуването на вредни емисии от серни и азотни оксиди, въглероден монооксид и сажди. Те са особено опасни както за здравето на хората, така и за нормалната експлоатация на горивоизползващите съоръжения (ГИС) [2,3].

В самите ГИС се наблюдават ниско и високотемпературна корозия. Високотемпературната корозия причинява поражения на екраните на изпарителната система (при правоковите котли), паропрегревателите и елементите на тяхното закрепване при температури, по-високи от 550⁰С.

На нискотемпературна корозия са подложени въздухоподгревателите, нискотемпературните економайзери, а също и металните газоходни и дымоотводни тръби при температури на метала, по-ниски от точката на роса на димните газове [4].

Корозията е изключително опасно явление, което води до нарушаване на топлообмена, намалява производителността, увеличава разхода на гориво, влошава КПД на ГИС и скъсява междурементния пробег [4,5].

За разрешаването на тези проблеми в практиката са разработени редица мероприятия, целящи намаляване количеството на образуваните вредни емисии или тяхната частична неутрализация до неагресивни и безвредни вещества, както и до ограничаване на корозията. Една част от тях са свързани с реорганизацията на горивния процес – въвеждане на рециркулиращи димни газове, двустепенно изгаряне на горивото, използване на нови конструкции горелки за изгаряне с понижен излишък на въздух и др. Друга част са свързани с въвеждането на химични вещества под формата на различни видове добавки в сами-

те котлоагрегати или като присадки в горивото [6].

Целта на настоящата работа е оптимизиране на горивния процес в ГИС, чрез режимно технологични настройки с цел повишаване на ефективността им.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Проведохме обследване на 3 вида технологични пещи използвани в нефтопреработвателните заводи, а именно П-1 - шатрова пещ, П-2 - хоризонтална многокамерна пещ, П-3 - вертикална еднокамерна цилиндрична пещ.

Обследването включва анализ на димните газове с газоанализатор на изход от пещите преди и след регулиране при различни режими на натоварване по продукт.

Таблица 1. Количество на емисиите и КПД в балансовото сечение на ГИС в зависимост от вида и часовия разход на гориво (ТГФ – тежка гудронна фракция и/или ЗГ – заводски газ) при натоварване по продукт на: П-1=293 [t/h], П-2=520 [t/h] и П-3=118 [t/h]

Показател	П-1		П-2		П-3		
	преди регулир.	след регулир.	преди регулир.	след регулир.	преди регулир.	след регулир.	
Натоварване, t/h	293	293	520	520	118	118	
$T_{\text{пр.вх.}}, ^\circ\text{C}$	280	280	260	260	309	309	
$T_{\text{пр.изх.}}, ^\circ\text{C}$	360	360	362	362	342	342	
Разход гориво	Течно, kg/h	1200	1150	4000	4000	-	-
	Газово, Nm ³ /h	1020	1020	1500	1450	620	580
$T_{\text{д.г.изх.}}, ^\circ\text{C}$	575	577	352	354	311	314	
O ₂ , %	4,7	5,6	9,2	8,7	6,8	6,1	
CO, g/m ³	8,123	0,078	0,057	0,064	0,005	0,004	
SO ₂ , [g/m ³	1,303	1,155	2,26	2,21	0,5	0,59	
NO _x , g/m ³	0,255	0,279	0,1	0,089	0,198	0,081	
Число на Бахарак	5	3	3	3	-	1	
Разреждане, mbar	1,23	1,23	6,52	5,79	0,2	0,2	
КПД, %	65,4	65,7	76,3	76,8	80,4	81	

Характеристика на техническите средства и методи за измерване

Газоанализатори. За провеждане на мониторинг на горивния процес е използван газоанализатор. Приборът включва отделни функционални модули, които могат да работят заедно в система или поотделно. Клетките работят на електрохимичен принцип. За избягване на грешки вследствие кондензация сондата за отбиране на проба е обогреваема, а апаратът е оборудван със специален кондензоотделител.

Дебитомер за въздух. За измерване на общото количество, както и за изравняване на разхода на въздух към горелките се използва разходомер. Приборът отчита скоростта на потока, а обемният разход се изчислява по сечението. Като първичен преобразувател се използва турбина при относителна грешка на измерването до 1 %.

Измервателното сечение се избира в равнина, перпендикулярна на посоката на движение на флуида, на прав участък (min 5d) от въздуховода. За правилното определяне на скоростния профил сечението се тарира, като измервателните точки отстоят на 200 mm една от друга.

Оценка на сажденото число. За определяне концентрацията на сажди се използва прибор за определяне на сажденото число по еталонната скала на Бахарак. Филтърната хартия има коефициент на отражение 85 и пропускателна способност 3,2 l/min през 1 cm² площ при разлика в налягането 20 kPa.

Като енергийни източници се използват голям набор от горива: тежко котелно гориво, мазут, гудрон, природен газ, заводски газ и др.

Таблица 2. Количество на емисиите и КПД в балансовото сечение на ГИС в зависимост от вида и часовия разход на гориво (ТГФ – тежка гудронна фракция и/или ЗГ – заводски газ) при натоварване по продукт на: П-1=297 [t/h], П-2=451 [t/h] и П-3=103 [t/h]

Показатели	П-1		П-2		П-3		
	преди регулир.	след регулир.	преди регулир.	след регулир.	преди регулир.	след регулир.	
Натоварване, t/h	297	297	451	451	103	103	
T _{пр.вх.} , °C	280	280	264	264	304	304	
T _{пр.изх.} , °C	368	368	366	366	338	338	
Разход гориво	Течно, kg/h	1700	1700	2700	2600	-	-
	Газово, Nm ³ /h	569	560	1340	1410	600	600
T _{д.г.изх.} , °C	621	619	326	329	308	306	
O ₂ , %	3,5	3,5	12,2	10,5	8,8	7,5	
CO, g/m]	0,128	0,075	0,370	0,022	0	0	
SO ₂ , g/m ³	1,402	1,308	0,702	0,822	0	0,009	
NO _x , g/m ³	0,312	0,308	0,262	0,226	0,252	0,202	
Число на Бахарак	3	3	4	3	-	-	
Разреждане, mbar	1,23	1,23	6,05	6,1	0,2	0,2	
КПД, %	68,7	68,8	73,3	75,5	77,3	78,9	

Таблица 3. Количество на емисиите и КПД в балансовото сечение на ГИС в зависимост от вида и часовия разход на гориво (ТГФ – тежка гудронна фракция и/или ЗГ – заводски газ) при натоварване по продукт на: П-1=304 [t/h], П-2=473 [t/h] и П-3=107 [t/h]

Показатели	П-1		П-2		П-3		
	преди регулир.	след регулир.	преди регулир.	след регулир.	преди регулир.	след регулир.	
Натоварване, t/h	304	304	473	473	107	107	
$T_{\text{пр.вх.}}$, °C	277	277	259	259	301	301	
$T_{\text{пр.изх.}}$, °C	360	360	362	362	327	327	
Разход гориво	Течно, kg/h	1115	1095	2990	2950	-	-
	Газово, Nm ³ /h	639	627	1372	1361	550	520
$T_{\text{д.г.изх.}}$, °C	607	607	336	338	305	307	
O ₂ , %	5,4	4,8	10,8	9,5	7,5	6,9	
CO, [g/m ³]	0,408	0,090	0,024	0,037	0	0,009	
SO ₂ , g/m ³	1,116	0,839	1,345	0,941	0,001	0,007	
NO _x , g/m ³	0,370	0,369	0,361	0,180	0,159	0,157	
Число на Бахарак	4	3	3	3	-	-	
Разреждане, mbar	1,09	1,1	4,86	4,28	0,47	0,47	
КПД, %	66,4	67,4	74,6	76,1	78,4	78,9	

Тежкото котелно гориво изгаряно в ГИС на един НПЗ всъщност представлява смес от крайни продукти на различни технологични процеси. Най-често то включва котелно гориво от термичен крекинг ($\approx 80\%$); котелно гориво от каталитичен крекинг ($\approx 10\%$); дизелова фракция ($\approx 5\%$); широка маслена фракция ($\approx 4\%$); пиролизна смола ($< 1\%$).

Допълнително в ГИС по директна схема се изгарят гудрон и котелно гориво (КГ) от термичен крекинг (ТКр). Изгарят се също така и различни по природа нефтени отпадъци, които са с нерегламентиран състав. Ето защо, за да се гарантира необходимата техническа надеждност, е възприето тежките горива да се изгарят комбинирано, като поне една горелка работи на газ.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Както вече бе отчетено в експерименталната част, в ГИС наред с тежкото котелно го-

риво се изгарят и различни видове остатъчни органични продукти, които практически не могат да се използват за други цели. Изгарянето на тези енергийно богати източници създава поредица от проблеми, отнасящи се преди всичко до корозията на парогенераторите и замърсяването на околната среда с вредни емисии. Във връзка с това особен интерес представляват въпросите, свързани с количеството на изхвърляните в атмосферата емисии от SO₂, NO_x, CO и възможностите за тяхното ограничаване. На базата на експериментални данни за тяхното съдържание преди и след регулиране на съответното ГИС може да се съди от систематизираните в таблици: 1,2,3 и 4 данни.

От приведените в тези таблици данни трудно могат да се направят по-строги обобщения и изводи, тъй като отсъства съпоставимост на експлоатационните условия на работа.

Таблица 4. Количество на емисиите и КПД в балансовото сечение на ГИС в зависимост от вида и часовия разход на гориво (ТГФ – тежка гудронна фракция и/или ЗГ – заводски газ) при натоварване по продукт на: П-1=303 [t/h], П-2=505 [t/h] и П-3=101 [t/h].

Показатели	П-1		П-2		П-3		
	преди ре-гулир.	след ре-гулир.	преди ре-гулир.	след ре-гулир.	преди ре-гулир.	след ре-гулир.	
Натоварване, t/h	303	303	505	505	101	101	
T _{пр.вх.} , °C	280	280	246	246	299	299	
T _{пр.изх.} , °C	360	360	363	363	331	331	
Разход гориво	Течно, kg/h	1270	1250	3300	3300	-	-
	Газово, Nm ³ /h	760	750	1170	1150	600	580
T _{д.г.изх.} , °C	628	631	350	352	305	306	
O ₂ , %	4,9	4,1	9,5	9	9,8	8,5	
CO, g/m ³	0,183	0,073	0,012	0,014	0	0,012	
SO ₂ , [g/m ³]	1,044	0,849	0,771	0,811	0,015	0,012	
NO _x g/m ³	0,370	0,351	0,226	0,190	0,206	0,201	
Число на Бахарак	4	3	3	3	-	-	
Разреждане, mbar	1,35	1,3	6,15	6,15	0,51	0,51	
КПД, %	65,7	66,7	76	76,4	75	76,8	

Ето защо, прибегвайки формално до статистическия подход, се цели да се очертаят в известна степен налагащите се тенденции. За тях по-нагледно може да се съди от систематизираните в табл. 5 данни.

Данните от табл. 5 дават основание да се направят следните по-важни обобщения. Обследваните ГИС работят с необосновано висок ($\alpha \approx 2$) коефициент на излишък на въздуха. Това се дължи главно на просмукванията на въздух в зоната на тавана на пещите и отворените регистри за въздух на неработещите горелки.

Поради използваното течно гориво с високо сярно съдържание и ограничените количества природен газ, съществуват моменти, когато се превишават пределно допустимите норми (ПДК) за съдържание на SO₂, които възлизат \approx на 1,7 g/m³. Количествата от азотни оксиди, изхвърляни в атмосферата, са в

границите на максимално допустимите норми на ПДК ($\approx 0,4$ g/m³).

Както се вижда от резултатите в таблици 1,2,3 и 4 след настройка на горивния процес има значително повишение на стойностите на КПД, което се изразява в намаляване разхода на гориво и подобряване на екологичните параметри на изход от съоръженията. Средния часов разход на течно/газообразно гориво след регулиране намалява \approx с (30-50) kg, съответно Nm³ за едно съоръжение, което погледнато в годишен аспект дава значителни икономии.

За онагледяване може да се посочи следния пример: При 30 работещи пещи в една средно голяма рафинерия и снижение разхода на течно гориво с 40 kg/h, месечната икономия възлиза на 1200 тона, а годишната на 14 400 тона.

Таблица 5. Гранични и осреднени стойности на емисиите от SO₂ и NO_x в обследваните ГИС на база използвано течено и/или газообразно гориво.

№	Показател	Стойност
а) При тежка гудронна фракция и заводски газ - П-1 и П-2		
1	Серен диоксид, g/m ³	G _{min} = 0,702
		G _{max} = 2,26
		G _{cp} = 1,180
2	Азотни оксиди, g/m ³	G _{min} = 0,089
		G _{max} = 0,370
		G _{cp} = 0,266
б) При газово гориво (заводски газ) - П-3		
3	Серен диоксид, g/m ³	G _{min} = 0
		G _{max} = 0,59
		G _{cp} = 0,142
4	Азотни оксиди, g/m ³	G _{min} = 0,081
		G _{max} = 0,252
		G _{cp} = 0,182

От екологична гледна точка ефекта при оптимизиране на горивния процес ефекта се изразява главно в намаляване емисиите на NO_x и CO, тъй като при оптимизиране на коефициента на излишък на въздух α се намалява количеството на подавания въздух (респективно и съдържащия се в него азот). По отношение на емисиите от SO_x може да се каже, че зависят основно от съдържанието на сяра в горивото (респективно степента на дълбочинна преработка на нефта).

ИЗВОДИ

1. Констатирано е, че нерегламентираният и често променящ се състав на използваните течни горива в обследваните пещи води до поредица проблеми, свързани с технологията на изгарянето им. Високото сярно съдържание (>3%) и неблагоприятното съотношение Va-Na в минералната маса предизвикват усложнения, последствията от които са високо и нискотемпературната корозия, както и замърсяването на околната среда с вредни емисии от газове и сажди.

2. Установено е, че в резултат на топлохимическите процеси, протичащи в газовия тракт на пещите, се наблюдават различни по химичен състав, структура, дебелина и цвят отлагания. В отлаганията се констатира нали-

чие на горими компоненти, което е доказателство, че горивният процес е протичал в някаква степен с непълно окисление на горивото. Констатира се също така, че в различните температурни зони на газовия тракт количеството на органиката е различно, но като цяло количеството на отлаганията и горимите компоненти в тях е с градиент срещу газовия поток.

3. Чрез оптимизиране на горивния процес се подобрява КПД на пещите, минимизират се вредните емисии изхвърляни в атмосферата, намалят се отлаганията по нагревните повърхности и се увеличава междурементния пробег.

4. За правилното водене на горивния процес е необходимо обследваните пещи да са снабдени с измервателна апаратура, а именно: уреди за измерването на количеството на кислород, CO, и на разреждането, а също така и да се обслужват от висококвалифициран оперативен персонал.

5. Постоянният състав на горивото и режима на натоварване на съоръжението са от особено важно значение за правилното водене на горивния процес. При честа смяна на състава и натоварването по продукт се забелязва значително завишение на отложенията по нагревните повърхности и горивните уст-ройства.

6. Изправността на лостове за управление (шибри за регулиране на разреждането, регистри за основен и вторичен въздух по горелките) на дадена пещ и КИП-оборудването са от първостепенна важност при режимна настройка и оптимизиране работата на обследваното съоръжение.

7. Най-висока икономия на гориво се осъществява при пещ П-2 (хоризонтална многокамерна пещ), поради факта, че при нея е възможно значително по фино регулиране на много по голям брой горелки.

8. Занижените стойности на вредни емисии след регулиране (в по-голяма степен на SO_x) намаляват разходите за ремонт и поддръжка на пещите, увеличават надеждността им и подобряват екологичните параметри на околната среда.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Минков Д., П. Петков, Д. Вълчев. *Нефт – състав, свойства и химизъм на проце-*

- сите за преработването му*, “ЕКСЕЛ-М”, С., 2000.
2. Кулагин Л. В., С. С. Охотников. *Сжигание тяжелых жидких топлив*, “Недра”, М., 1967.
 3. Померанцев В. В., К. М. Арефьев, Д. Б. Ахмедов, М. Н. Конович, Ю. Н. Корчуков, Ю. А. Рундмгин. *Основы практической теории горения*, “Энергоатомиздат”, Л., 1986.
 4. Внуков А. К., *Теплохимические процессы в газовом тракте паровых котлов*, “Энергоиздат”, М., 1981.
 5. Тодориев Н. Х., И. А. Чорбаджийски, *Енергийни парогенератори*, “Техника”, С., 1983.
 6. Тасева В., Е. Николова, Л. Димитрова, В. Пантелеева, *Съвременни постижения при експлоатацията на горивните инсталации в нефтопреработващата и нефтохимическата промишленост и пътища за повишаване на ефективността им, Част II- Парогенератори, Обзор ИНН-СК “Нефтохим”*, Б., 1983.

Представена за печат на 26.05.2009 г.

СЪВРЕМЕННИ ТЕНДЕНЦИИ ПРИ ЕКОЛОГИЧНОТО ИЗГАРЯНЕ НА ГОРИВАТА

Йорданка Ташева, Петко Петков

CONTEMPORARY TRENDS IN THE ECOLOGICAL BURNING OF FUELS

Yordanka Tasheva, Petko Petkov
E-mail: jtasheva_2006@abv.bg

ABSTRACT

Pollution intensities measure total emissions per dollar of output for the production sectors of the economy. This paper presents the contemporary trends in the ecological burning of diesel fuels and heavy diesel fractions. It is shown that after the treatment of fuels to obtain ecological fuels, the burning of such fuels is more environmentally-friendly.

Key words: diesel fuel, gasoline, heavy diesel fraction

ВЪВЕДЕНИЕ

При преработката на нефта освен горива и смазочни материали се получават и много други продукти. С развитието на човечеството все повече се увеличават нуждите от петролни продукти. Нефтът е един от първостепенните енергийни източници, което се дължи на голямата му топлина на изгаряне. Топлината която се отделя при горенето му е два пъти повече от тази на въглищата.

За да се задоволят нуждите не може да се разчита на увеличаване на добива и преработката. Трябва да се усъвършенстват старите процеси и да се въведат нови. Налага се разработване и внедряване на нови технологии, изискващи съответното оборудване. Работи се от ниски температури – 40 градуса, до много високи – 1000 градуса. Налягането също е в големи граници – от дълбок вакуум до много високи стойности [1].

От друга страна, емисиите на вредни вещества в атмосферния въздух на национално ниво от автомобилния транспорт нарастват през 2008 г. в сравнение с 2007 г., като емисиите на азотен диоксиди и въглероден оксид са определящи за националното ниво. Причи-

ната е най-вече в повишеното общо потребление на бензин от 567 038 т до 610 983 т, както и повишената употреба на газ „пропан-бутан” с 27 000 т.

Като цяло през 2008 г. е регистриран спад в потреблението на бензини, но от друга страна е налице нарастване на употребата на дизелови горива в пътният транспорт. Това е довело до увеличение на емисиите на серен диоксид и азотни оксиди.

Положителна е тенденцията на намаление само за емисиите на олово от автомобилния транспорт, които спадат от 99,5 т през 2003 г. на 13,9 т. през 2005 г., в резултат от изпълнението на Националната програма за постепенно преустановяване на производството и употребата на оловни бензини в Р.България след 2003 г.

Голяма част от автомобилния поток преминава през населените места, поради което той се явява основен фактор, определящ замърсеността на въздуха в големите населени места.

Доказано е, че вредните емисии от автомобилите са основен замърсител на въздуха и най-голямо предизвикателство за качеството му, заради концентрирането на над 50% от

населението на земята в градовете. Синтетичните горива се посочват като такива, които могат да доведат до по-добро качество на въздуха в големите градове като Шанхай и имат значително по-ниски емисии при използването им в обществения транспорт [2,3].

От 2004 г. у нас е въведен стандарт за дизелово гориво, изискващи съдържание на сяра в него да е под 0,05%, а на ареновите въглеводороди под 10%. За европейските страни тези нови норми са въведени със стандарт EN-590. Постепенно на основа хармонизирането на стандартизационните документи и приемането на страната ни в ЕС в РБългария в момента изискването за съдържание на сяра в дизеловите горива е 10 ppm. За да се постигнат тези ултра ниски нива на серните компоненти се развиват и нови технологии за получаване и почистване на дизеловото гориво. Направени са изследвания, които показват, че снижаването на сяра в дизеловото гориво практически не влияе върху мощността и икономическите показатели на двигателите. В същото време значително се снижават съдържанието на серни оксиди в отработените газове и емисиите на твърди частици в тях [4].

Широкия кръг свойства на серните и аренови въглеводороди, присъстващи в нефта имат особено важно значение за производството на стокови горива [5].

Според Болшаков серните съединения практически не оказват влияние върху изпаряемостта, възпламенението и свойството горимост на нефтепродуктите. [6]

Серните и ареновите въглеводороди, намиращи се в среднодестилатните фракции на нефта имат по-голяма токсичност, от останалите въглеводороди, затова и горивата са по-токсични.

Серните съединения оказват голямо влияние върху стабилността, корозионността и противоизносните свойства на нефтепродуктите [6].

Доказано е, че най-силно влияние върху стабилността на нефтените горива оказват дисулфидите и меркаптаните. Те влошават стабилността на горивата, като инициират процеси на смолообразуване [2].

Известно е, че при обикновена температура сяроорганичните съединения, съдържащи се в нефтените горива не предизвикват корозия на металите. Сулфидите, дисулфидите, тиофени и тиофани или т.нар неактивни серни съединения практически не притежават корозионна агресивност. Вредното им влия-

ние се проявява след изгарянето на дизеловите горива, при което се образуват съответните серни оксиди. Тези продукти при наличие на влага интензифицират износването на двигателите с вътрешно горене, особено при пониски температури, когато е възможна кондензация на водните пари, получени от изгарянето на въглеводородите [7].

Според Чертков и сътрудници [8] ако серните съединения са в оптимални граници те проявяват защитни функции, благодарение на полярно-активните си групи, като образуват защитен филм върху металните повърхности и ги предпазват от електрохимична корозия в присъствие на влага. Техни изследвания показват, че при хидроочистване на нефтените горива корозионната им агресивност намалява, но корозията в присъствие на влага се повишава. Следователно защитните им свойства намаляват.

Някои сяроорганични съединения предизвикват значителна корозия върху оборудването, като по този начин повишават експлоатационните разходи при добиването и преработването на различни сернисти видове нефт [9].

Съществуват редица литературни съобщения, свързани с корозионните явления и свързаното с тях износване на двигателите [10].

Според Колеман и сътрудници най-агресивни агенти, предизвикващи корозия, представляват елементната сяра, сероводорода и меркаптаните. Обаче и останалите класове нефтени серни съединения проявяват корозионна активност при преработването на нефта и използването на нефтепродуктите в условията на повишени температури, вследствие термодеструкцията на серни компоненти, като сяра, сероводород и нисши меркаптани [11].

От другите неблагоприятни свойства на серните съединения, можем да посочим отравянето на катализаторите, използвани в процесите на каталитичен крекинг и риформинг и значителното понижаване на качеството на нефтепродуктите, което се изразява в повишаване на смолообразуването и намаляване на стабилността на горивата и маслата при съхранение [7].

Отделянето на серните и ареновите съединения представлява една от най-важните задачи на редица технологични процеси. Обаче при това нефтепродуктите се лишават от някои полезни качества, което изисква добавянето на специални добавки.

Освен отрицателно влияние известно е, че серните и ареновите въглеводороди имат и полезно действие върху експлоатационните свойства на горивата и маслата. Затова могат да се посочат различни примери. Например в присъствие на неаренови серни съединения забележимо се повишава цетановото число на дизеловите горива [9].

Отделни групи серни съединения се явяват компоненти на многобройни синтетични добавки към горивата и маслата, в това число антиокислителни, антикорозионни, противозносни и противозадирни, миещи, флотационни и емулгиращи [12].

Голямо внимание привличат някои специфични свойства на серните съединения, които имат особено значение за практическото приложение на тези съединения. Отделни групи серни съединения се явяват компоненти на много синтетични добавки към горивата и маслата, в това число антиокислителни, антикорозионни, противозносни и противозадирни, миещи, емулгиращи, както и като компоненти на добавки повишаващи термостабилността, повишаващи свойствата на маслата, адхезията на битумите [10].

Доказано е, че проявяването на едни или други свойства се определя от природата на серните съединения. Например Томас и сътрудници съобщават, че като добавки с добри антикорозионни свойства могат да служат дисулфидите и ксантогенатите [12]. Други автори са установили, че алкил- и арилмеркаптаните притежават противозносни свойства [13].

В различни съобщения е показано е, че забележителна антиокислителна активност притежават меркаптаните, диалкил- и алкилциклоалкилсулфидите с дълги алифатни вериги, а също така и получаваните от тях сулфооксиди.

Освен това широко известно е, че благодарение на синергетичните явления наситените серни съединения значително повишават ефективността на действието на другите инхибитори на верижно-радикаловите реакции, например от фенолен и аминен тип [8].

В заключение трябва да се отбележи, че очистването на серните и аренови въглеводороди трябва да се извършва в оптимални граници, тъй като ако те се отделят напълно от среднодестилатните фракции, това би намалило смазващите свойства на горивата, както и би се отразило върху калоричният им ефект.

ЕКСПЕРИМЕНТ

В таблица 1 е представена физико-химичната характеристика на използваната от нас суровина – дизелова фракция, производство на „Българска Петролна Рафинерия“ ЕООД – гр. София.

Таблица 1. Физикохимична характеристика и химичен състав на среднодестилатна фракция

№	Показатели	Метод на изпитване	Стойност
1	Плътност при 15 °C, kg/m ³	БДС EN ISO 3675	843,3
2	Съдържание на сяра, % (m/m)	БДС EN ISO 8754	0,12
3	Съдържание на арени, % (m/m)	БДС EN 12916	16,69
4	Съдържание на полиарени, % (m/m)	БДС EN 12916	3,81
5	Кин вискозитет при 40 °C, mm ² /s	БДС EN ISO 3104	3,32
6	Дестилационни характеристики	БДС ISO 3405	
	10,0 %, °C		230,0
	75,0 %, °C		314,0
	95,0 %, °C		384,0

Както се вижда от таблицата, произвежданата суровина не отговаря на изискванията на РБългария и ЕС по отношение съдържанието на сяра и полициклични арени, което налага търсенето на нови начини и методи за почистване на суровината от нежеланите компоненти от една страна и от друга намаляването на серните оксиди, получавани при изгарянето на дизелови фракции от този вид.

Един напълно съвременен метод за изгаряне и използване на този вид гориво е екстракцията му с полярни разтворители. На основа предишни изследвания бяха подбрани разтворителите ДЕГ, фурфурал и N-метилпирилодон. Методиката на екстракция е описана подробно в [11, 14]. В таблица 2, 3 и 4 са представени резултатите от намалението на съдържанието на серни съединения и арени след обработване с по-горепосочените разтворители.

Друг перспективен и прилаган в промишлеността метод за получаване на екологично чисто гориво е намаляването на серните съединения и арениите чрез окисление на изходната суровина. На база на литературни данни и патентна литература ние взаимствахме тази идея и експериментирахме с определени окислителни смеси и катализатор кобалтов ацетат. Резултатите от очистването на използваната от нас суровина чрез окислителния метод са представени в таблица 5 и 6.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Таблица 2. Резултати от изменението на съдържанието на сяра и арени в рафината с разтворител N-метилпирилодон
температура – 50 °C

№	Време на контакт, h	Съдържание на сяра, ppm	Съдържание на арени, %(m/m)
с-на:р-л		1:1	
1	1,5	740	16,0
2	3,0	710	15,45
3	4,5	685	15,35
4	6,0	640	15,12
с-на:р-л		1:2	
1	1,5	658	13,25
2	3,0	554	12,52
3	4,5	410	11,0
4	6,0	350	10,5

Таблица 3. Резултати от изменението на съдържанието на сяра и арени в рафината с разтворител ДЕГ
температура – 50 °C

№	Време на контакт, h	Съдържание на сяра, ppm	Съдържание на арени, %(m/m)
с-на:р-л		1:1	
1	1,5	955	16,2
2	3,0	912	15,8
3	4,5	884	15,1
4	6,0	852	15,0
с-на:р-л		1:2	
1	1,5	785	14,5
2	3,0	678	13,3
3	4,5	665	12,9
4	6,0	569	11,5

Таблица 4. Резултати от изменението на съдържанието на сяра и арени в рафината с разтворител фурфурал

температура – 50 °C

№	Време на контакт, h	Съдържание на сяра, ppm	Съдържание на арени, %(m/m)
с-на:р-л		1:1	
1	1,5	659	15,2
2	3,0	551	13,5
3	4,5	452	12,1
4	6,0	385	11,9
с-на:р-л		1:2	
1	1,5	402	14,3
2	3,0	365	12,4
3	4,5	305	11,3
4	6,0	258	10,1

Измерени бяха и добивите на получените рафинати, които варираха в рамките от 97,5 до 99,0 ml. Най-ниски бяха измерени добиви при рафинатите получени след обработване с разтворител ДЕГ – около 90 %. Този ефект се дължи вероятно на по-голямата разтваряща способност на селективния разтворител спрямо циклановите и циклано – алкановите въглеводороди в дизеловата фракция.

Както се вижда от таблиците всички избрани от нас полярни разтворители имат селективна способност към нежеланите компоненти в използваната от нас суровина. Трябва да се отбележи, че най-добра селективност показва при изследванията ни фурфурала, обаче поради високата себестойност на получавания рафинат, за полупромишлени експерименти и промишлено приложение на този метод е по-добре да се приложи N-метилпирилодона. Най-ниска селективност при проведените от нас изследвания по отношение на очистването на използваната от нас дизелова фракция от серни съединения и арени въглеводороди показва ДЕГ.

Направените предварителни изследвания с моделни системи и получените резултати ни дадоха основание да приложим процеса на окислителна десулфуризация и върху средно-дестилатната фракция. В табл. 5 са представени резултати от изменението на съдържанието на арени въглеводороди измерени в рафинатите след окислително обработване с окислител водороден пероксид в среда на мравчена киселина и оцетна киселина и катализатор, при съотношение суровина: окислителна смес = 1:2, време на контакт – 4,5 часа и

различни температури.. За да се докаже, че мравчената и оцетни киселини не извличат аренови въглеводороди бяха проведени празни проби при същите условия без добавянето на окислител – водороден пероксид. Получените резултати за съдържанието на аренови въглеводороди са аналогични с тези на изходната суровина.

Таблица 5. Съдържание на аренови въглеводороди в дизеловата фракция след окислително почистване

Окислителна смес	Съдържание на аренови въглеводороди, % (v/v)	Добив на пречистено ДГ, % (v/v)
H₂O₂:		
CH₃COOH		
1:1	6,2	98
1:2	5,6	98
1:3	4,9	98
1:4	4,8	97
4:1	2,3	97
H₂O₂:		
HCOOH		
1:1	16,4	90
1:2	13,8	85
1:3	12,3	88
1:4	10,3	88

ИЗВОДИ

От представените данни в таблиците се вижда, че след почистването на среднодестилатната дизелова фракция, производство на „Българска петролна рафинерия“ ЕООД – гр. София е възможно получаването на гориво, отговарящо на българските и международните стандарти за екологично чисто гориво.

Установи се, че при прилагането на горепосочените перспективни и съвременни методи е възможно постигането на технология,

с която би могло да се намалят драстично от една страна нежеланите компоненти в горивата, а от друга да се намалят емисиите на серни оксиди и твърди частици във въздуха при изгарянето на последните.

ЛИТЕРАТУРА

1. Директива 2003/17/ЕО на Европейския Парламент и Съвета, 2003.
2. Bosman A., *Chem. Comm.*, **33**, 1 (2001) 2494.
3. Гайле А. А., Г. Д. Залищевский, Л. В. Семенов и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, **1**, (2004) 23.
4. Каминский Э. Ф., Л. Н. Осипов, В. А. Хавкин и др., *Нефтегазовые технологии*, **1**, (2001) 36.
5. Аморелли А., И. Д. Амос, С. П. Хэлсиг и др., *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, **1**, (1993) 83.
6. Рудяк К. Б., Б. Л. Лебедев, С. А. Логинов, *Международ. Форум "Топливо-енергетический комплекс России: региональные аспекты"*, Сб. материалов (2003) 200.
7. Залищевский Г. Д., *Мир нефтепродуктов*, **4**, (2002) 28.
8. Мау Х., *Chem. Eng.*, **109**, 5 (2002) 21.
9. Гайле А. А., Г. Д. Залищевский, *Нефтепереработка и нефтехимия*, **2**, (2004) 21.
10. Гайле А. А., В. Е. Сомов, *Нефтепереработка и нефтехимия*, **10**, (2004) 23.
11. Petkov.P, J.Tasheva, St.Petkova, *Oxid. Comm.*, **1** (2009), 146.
12. Вълчев, Г., Д. Танева, В. Рашева, С. Ташева, *Научна конференция "Механика на машините", ТУ-Варна*, (2009) .
13. Petkov.P, J.Tasheva, St.Petkova, *Oxid. Comm.*, **1** (2009), 156.

Представена за печат на 10.10.2009 г.

МЕТОД ЗА НАМАЛЯВАНЕ НА СЕРНИТЕ И АЗОТНИТЕ ОКСИДИ И ПОЛУЧАВАНЕ НА ЕКОЛОГИЧНО ГОРИВО

Йорданка Ташева, Петко Петков

METHOD FOR DECREASING OF SULFUR AND NITROGEN OXIDES AND OBTAINING ECOLOGICAL FUEL

Yordanka Tasheva, Petko Petkov
E-mail: jtasheva_2006@abv.bg

ABSTRACT

The following method for the removal of sulfur and nitrogen containing compounds from petroleum distillates has been used. Sulfur- and nitrogen-containing compounds are oxidized using a selective oxidant to create compounds that can be preferentially extracted from the petroleum distillate due to their increased relative polarity. Oxidation is accomplished by contacting an oxidant with a distillate under optimum conditions for that distillate and continuing the reaction until oxidized sulfur- and nitrogen-containing compounds are confirmed.

Key words: diesel fuel, gasoline, heavy diesel fraction

ВЪВЕДЕНИЕ

Присъствието на серни и други хетеросъединения, както и на аренови въглеводороди и смоли в дизеловите горива е нежелателно, поради което във всички страни в света се предприемат законодателни и други мероприятия за ограничаване съдържанието на сяра, арени и смолисти продукти в тях. В РБългария са утвърдени норми за качествата на дизеловите моторни горива, газьолите за промишлени и комунални цели, леките корабни горива, корабните дестилати и котелните горива, съответстващи на тези в Европейския съюз [1].

През 2003 година Европейският парламент прие директива 2003/17/ЕС, която поставя ограничение върху съдържанието на сяра в дизеловите горива от 10 ppm, влизащо в сила от 01.01.2009 година [2].

В Р България съгласно ПМС 223/23.09.2008 изискванията за съдържание на сяра в дизеловите горива от 01.01.2009 година е 10 ppm, а за газьол за промишлени и комунални цели – 0,2%, като от 2010 година изискването за този показател е под 0,1% .

Директивите на ЕС ограничаващи производството на горива с максимално съдържание на сяра от 10 mg/kg налагат на производителите на автомобили да постигнат значителен, допълнителен прогрес в посока подоб-

ряване на конструкцията на двигателите в превозните средства. Потенциалният принос на горива с максимално съдържание на арени под 11% е в посока постигане целта на Европейската Общността от 120 g/kg за средна емисия на CO₂ [3,4].

За да се защити човешкото здраве и околната среда страните – членки на ЕС трябва да наложат съгласно Директива 2003/17/ЕО, изискването горивата да бъдат търгувани само, ако те са в съгласие с по-строги европейски спецификации за защита на околната среда[5].

През 2008 година встъпиха изискванията за Евро-5, където се ограничи съдържанието на сяра в горивото до 10 ppm, съдържанието на полициклични аренови въглеводороди се ограничава до 2 % мас. Строги изисквания има по отношение на температурата на кипене на 95 % от дестилацията на горивото – не повече от 340-350 °С и стойността на цетановото число ще бъде в границите на 54-58 единици [6].

Доказано е, че капиталовложенията при строителството на екстракционна инсталация са 3 – 4,5 пъти по-ниски, а себестойността на произведеното дизелово гориво с 3-6 % пониска в сравнение с хидрогенизационната технология на фирма UOP [7].

Получената екстрактна фаза при процеса на екстрахиране на хидроочистени керосино-

ви фракции може да се използва като аренов разтворител с чистота 99,5 % [8].

Количеството на сяроорганични съединения, получени при очистиането на нефтопродуктите е около 10 хиляди тона годишно. Сърните съединения могат да бъдат суровина за химичната индустрия. Например дисулфидите получени в резултат на рафинирането на горивата могат да се използват за сулфуриране на катализатори. Възможно е и използването на дисулфидите като ефективни серни разтворители, благодарение на техните специфични свойства по отношение на тяхната селективност на извличане на редки метали [9].

На основата на меркаптаните, получени от демеркаптанизацията на въглеродородите, и дисулфидите би могъл да бъде създаден важен дял от химията на серните съединения. На базата на последните биха могли да се получат сулфохлориди и сулфокиселини, които намират широко приложение като сулфориращи агенти при реакции с амини, като киселинни катализатори при алкилиране, естерификация, полимеризация или реакции на присъединяване [10].

За повишаване ефективността на процеса на екстрахиране на серните съединения, сяроорганичните съединения се окисляват до сулфони за повишаване полярността на молекулите и разтворимостта им в полярните разтворители. Това направление е получило названието „окислителна десулфуризация” или „конверсионно-екстракционна десулфуризация”. През 1996 г. компанията Petro Star Inc. е предложила процес, при който дизеловото гориво се смесва с пероксиоцетна киселина и окислението на серните съединения се провежда при температура 100 °C и атмосферно налягане. В лабораторни условия съдържанието на сяра се понижава от 4 200 ppm до 10 ppm, при което освен отстраняване на серните съединения се повишава цетановото число и се понижава съдържанието на аренови въглеродороди [11].

Създадена е технология Uni Pure, при която серните съединения се окисляват до сулфони от нефтопродуктите в присъствие на катализатор (не се съобщава състава), разтворен във вода при практически атмосферно налягане и температура 120 °C. Тази технология позволява за времетраене 5 минути да се понижи съдържанието на сяра от 270 до 2 ppm [12].

Скоростта на окисление на серните съединения може да бъде увеличена чрез въздействие с ултра звук или фотохимично. Компанията Sulph Co е разработила процес на окисление на серните съединения в емулсия „вода - гориво” с водороден пероксид. Процеса протича в присъствие на катализатор при температура 70-80 °C и атмосферно налягане в реактор с ултразвук. За 1 минута в дизеловото гориво съдържанието на сяра може да се намали до 10 ppm, при това този процес е икономически изгоден, според оценка на експертите той е два пъти по-евтин от хидроочистването. За първи път тази технология е приложена в Италия и произвежда по 350 бара/ден десулфурирано дизелово гориво [13].

Решаване проблема с очистиането на въглеродородните суровини от серни съединения е възможно с помощта на йонни течности. Експериментално е установено, че emim BF₄, bmim BF₄ и bmimPF₆ (където emim -1-етил-3-метилимидазолий, bmim – 1-бутил-3-метилимидазолий) са ефективни при екстракция на серните съединения от моторните горива [14].

Патентован е процес на екстракция на серните съединения от нефтопродукти с йонни течности. Контактването на суровината за очистиане с предложената йонна течност може да бъде от 1 минута до 1 час, при температура до 200 °C и атмосферно налягане [15].

Използването на процесите на екстракция с йонни течности е затруднено поради трудности при намирането на подходящ разтворител, тъй като сяроорганичните съединения имат подобни физични свойства, като въглеродната смес в която се намират. Затова е необходимо за повишаване на полярността им те да се окисляват до сулфони или сулфооксиди и след това да се екстрахират с полярнен разтворител [16].

Всичко това ни даде основание да приложим метода на екстракция за очистиане от серни и азотни съединения с цел получаване на приемливо и същевременно екологично чисто гориво, отговарящо както на Европейските норми, така и на Българския Държавен стандарт.

ЕКСПЕРИМЕНТ

В таблица 1 е представена физико-химичната характеристика на използваната от нас суровина – дизелова фракция, производс-

тво на „Българска Петролна Рафинерия“ ЕООД – гр. София.

Таблица 1. Физикохимична характеристика и химичен състав на среднодестилатна фракция

№	Показатели	Метод на изпитване	Стойност
1	Плътност при 15 °С, kg/m ³	БДС EN ISO 3675	843,3
2	Съдържание на сярата, % (m/m)	БДС EN ISO 8754	0,12
3	Съдържание на арени, % (m/m)	БДС EN 12916	16,69
4	Съдържание на полиарени, % (m/m)	БДС EN 12916	3,81
5	Кин вискозитет при 40 °С, mm ² /s	БДС EN ISO 3104	3,32
6	Дестилационни характеристики	БДС ISO 3405	
	10,0 %, °С		230,0
	75,0 %, °С		314,0
	95,0 %, °С		384,0

Както се вижда от таблицата, произвежданата суровина не отговаря на изискванията на РБългария и ЕС по отношение съдържанието на сярата и полициклични арени, което налага търсенето на нови начини и методи за почистване на суровината от нежеланите компоненти от една страна и от друга намаляването на серните оксиди, получавани при изгарянето на дизелови фракции от този вид.

Определен беше и елементния състав на изходната суровина с цел установяване количеството на азот в последната. Елементния състав на използваната от нас дизелова фракция е представен в таблица 2.

Таблица 2. Елементен състав на използваната от нас суровина преди почистване

Продукт/елементи	% N	% С	% Н
Среднод-на фр-я	0,42	71,41	10,75

След определяне на елементния състав представен в табл. 2, ние решихме да приложим метода на екстракция за намаляне, освен на серните и аренови съединения, а и на азотните съединения, които както е известно имат инхибиращо влияние върху катализаторните системи, а получените при изгарянето на го-

ривото оксиди замърсяват силно околната среда.

На основа предишни изследвания бяха подбрани разтворителите ацетонитрил, метилцелозолв и ДМФА. Методиката на екстракция е описана подробно в [17, 18].

В таблица 3, 4 и 5 са представени резултатите от намалението на съдържанието на серни съединения и арени след обработване с погорепосочените разтворители.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Таблица 3. Резултати от изменението на съдържанието на сярата и арени в рафината с разтворител ацетонитрил

температура – 50 °С

№	Време на контакт, h	Съдържание на сярата, ppm	Съдържание на арени, % (m/m)
с-на:р-л		1:1	
1	1,5	748	16,3
2	3,0	722	15,7
3	4,5	635	15,3
4	6,0	610	14,1
с-на:р-л		1:2	
1	1,5	643	12,2
2	3,0	523	11,5
3	4,5	403	10,7
4	6,0	310	9,8

Таблица 4. Резултати от изменението на съдържанието на сярата и арени в рафината с разтворител метилцелозолв

температура – 30 °С

№	Време на контакт, h	Съдържание на сярата, ppm	Съдържание на арени, % (m/m)
с-на:р-л		1:1	
1	1,5	645	15,2
2	3,0	612	13,8
3	4,5	554	13,1
4	6,0	452	12,0
с-на:р-л		1:2	
1	1,5	565	13,5
2	3,0	458	12,3
3	4,5	345	11,7
4	6,0	239	9,4

Таблица 5. Резултати от изменението на съдържанието на сяра и асени в рафината с разтворител ДМФА

температура – 50 °С

№	Време на контакт, h	Съдържание на сяра, ppm	Съдържание на асени, % (m/m)
	с-на:р-л	1:1	
1	1,5	650	15,2
2	3,0	524	13,5
3	4,5	421	12,1
4	6,0	325	11,9
	с-на:р-л	1:2	
1	1,5	387	14,3
2	3,0	343	12,4
3	4,5	267	11,3
4	6,0	232	10,1

Измерени бяха и добивите на получените рафинати, които варираха в рамките от 98,5 до 99,0 ml. Най-ниски бяха измерени добиви при рафинатите получени след обработване с разтворител метилцелозолв – около 60 %. Този ефект се дължи вероятно на по-голямата разтваряща способност на селективния разтворител спрямо циклановите и циклано – алкановите въглеводороди в дизеловата фракция, тъй като както е известно метилцелозолва се използва като антиоблединителна добавка в реактивните горива.

Както се вижда от таблиците всички избрани от нас полярни разтворители имат висока селективна способност към нежеланите компоненти в използваната от нас суровина. Трябва да се отбележи, че най-добра селективност показва при изследванията метилцелозолва, обаче поради ниските добиви на получавания рафинат, за полупромишлени експерименти и промишлено приложение на този метод е по-добре да се приложи ДМФА. Най-ниска селективност при проведените от нас изследвания по отношение на почистването на използваната от нас дизелова фракция от серни съединения и аренови въглеводороди показва ацетонитрила.

За установяване селективната способност на използваните от нас полярни разтворители към азотните съединения в използваната от нас среднодестилатна фракция на получените рафинати беше определен техният елементен състав. Получените резултати са представени в таблици 6,7 и 8.

Таблица 6. Елементен състав на получените рафинати след обработване с ацетонитрил

Продукт/елементи	% N	% C	% H
с-на: р-л		1:1	
Рафинат 1	0,35	71,43	10,76
Рафинат 2	0,33	71,45	10,77
Рафинат 3	0,28	72,05	10,78
Рафинат 4	0,26	72,01	10,80
с-на: р-л		1:2	
Рафинат 1	0,24	72,15	11,01
Рафинат 2	0,22	72,35	11,05
Рафинат 3	0,21	72,45	11,10
Рафинат 4	0,18	72,65	11,13

Таблица 7. Елементен състав на получените рафинати след обработване с метилцелозолв

Продукт/елементи	% N	% C	% H
с-на: р-л		1:1	
Рафинат 1	0,21	73,42	10,76
Рафинат 2	0,18	73,62	10,77
Рафинат 3	0,12	74,06	10,78
Рафинат 4	0,09	75,08	10,80
с-на: р-л		1:2	
Рафинат 1	0,10	73,15	11,21
Рафинат 2	0,09	74,30	11,45
Рафинат 3	0,08	75,40	11,51
Рафинат 4	0,08	75,65	11,62

Таблица 8. Елементен състав на получените рафинати след обработване с ДМФА

Продукт/елементи	% N	% C	% H
с-на: р-л		1:1	
Рафинат 1	0,34	72,66	10,75
Рафинат 2	0,32	72,96	10,79
Рафинат 3	0,26	73,15	10,81
Рафинат 4	0,24	73,25	10,83
с-на: р-л		1:2	
Рафинат 1	0,23	72,58	11,22
Рафинат 2	0,21	72,75	11,36
Рафинат 3	0,17	73,45	11,42
Рафинат 4	0,14	73,95	11,64

ИЗВОДИ

От представените данни в таблиците се вижда, че след почистването на среднодестилатната дизелова фракция, производство на „Българска петролна рафинерия“ ЕООД – гр. София е възможно получаването на гориво, отговарящо на българските и международните стандарти за среднодестилатно гориво.

Установи се, че при прилагането на метода на екстракция с цел очистиране на среднодестилатната фракция от серни и аренови съединения се, последната се очистива и от азотните съединения, което води до получаването не само на гориво, отговарящо на Европейските и българските норми по отношение на изискванията за съдържание на сяра и полициклически арени, но при използването на този нов метод за РБългария се намалява и то чувствително количеството на азота /вж. Табл.6,7 и 8/, следователно получава се напълно приемливо екологично гориво.

ЛИТЕРАТУРА

1. Директива 2003/17/ЕО на Европейския Парламент и Съвета, 2003.
2. Vosman A., *Chem. Comm.*, **33**, 1 (2001) 2494.
3. Гайле А. А., Г. Д. Залищевский, Л. В. Семенов и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, **1**, (2004) 23.
4. Каминский Э. Ф., Л. Н. Осипов, В. А. Хавкин и др., *Нефтегазовые технологии*, **1**, (2001) 36.
5. Аморелли А., И. Д. Амос, С. П. Хэлсиг и др., *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, **1**, (1993) 83.
6. Рудяк К. Б., Б. .Л. Лебедев, С. А. Логинов, *Международ. Форум "Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты"*, Сб. материалов (2003) 200.
7. Залищевский Г. Д., *Мир нефтепродуктов*, **4**, (2002) 28.
8. May X., *Chem. Eng.*, **109**, 5 (2002) 21.
9. Гайле А. А., Г. Д. Залищевский, *Нефтепереработка и нефтехимия*, **2**, (2004) 21.
10. Гайле А. А., В. Е. Сомов, *Нефтепереработка и нефтехимия*, **10**, (2004) 23.
11. Petkov.P, J.Tasheva, St.Petkova, *Oxid. Comm.*, **1** (2009), 146.
12. Вълчев, Г., Д. Танева, В. Рашева, С. Ташева, *Научна конференция "Механика на машините"*, ТУ-Варна, (2009) .
13. Petkov.P, J.Tasheva, St.Petkova, *Oxid. Comm.*, **1** (2009), 156.
14. Mayo S., E. Brewoord, F. Platenga, *Hydrocarbon Processing*, **2**, 2001, p.84.
15. Platenga F. L., R. Cerfontain, Akzo Nobel Catalysts Symposium, 2001.
16. Brewoord E., L.A. Gerritsen, F. L. Platenga, Akzo Nobel Catalysts ERTC, Rome, 2000.

Представена за печат на 10.10.2009 г.

**ОСИГУРЯВАНЕ НА ЗДРАВΟΣЛОВНИ И БЕЗОПАСНИ УСЛОВИЯ НА ТРУД ПРИ
СТРОИТЕЛНО-МОНТАЖНИ РАБОТИ В НЕФТОПРЕРАБОТВАТЕЛНИ ЗАВОДИ.
ЧАСТ 1. ОБЩИ ПРИНЦИПИ И ЗАДЪЛЖЕНИЯ ЗА БЕЗОПАСНОСТ**

Александър Димитров, Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Петко Петков

**PROVIDING HEALTHY AND SAFE WORKING CONDITIONS IN CONSTRUCTION AND
INSTALLATION WORK IN THE PETROLEUM REFINERY.
PART 1. GENERAL PRINCIPLES AND RESPONSIBILITIES FOR SAFETY**

Aleksandar Dimitrov, Dobromir Yordanov, Zlatocvet Tsonev, Petko Petkov
E-mail: al_dim_2000@abv.bg

ABSTRACT

In an oil refinery, healthy and safe working conditions are provided with the design, construction, reconstruction, modernization, putting equipment in operation and its maintenance, repair and decommissioning.

The obligations to ensure healthy and safe working conditions are the responsibility of all participants in these processes: the employer (contractor), builder (contractor) and other employees.

Key words: *working conditions, construction work, petroleum facility, risk assessment*

1. Общи принципи за безопасност в Нефтопреработвателни заводи (НПЗ).

В Нефтопреработвателни заводи здравословните и безопасните условия на труд (ЗБУТ) се осигуряват с проектиране, изграждане, реконструкция, модернизация, въвеждане на обектите в експлоатация, при поддържане, ремонт и извеждане от действие.

За да се осигурят и гарантират безопасни условия на труд трябва да се предприемат мерки в следните насоки:

- предотвратяване на риск за живота и здравето на работещите;
- борба с риска при източника на възникването му;
- оценка на риска, който не може да бъде предотвратен;
- приспособяване условията на труд към индивида с цел намаляване и премахване на вредното им влияние върху неговото здраве;
- прилагане на “добри практики” и технически нововъведения в технологичните процеси, машини и съоръжения;
- замяна на опасните производства, работно оборудване, инструменти, вещества, суровини и материали с безопасни или с по-малко опасни;

- обозначаване на съществуващите опасности и източниците на вредни за здравето и безопасността фактори.

- използване на колективните средства за защита с предимство пред личните предпазни средства;

- прилагане на единна обща политика за превантивност, обхващаща технологията, работните места, организацията на работа, условията на труд и социалните взаимоотношения;

- предоставяне на работещите лица на необходимата информация във връзка с осигуряването на здравословни и безопасни условия на труд.

Законовите изисквания определят задължение на всеки, който проектира строителни обекти и дейности, производства, конструкции, технологии и работно оборудване, да съобрази проектите с всички правила и норми за ЗБУТ. За осигуряване висока степен на безопасност държавното законодателство задължава въвеждане в експлоатация на нови, реконструирани или модернизирани обекти да се извършва само след доказано съответствие с изискванията за осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд.

В НПЗ ясен индикатор за състоянието на условията на труд е трудовият травматизъм. Строително-монтажните работи се характеризират с извършване на различни по естество дейности на временни и подвижни работни площадки и постоянно изменящи се обстоятелства, което определя и традиционно високият травматизъм за дейността.

2. Задължения за осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд в Нефтепереработвателни заводи.

Задължения за осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд се възлагат на всички участници в процеса на проектиране, строителство и въвеждане в експлоатация на обекти след извършване на строително-монтажни работи.

2.1. Задължения на работодателя

Работодателите, както и лицата, които за своя сметка работят сами или в съдружие с други, са длъжни да осигурят безопасност и здраве както на работещите, така и на всички останали лица, които по друг повод се намират на работната площадка или в близост до нея.

Работодателите са длъжни:

1. да извършат оценка на риска за здравето и безопасността, която да обхване работните процеси и оборудване, помещенията, работните места, организацията на труда, използването на суровини и материали и други странични фактори;

2. да планират подходящи мерки за предотвратяване на риска в съответствие с направената оценка и да осигурят защита на работещите и на другите лица;

3. да отчитат специфичните опасности за работниците и служителите, които се нуждаят от специална закрила;

4. да осигурят ефективен контрол за извършване на работата без риск за здравето и по безопасен начин;

5. да създадат необходимата организация за осъществяване на наблюдение и контрол по изпълнението на планираните мерки;

6. да не допускат до местата, където съществува сериозна или специфична опасност лица, които не са подходящо обучени, инструктирани и екипирани;

7. да предприемат необходимите мерки за координация на действията за осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд,

когато на един обект или работна площадка се извършват работи или дейности от работници и служители и на други работодатели.

Когато един обект, работно помещение или оборудване, работна площадка или работно място се използват от няколко предприятия или организации, работодателите съвместно по писмена договореност осигуряват ЗБУТ, информират се взаимно за рисковете при работа и координират дейностите си за предпазване на работниците и служителите от тези рискове.

Работодателят трябва да предостави на работниците или на техни представители необходимата информация за рисковете за здравето и безопасността им, както и за мерките, които се предприемат за отстраняването, намаляването или контролирането на тези рискове. Съответната информация се предоставя на работниците и от други предприятия, които извършват работа на територията.

С цел предотвратяване на вредните последици в случаи на извънредни обстоятелства работодателят трябва да осигури организация за действия по ликвидиране на опасността, оказване на първа помощ, противопожарна охрана и условия за евакуация на работещите.

При вероятност от възникване на сериозна и непосредствена опасност за здравето и живота работодателят трябва да информира, във възможно най-кратък срок, застрашените работници за действията, които се предприемат във връзка със защитата им, осигурява спиране на работата и евакуацията им и не допуска възобновяване на дейността, докато не се отстрани опасността.

Когато работникът или служителът откаже изпълнението или преустанови изпълнението на извършваната работа поради възникнала сериозна и непосредствена опасност за здравето или живота, работодателят или прекия ръководител е длъжен незабавно да установи основателността на отказа и да предприеме необходимите мерки за отстраняването на опасността.

Работодателят трябва да осигури възможности на работещите в случаи на сериозна и непосредствена опасност за здравето или живота им и когато не могат да се свържат с прекия си ръководител, да предприемат действия в съответствие със своите познания и с наличните технически средства, за да предотвратят последствията от тази опасност.

За съответните работни площадки и обекти работодателят задължително установява,

разследва и регистрира всяка станала трудова злополука.

Работодателят е длъжен да се консултира с работниците или с техни представители и организации, като създава възможност те да участват при обсъждане и приемане на мерки за здраве и безопасност, както и при определяне на лица, извършващи дейности по осигуряването на ЗБУТ, първа помощ, борба с пожари и евакуация на работещите. Работодателят е длъжен да осигури на всеки работещ подходящо обучение по ЗБУТ в съответствие със спецификата на всяко работно място.

Необходимо условие за осигуряване ЗБУТ е ангажираност на работодателя с проблемите на безопасността, което представлява неразделна част от оценката за професионализма на всеки ръководител по отношение способностите му да избягва непланирани събития - аварии и злополуки, носещи материални и морални загуби.

В приоритетите и политиките на работодателите неразделна част следва да е определяне на цели, задачи и приемане на задължения за постигането им, в това число:

➤ поддържане състоянието на работните места, работните процеси и оборудване в съответствие с изискванията на трудовото законодателство в областта на безопасността и водещи световни стандарти, както и надвишаване на тези изисквания на местата с оценени високи рискове за персонала;

➤ осигуряване непрекъснато подобрене условията на труд, намаляване влиянието на вредните фактори и защита от аварии чрез подходи, отчитащи значимостта на проблемите и реалните възможности за преодоляване на трудностите по отношение време и средства за всяка ситуация;

➤ осигуряване систематични подходи по идентификация на рисковете за здравето и безопасността, отстраняване източниците им на възникване или редуцирането им чрез планирани и постижими действия;

➤ осигуряване необходимата квалификация, развитие културата на персонала и привличането му към активно участие по спазване нормите за безопасност на работните места, нетърпимост към нарушителите и изграждане на колективно съзнание по тези аспекти като ефективно средство за контрол над риска;

➤ предявяване строга възискателност към целия персонал по изпълняване задълженията

му в съответствие с действащите правила и норми на промишлената безопасност;

➤ подкрепяне всяка качествена и достижима инициатива или добра практика, преследваща подобряване условията на труд и снижаване на риска.

2.2. Задължение на работниците

В съответствие с квалификацията си и дадените от работодателя инструкции всеки работещ е длъжен да се грижи за здравето и безопасността си, както и за здравето и безопасността и на другите лица, пряко засегнати от неговата дейност.

Работниците са длъжни:

1. да се явяват на работа в състояние, което им позволява да изпълняват възложените задачи и да не употребяват през работно време алкохол и упойващи вещества;

2. да използват правилно машините, апаратите, инструментите, опасните вещества и материали, транспортните средства и другото работно оборудване;

3. да използват правилно и по предназначение личните предпазни средства и специално работно облекло;

4. да използват правилно средствата за колективна защита, да не ги отстраняват и да не ги променят самоволно;

5. да спазват техническите и технологични правила;

6. да спазват правилата за ЗБУТ;

7. да информират незабавно работодателя или съответните длъжностни лица за всяка възникнала обстановка при работа, която може да представлява опасност за тяхното здраве и за всички неизправности в средствата за колективна защита;

8. да съдействат на работодателя при изпълнение на мероприятия за осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд;

9. да поддържат чисто работното място и оборудването, да ползват необходимите индивидуални средства за защита, специално облекло, приспособления, предпазни прегради;

10. да знаят степента на опасност и вредностите на използваните суровини, материали и междинни продукти и особеностите на изпълняваната работа;

11. да знаят и да спазват инструкциите по безопасност на труда, пожарна безопасност, правила за долекарска помощ, да не допускат странични лица на работното място;

12. да следят за действията на колегите си и ремонтния персонал, да посочват допусна-

тите от тях при изпълнение на работата нарушения на правилата за техническа безопасност и да разясняват възможните последствия от тези нарушения;

13. да пазят грижливо имуществото, което им е поверено и с което работят при изпълнение на възложената им работа;

14. да спазват вътрешните правила, приети в предприятието, и да не пречат на другите работници и служители да изпълняват трудовете си задължения;

15. да докладват на своя непосредствен ръководител за проявените неизправности в оборудването, приборите, електрическите устройства, комуникациите и предпазните прегради, за всички случаи на открити повреди на предпазните, блокиращи, сигнализиращи и други защитни и противоаварийни устройства, средства за гасене на пожар и индивидуална защита, за всеки случай на травма, отравяне, изгаряне, получено лично или от други работещи, а също за запалвания или възникване на аварийни ситуации;

16. да бъдат активни при оказване помощ на пострадали, ликвидиране на аварии, пожар или друго произшествие, да знаят правилата за долекарска помощ, разположението и да умеят да използват средствата за гасене на пожар;

17. да знаят и изпълняват задълженията, предвидени в Плана за предотвратяване и ликвидиране на аварии.

Преди началото на работа всеки работещ е длъжен за съответното работно място да провери:

- изправността и работоспособността на оборудване, прибори, средства за защита, блокировки и сигнализиращи устройства;

- изправността на инструменти, предпазни прегради, средствата за гасене на пожар, предпазните приспособления и устройства, целостта на защитното заземяване;

- отсъствието на нарушения и опасност за живота и здравето на работното място.

След завършване на конкретната работа работниците са длъжни да оставят в пожаробезопасно състояние работното си място, а при завършване на огневи работи - да осигурят наблюдение на участъка в съответствие с изискванията и предписанията на органите за пожарна и аварийна безопасност с цел недопускане на вторични запалвания.

Работникът е длъжен да откаже или да преустанови изпълнението на извършваната работа при възникнала сериозна и непосред-

ствена опасност за здравето или живота му, както и на намиращи се на площадката или в близост до нея лица.

Всеки работник, който временно отстрани средство за защита или сигнализация при извършване на профилактика, ремонт, монтаж и други, е длъжен да го възстанови незабавно или да предприеме други защитни мерки със същата ефективност.

2.3. Специфични задължения за осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд при строително-монтажни работи в Нефтепреработвателни заводи

Организацията на работа в НПЗ определя участие в строително-монтажните работи на външни(сервизни) организации, притежаващи необходимите лицензии и разрешителни за ремонтна и сервизна дейност, собствен правоспособен персонал, системи по качество безопасност и здраве. Взаимоотношенията се базират на сключени юридически договори, съвместни мероприятия за осигуряване на ЗБУТ, взаимно информиране и предпазване от съответните рискове, съвместно изготвени регламенти, инструкции и др. документи.

2.3.1. Задължения на Строителя

Съгласно терминологията в „Закон за устройството на територията” „Строител” е физическо или юридическо лице, включващо в състава си физически лица, притежаващи необходимата техническа правоспособност, което по писмен договор с Възложителя изпълнява строеж в съответствие с издадените строителни книжа.

Държавното законодателство определя задължения преди започване работа на площадката и до завършването на строежа строителят да извършва оценка на риска, която да обхваща всички етапи на договореното строителство, избора на работно оборудване и всички параметри на работната среда. На територията на работещо предприятие оценката на риска се извършва съвместно с неговия ръководител. По време на строителството при настъпване на съществени изменения от първоначалните планове, оценката на риска се актуализира.

В задълженията на Строителя се включва осигуряване на:

1. комплексни ЗБУТ при извършване на строително-монтажни работи на всички работещи, включително и подизпълнителите, извършване на дейностите последователно и в

срокове, определени в инвестиционния проект и в “Плана за безопасност и здраве”;

2. изработване и актуализиране на инструкции по безопасност и здраве съобразно конкретните условия на строителната площадка по видове работи, избор на местоположение на работните места при спазване условията за безопасен и удобен достъп до тях и определяне на транспортни пътища, необходими предпазни средства и работно облекло и употребата им в съответствие с оценката на съществуващите професионални рискове за всеки конкретен случай;

3. инструктаж, обучение, повишаване на квалификацията и проверка знанията на работещите;

4. документирание и отчет на извършваните прегледи, изпитания, техническа поддръжка и ремонти на съоръженията и работното оборудване (електрически и повдигателни съоръжения, строителни машини, транспортни средства и др.) и постоянния им контрол с оглед отстраняване на дефекти;

5. необходимите санитарно-битови помещения съобразно санитарно-хигиенните изисквания и изискванията за пожарна и аварийна безопасност, времетраенето на строителството и човешките ресурси;

6. ред и чистота на строителния обект;

7. разделяне и организиране на складовите площи за различни материали, изисквания за работа с различни материали, за съхраняване и отстраняване използвани опасни материали, събиране, съхранение и транспортиране на отпадъци и отломки;

8. взаимодействие с промишлените дейности на територията, на която или в близост до която е строителната площадка;

9. съответни предпазни мерки за защита на работещите от рискове, произтичащи от недостатъчна якост или временна нестабилност на строителната конструкция;

10. вътрешна система за проверка, контрол и оценка състоянието на безопасността и здравето на работещите;

11. длъжностни характеристики за задълженията на отговорните лица (техническите ръководители, бригадирите и др.) и работещите по отстраняване на рисковете в работния процес;

12. допълнителни мерки за защита на работещите на открити работни места при неблагоприятни климатични условия;

13. отговорни лица за прилагане на мерки за оказване на първа помощ, за борба с бедствия, аварии и пожари и за евакуация;

Строителят съгласувано с органите на “Гражданска защита” и “Пожарна безопасност и защита на населението” организират разработване и утвърждаване на:

- план за предотвратяване и ликвидиране на пожари;

- план за предотвратяване и ликвидиране на аварии;

- план за евакуация на работещите и на намиращите се на строителната площадка.

Строителят е длъжен да отстрани от строителната площадка работещи, които с действията или бездействията си застрашават своята и на останалите работещи безопасност.

2.3.2. Задължения на Техническия ръководител

Техническият ръководител е строителен инженер или строителен техник, който ръководи строителните работи.

В задълженията му се включват:

1. изпълнение и контрол за спазването на правилата за безопасност и здраве;

2. участие при изработването на инструкции за безопасност и контрол по тяхното прилагане;

3. спазване изискванията за безопасност към използваните строителни технологии;

4. провеждане инструктаж на ръководените от него работещи;

5. забрана за работа с неизправни машини, съоръжения, инструменти и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следва да се посочи, че за постигане на ефективни резултати по опазване здравето на работещите трябва да се спазват и следните изисквания:

- Периодичен контрол за спазване правилата за безопасност и здраве по време на ремонтни и монтажни дейности да се осъществява и от Възложителя, респективно персонала на нефтопреработвателния завод, който съгласно действащата нормативна уредба не се освобождава от отговорност за допуснати злополуки и аварии, независимо от наличието на назначени координатори по безопасност и здраве и други отговорни лица.

- По време на строителството при настъпване на съществени изменения от първоначално

чалните планове се актуализира оценката на риска.

- Лицата, изготвящи оценката на риска следва да притежават висока техническа квалификация и придобит опит в областта на безопасните условия на труд при ремонтни и строителни дейности в нефтопреработвателни заводи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодекс на труда
2. Закон за здравословни и безопасни условия на труд
3. Закон за устройство на територията
4. Закон за техническите изисквания към продуктите
5. Наредба I-209/2004 г. за правилата и нормите за пожарна и аварийна безопасност на обектите в експлоатация.
6. Наредба №3/2004 г. за устройство на електрически уредби и електропроводни линии
7. Наредба №2/1994 г. за противопожарните строително-технически норми
8. Наредба №7/1999 г. за минималните изисквания за здравословни и безопасни условия на труд на работните места и при използване на работното оборудване;
9. Наредба №5/1999 г. за реда, начина и периодичността на извършване на оценка на риска;
10. Наредба № 6 за защита на работещите от рискове, свързани с експозиция на шум при работа;
11. Наредба №3/1996 г. за инструктажа на работниците и служителите по безопасност, хигиена на труда и противопожарна охрана;
12. Наредба №3/1998 г. за функциите и задачите на длъжностни лица и на специализирани служби в предприятията за организиране изпълнението на дейностите, свързани със защитата и профилактиката на професионалните рискове;
13. Наредба №3/2001 г. за минималните изисквания за безопасност и опазване здравето на работещите при използване на лични предпазни средства на работното място;
14. Наредба №4/1995 г. за знаците и сигналите за безопасност на труда и противопожарна охрана;
15. Наредба № 13 за защита на работещите от рискове, свързани с експозиция на химични агенти при работа;
16. Наредба № 15/1999 г. за условията, реда и изискванията за разработване и въвеждане на физиологични режими на труд и почивка по време на работа;
17. Наредба № 16/1999 г. за физиологични норми и правила за ръчна работа с тежести;
18. Наредба №2/22.03.2004 г. за минималните изисквания за здравословни и безопасни условия на труд при извършване на строителни и монтажни работи;
19. Наредба №9/23.09.2004 г. за осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд при експлоатация и поддръжка на водоснабдителни и канализационни системи;
20. Наредба за съществените изисквания и оценяване съответствието на машини и съоръжения, които работят на открито, по отношение на шума, излъчван от тях във въздуха.
21. Наредба №11/27.12.2004 г. за минимални изисквания за осигуряване на безопасност и здраве на работещите при потенциален риск от експлозивна атмосфера;
22. Наредба за устройството, безопасна експлоатация и технически надзор на газовите съоръжения и инсталациите за втечнени въглеводородни газове (ПМС № 243/10.09.2004 г., ДВ, бр.82/21.09.2004 г.);
23. Правилник за безопасност и здраве при работа с ел. обзавеждането с напрежение до 1000V (ДВ, бр.21 от 11.03.2005 г.);
24. Правилник за безопасност и здраве при работа с ел. уредби на електро- и топлофикационни централи и ел.мрежи, (ДВ, бр.34 от 2004 г. и бр.19 от 2005 г.);
25. Инструкции за проектиране, устройство и безопасна експлоатация на факелни системи в нефтопреработвателни заводи.
26. Инструкция по безопасност на труда при работа на височина в нефтопреработвателни заводи.
27. Инструкции на Възложителя.

Представена за печат на 01.10.2009 г.

**ОСИГУРЯВАНЕ НА ЗДРАВΟΣЛОВНИ И БЕЗОПАСНИ УСЛОВИЯ НА ТРУД ПРИ
СТРОИТЕЛНО-МОНТАЖНИ РАБОТИ В НЕФТОПРЕРАБОТВАТЕЛНИ ЗАВОДИ.
ЧАСТ 2. ПРЕВЕНЦИЯ СРЕЩУ РИСКОВЕТЕ**

Александър Димитров, Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Петко Петков

**PROVIDING HEALTHY AND SAFE WORKING CONDITIONS IN CONSTRUCTION AND
INSTALLATION WORK IN THE PETROLEUM REFINERY.
PART 2. PREVENTION AGAINST RISK**

Aleksandar Dimitrov, Dobromir Yordanov, Zlatocvet Tsonev, Petko Petkov
E-mail: al_dim_2000@abv.bg

ABSTRACT

The following are vital for safe construction work in petroleum refineries: pre-planning activities, risk assessment, elimination of potential risks, planning appropriate organizational, and technical and protective measures to minimize the corresponding residual risks, done by drawing up a Plan for Safety and Health.

Key words: working conditions, construction work, petroleum facility, risk assessment

Осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд (ЗБУТ) при строително-монтажни работи (СМР) в Нефтопреработвателни заводи (НПЗ)

Строително-монтажните работи могат да се характеризират с извършване на различни по естество дейности, постоянно променящи се условия на строителната площадка, използване на ниско квалифицирана работна сила. Линейните строителни обекти или тези, които са свързани с изграждането и ремонта на пътища, газопроводи, тръбопроводи и други подобни се характеризират с мобилни работни места, с промяна на работната площадка дори в рамките на един работен ден. СМР се извършват през цялата година, като особено интензивни са те през пролетта и лятото. Характерно за дейността е и голямото текучество на персонала. Всичко това създава предпоставки за злополуки и води до високи нива на трудовия травматизъм

Официалните данни на НОИ за трудови злополуки показват, че лицата в строителството съставляват 5% от всички осигурени лица в страната, а общият брой на смъртните и инвалидните злополуки съставляват 13 % от общия брой за страната.

❖ Превенция срещу рисковете.

Основните принципи за безопасност при ремонтни и строително-монтажни работи и превенция срещу съответните рискове намират изражение в “Наредба № 2 от 22.03.2004 г. за минималните изисквания за здравословни и безопасни условия на труд при извършване на строителни и монтажни работи”.

Наредбата транспонира в българското законодателство изискванията на Директива 92/57 ЕЕС от 24 юни 1992 год. относно въвеждането на минимални изисквания по безопасност на труда и опазване на здравето на работещите за временни и подвижни работни площадки в строителството и прилага най-добрите известни практики.

Изискванията на наредбата се прилагат при извършване на следните дейности:

1. земни работи, вкл. екскавация;
2. изграждане;
3. монтаж и/или демонтаж;
4. преустройство и/или разширение;
5. реконструкция;
6. възстановяване;
7. ремонт;
8. събаряне, включително разрушаване;
9. техническо обслужване;
10. изолационни, довършителни работи; поддръжка;

11. отводнителни (дренажни) работи;
12. техническа ликвидация и/или консервация на обекти.

Необходимо условие за осигуряване безопасност на работещите е спазване специфичните изисквания при изпълнение на видовете ремонтни и СМР - извършване на земни работи, изграждане на стоманобетонни конструкции, изграждане на зидани и покривни конструкции, монтаж на строителни конструкции, технологично оборудване, тръбопроводи и инсталации, извършване на изолационни, довършителни, товаро-разтоварни работи и складиране, специални видове работи.

В нормативната уредба се въвеждат понятията “Координатори по безопасност и здраве” за етапите на инвестиционното проектиране и на изпълнение на строежа.

Назначените за координатори трябва да са правоспособни лица с квалификация, професионален опит и техническа компетентност в областта на проектирането, строителството и безопасното и здравословно изпълнение на строително-монтажни работи, доказани съответно с диплома, лицензи, удостоверения и др.

❖ **Задължения на “Координаторът по безопасност и здраве за етапа на инвестиционното проектиране”:**

1. координира работата на проектантите за осигуряване изискванията на нормативните актове за ЗБУТ в отделните фази на инвестиционното проектиране при:

- изготвяне на архитектурна, технологична конструктивна и/или организационна част на проекта, за да бъдат разпределени етапите и видовете работи, които ще се извършват едновременно или последователно;

- оценяване на продължителността за извършване на етапите и на видовете работи с отчитане при необходимост на изискванията на нормативните актове и на “Плана по безопасност и здраве”.

2. разработване “План по безопасност и здраве”, когато не е възложен на проектанта;

3. подготвяне на информация, която отчита характеристиките на обекта, съдържа данни за безопасността и опазване здравето на работещите и се взема предвид при евентуални следващи работи.

❖ **Задължения на “Координаторът по безопасност и здраве за етапа на изпълнение на строежа”:**

1. координира осъществяването на общите принципи за превантивност и безопасност, при:

- вземане на технически и/или организационни решения за едновременно или последователно извършване на етапите и видовете работи;

- оценяване на необходимата продължителност за извършване на етапите и видовете работи;

2. координира осъществяването на изискванията за безопасност и здраве при работа, съгласно инвестиционния проект и на “Плана за безопасност и здраве”;

3. актуализира “Плана за безопасност и здраве” при отчитане на настъпилите изменения с напредването на работите;

4. организира съвместната работа между строителите, в т.ч. подизпълнителите и включилите се впоследствие в работата строители, на една и съща строителна площадка, осигурява взаимна информация и координира техните дейности с цел защита на работещите и предотвратяване на трудови злополуки и професионални болести, като при необходимост включва в този процес и лицата, самостоятелно упражняващи трудова дейност;

5. координира контрола по правилното извършване на ремонтните и строително-монтажни работи;

6. предприема необходимите мерки за допускане на строителната площадка само на лицата, свързани с осъществяване на строителството.

Прилагане на превантивен подход за осигуряване на ЗБУТ при СМР в НПЗ - изготвяне на “План за безопасност и здраве”

Основен елемент за безопасно провеждане на работите е предварителното планиране на дейностите, изготвяне оценка на риска, отстраняване на възможните рискове, планиране на подходящи организационни, технически и защитни мерки за минимизиране на съответните остатъчни рискове, което се осъществява чрез изготвяне на “План за безопасност и здраве”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предвид високото ниво на травматизъм при строително-монтажни работи “Плана за безопасност и здраве” се явява основен инст-

румент за осигуряване безопасността на работа при ремонтни дейности в Нефтепреработвателни заводи.

С “Плана за безопасност и здраве” се постигат ефективни резултати за минимизиране и отстраняване на възможните и предвидими рискове в основни аспекти:

❖ Превантивност

- ✓ Възлагане задължения на всички участници в СМР;
- ✓ Предварително планиране на работата;
- ✓ Подходящо обучение, инструктаж и екипировка;
- ✓ Представяне информация за рисковете на работещите;
- ✓ Планиране действия за всички предвидими аварии;
- ✓ Подкрепа на всяка качествена инициатива или добра практика, преследваща снижаване на риска;

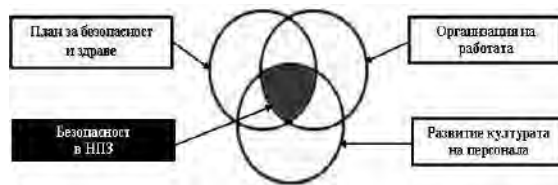
❖ Развитие културата на персонала

- ✓ Обучение и повишаване квалификация;
- ✓ Обмен на идеи и положителен опит с други фирми;
- ✓ Развитие на лично и колективно съзнание за безопасно поведение;
- ✓ Привличане на външните организации към съвместни действия и информирание в областта на безопасността.

❖ Организация на работата

- ✓ Управление на дейности с повишена опасност;
- ✓ Наличие на сертифицирана система за управление на промишлената безопасност;
- ✓ Развитие на системата за самоконтрол;
- ✓ Въвличане на персонала - ключов ресурс за безопасност и привлекателна работна среда;
- ✓ Мониторинг на работната среда.

❖ Ефективно работеща система



ЛИТЕРАТУРА

1. Кодекс на труда.
2. Закон за здравословни и безопасни условия на труд.
3. Закон за устройство на територията.
4. Наредба I-209/2004 г. за правилата и нормите за пожарна и аварийна безопасност на обектите в експлоатация.
5. Наредба № 2/1994 г. за противопожарните строително-технически норми.
6. Наредба № 7/1999 г. за минималните изисквания за здравословни и безопасни условия на труд на работните места и при използване на работното оборудване.
7. Наредба № 5/1999 г. за реда, начина и периодичността на извършване на оценка на риска.
8. Наредба № 3/1996 г. за инструктажа на работниците и служителите по безопасност, хигиена на труда и противопожарна охрана.
9. Наредба № 3/1998 г. за функциите и задачите на длъжностните лица и на специализираните служби в предприятията за организиране изпълнението на дейностите, свързани със защитата и профилактиката на професионалните рискове.
10. Наредба № 3/2001 г. за минималните изисквания за безопасност и опазване здравето на работещите при използване на лични предпазни средства на работното място.
11. Наредба № 4/1995 г. за знаците и сигналите за безопасност на труда и противопожарна охрана.
12. Наредба № 13 за защита на работещите от рискове, свързани с експозиция на химични агенти при работа.
13. Наредба № 15/1999 г. за условията, реда и изискванията за разработване и въвеждане на физиологични режими на труд и почивка по време на работа.
14. Наредба № 16/1999 г. за физиологични норми и правила за ръчна работа с тежести.
15. Наредба № 2/22.03.2004 г. за минималните изисквания за здравословни и безопасни условия на труд при извършване на строителни и монтажни работи.

Представена за печат на 01.10.2009 г.

ОТНОСНО ХИМИЧЕСКИЯ СЪСТАВ НА СОНДАЖНА ВОДА В БЛИЗОСТ ДО ЧЕРНО МОРЕ И НЕЙНИТЕ БАЛНЕОЛОГИЧНИ ЛЕЧЕБНИ ВЪЗДЕЙСТВИЯ

Ангел Звездов

ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF DRILLED WELL WATER NEAR THE BLACK SEA AND ITS BALNEOLOGICAL EFFECTS

Angel Zvezdov
E-mail:azvezdov@abv.bg

ABSTRACT

The composition and balneological effects of water from a well drilled near the Black Sea beach are researched. The drilling borehole of this water source is 100 m deep. It is situated between the banks of the Pomorie salt lake and the Black Sea coast. The results show that its salt content is approximately three times higher compared to the Black Sea water salt content. The water is defined as mineral sub thermal sodium-chloride-sulfate water. Defined as balneological water it should be categorized as a iodine-bromine-sulphurhydrogen type mineral water. This water should be useful for balneological treatments as follows: salt baths in parallel with sea salt baths (with temperatures between 32 and 40°C). They are recommended for cases of osteomyelitis; arthritis; gout radiculitis etc. It has also positive effects in cases of atherosclerosis; cardiovascular diseases; hypertension; skin inflammations etc.

Key words: mineral water; drilling water; balneology; salt baths

ВЪВЕДЕНИЕ

Лечебните качества на българските минерални води са познати още от дълбока древност. В близост до източниците на минерални води са били изградени балнеолечебни и курортни комплекси, като например: Хисаря (древна Аугусга); Кюстендил (древна Паугалия); Бургаски минерални бани (древна Акве Калите, а по-късно (Термополис); Сепарева баня (древна Германея); Сливенски минерални бани (древна Танзос); София (древна Улция Сердика) и др.[1]. Според предназначението и възможностите за използване на минералните води те се категоризират както следва [2]:

- Първа категория-минерални води, които могат да бъдат бутилирани за пиене с изразени стойности на биологично значимите параметри с лечебно и лечебнопрофилактично въздействие и с температура на водата по-висока от 30 °C и

минерални води съдържащи ценни за здравето вещества;

- Втора категория- минерални води с не особено изразени стойности на биологично значимите параметри с лечебно и лечебнопрофилактично въздействие и с температура на водата в диапазона 25÷30 °C;
- Трета категория-минерални води с подгранични стойности на биологично значимите параметри с лечебно и лечебнопрофилактично въздействие и с температура на водата в диапазона 20÷25 °C.

Според състава на различните неводни компоненти в природните воднодисперсни системи са предложени редица критерии за класифициране на природните води в определен брой класификационни групи [3]. Използвайки като критерий за класификация стойностите за концентрацията на разтворените във водата минерални соли (т.е. степента на минерализация на водата), Овчинников [3] предлага следната класификация на природните воднодисперсни системи:

- Свръхпресни води (минерализация- $\leq 0,2 \text{ g/dm}^3$);
- Пресни води (минерализация- $0,2 \div 0,5 \text{ g/dm}^3$);
- Много слабо солени води (минерализация- $0,5 \div 1,0 \text{ g/dm}^3$);
- Слабо солени води (минерализация- $1,0 \div 3,0 \text{ g/dm}^3$);
- Солени води (минерализация- $3,0 \div 10,0 \text{ g/dm}^3$);
- Води с повишена соленост (минерализация- $10,0 \div 35,0 \text{ g/dm}^3$)

По отношение на газовия им състав принадлежат към азотната, морската и въглекиселата категория.

В България има общо над 225 бр. находища на минерални извори с общ дебит над $5000 \text{ dm}^3/\text{s}$. За Южна България те са 148 бр., а за Северна – 77 бр. В Южна България преобладават естествените находища, а в Северна България чрез сондажи. Общият годишен обем на експлоатационните запаси на минерални води е 109 млн. кубични метра, от които само половината се използва за различни, главно стопански цели [1]. Според температурата си минералните води са класифицирани като:

- Студени (до 37°C -температурата на човешкото тяло);
- Топли (от $37 \div 60^\circ\text{C}$)
- Горещи хипертермални ($\geq 60^\circ\text{C}$).

В Северна България преобладават студените, а в Южна България – топлите и горещите (хипертермалните) води. Хипертермални минерални води има предимно в долината на Струма, Места, северното подножие на Западните Родопи. Най-горещият минерален извор в страната е при Сапарева Баня ($101,4^\circ\text{C}$ - пренагрята вода). За условията на Южна България във вид на извори са 82 бр. находища и чрез сондаж 66 бр., а за Северна България преобладават чрез сондаж – 57 бр. и във вид на извори – 20 бр. С по-ниска температура се отличават изворните минерални води в Северната част на България, при които максималната температура е измерена при находището във Вършец – 38°C . Много горещи ($50 \div 90^\circ\text{C}$) са находищата на минерални води във Велинград, Кюстендилска, Долнобанската котловина. В страната преобладават находищата с температура от $37 \div 50^\circ\text{C}$.

По химичен състав минералните води се подразделят на :

- Слабо минерализирани (до 2 g/dm^3),
- Умерено минерализирани ($2 \div 15 \text{ g/dm}^3$);
- Силно минерализирани ($15 \div 30 \text{ g/dm}^3$);
- Разсолни ($30 \div 60 \text{ g/dm}^3$)
- Силно разсолни (над 60 g/dm^3).

Според балнеологични полезни компоненти минералните води биват:

- Без балнеологични съставки;
- Сулфидни;
- Радонови;
- Сулфатни;
- Хидрогенкарбонатни;
- Хлоридни;
- Въглекисели.

Българските минерални води са средно и силно минерализирани. За питейно балнеолечение се прилагат при бъбречно-урологични, стомашно-чревни, чернодробно-жлъчни, ендокринно-обменни заболявания и хронични интоксикации. Макроинградиентните води могат да окажат фармадинамичен ефект, подобно на лекарствата. Сулфатните минерални води са особено ефективни при чернодробно-жлъчни заболявания. Сулфатно-железните минерални води дават добър лечебен ефект при анемии. Солените минерализирани води са най-подходящи за външно балнеолечение при ревматични, дегенеративни и възпалителни заболявания, както и при травматично-ортопедични, неврологични и гинекологични заболявания. Лечебното действие на газосулфидно-сероводородните и радонови води е биостимулативно. Съществуват интересни изследвания за свойствата на водите и тяхното въздействие върху човека и неговото здраве. От най-древни времена човечеството е приписвало изумителни свойства на водата., но едва в последно време се подхожда научно към тях. Японският изследовател Масару Емото [1] от години експериментира с вода, изложена на музика, на изговорено слово, на фотографии, на мисли и думи, написани на хартия и прикрепени към стъклен съд. По време на своята работа той е направил над 10000 фотографии, някои от които са публикувани в неговите книги (*The Messages from Water*) 1-ва и 2-ра част) и *Water knows the answer* [1].

ЕКСПЕРИМЕНТ

На основата на наши прогнозни очаквания и на база значимата изследователска работа проведена от български специалисти изследователи от Института по Океанология, разработили съ-

вместен българо-американски проект по програма на Европейския съюз под ръководството на проф. Петко Димитров [4], беше осъществен сондажен пробив с дълбочина 100 m в близост до гр. Поморие. Сондажът е разположен между брега на Поморийското езеро лиман и брега на Черно море. Това е поради причината, че измежду множеството лимани езера по Северозападното черноморско крайбрежие, това езеро със своите индивидуални балнеоложки свойства, в исторически план е твърде отдавна използвано за лечебни цели. Поради високата и специфична концентрация на минерални соли около него са разполагани балнео- и кало-лечебници. Предполагамият обмен на водноелектролитни обеми между морето и езерото лиман чрез просукване в подземните пластове криптира

целта на настоящата разработка да се установи евентуалното наличие на подземни водни потоци в този регион и да се изследва химическия и микробиологичен състав с оглед предполагаемата му балнеоложка лечебна използваемост.

Изследване химическия състав на сурова необработвана вода

Пробата е взета в необходимото количество след трикратно променливо дълбочинно потапяне на пробовземния прибор. Аналитичните измервания са извършени със следните технически средства: Спектро-фотометър тип” Спеккол 11” ; рН метър тип Ні 9321; електронна везна Sartorius” тип 1720; Кондуктометри за специфична електропроводимост: “Radelkis type ОК-102/1” ; WTW-LF 9226; Conductivity meter С 82/Т; и Эксперт-002. Получените резултати са по-казани в Таблица 1.

Таблица 1. Физикохимични и химични качества на сондажна вода между брега на Поморийското езеро – лиман и брега на Черно море.

№	Измерен показател	Дименсия	Стандартизиран метод	Резултати	Норми съгл.Наредба№9/2001 год.
1	Органолептични свойства				
	Мирис	-	БДС 8451-77	приемлив	приемлив
	Външен вид	-	БДС 8451-77	приемлив	приемлив
	Прозрачност	cm	БДС ENISO 70266-03	140 по диск на Секки	приемлива
2	Физични и физикохимични показатели				
	Вкус	-	БДС 8451-77	неприемлив	приемлив
	Цвят	градуси скала Рубльов	БДС 8451-77	14	≤15
	Температура	°С	БДС 8451-77	12	6÷16
	рН	рН единици	БДС 3423-81	7,8	6,5÷9,5
	Мътност	mg/dm ³	БДС EN ISO 70266-03	5,5	приемлив
Продължение					
	Колматиреща способност	-	-	<i>K = 0,09 много слабо колмат.</i>	-
	Пермаганатна окисляемост	mg O ₂ /dm ³	БДС 3413-77	22,4	≤5,0
	Сух остатък	g/dm ³	БДС 171408-77	56,7	≤1,0
3	Химични показатели				
	Катионен състав:				

	Обща твърдост	mg-eq/dm ³ (⁰ H)	БДС ISO 6059-02	425 mg-eq/dm ³ (1190 ⁰ H)	≤12
	Карбонатна твърдост	mg-eq/dm ³ (⁰ H)	БДС ISO 6059-02	12,5 mg-eq/dm ³ (35 ⁰ H)	-
	Некарбонатна твърдост	mg-eq/dm ³ (⁰ H)	БДС ISO 6059-02	412,5 (1155 ⁰ H)	-
	Калциеви катийони	mg/dm ³	БДС ISO 6058-02	2605,2	≤150
	Магнезиеви катийони	mg/dm ³	БДС ISO 6059-02	3587,2	≤80
	Натриеви+Калиеви катийони	mg/dm ³		15254,8	-
	Общо желязо	µg/dm ³	БДС ISO 6332-02	271	200
	Манган	µg/dm ³	БДС ISO 6333-02	145	≤50
	Мед	mg/dm ³	БДС 3770- 80	0,25	≤2,0
	Амониеви катийони	mg/dm ³	БДС 3587- 79	следи	≤0,5
	Общо съдържание на катиони	mg-eq/dm ³	-	916,50	-
	Анионен състав:				
	Хидрогенкарбонатни аниони	mg/dm ³	M3-85	762,75	-
	Карбонатни аниони	mg/dm ³		3,0	-
	Сулфатни аниони	mg/dm ³	БДС 3588- 77	8443,7	≤250
	Хлоридни аниони	mg/dm ³	БДС 3414- 80	25764,8	≤250
	Нитритни аниони	mg/dm ³	БДС EN26777- 97	ПОМ*	≤0,5
	Хидрогенсил. аниони (SiO ₂)	mg/dm ³		3,8	-
	Флуоридни аниони	mg/dm ³		0,38	≤1,5
	Фосфатни аниони	mg/dm ³	БДС EN ISO 6878-04	ПОМ*	≤0,5
	Общо съдържание на аниони	mg-eq/dm ³	-	916,56	-
	Общо солесъдържание	mg/dm ³	-	56428,8	-
4	Специфична електропроводимост (γ)	mS/cm	БДС 27888-93	66,35	≤2
5	Относителна алкалност	%	-	0,9	-
6	Орг. промишл. вещества:				
	Феноли	mg/dm ³		ПОМ*	
	Продължение				
	Нефтопродукти	mg/dm ³		ПОМ*	
	Пестициди	mg/dm ³		ПОМ*	≤0,01

*ПОМ- под откриваемия минимум със съответния аналитичен метод

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

1. Характеристика и категоризация на сондажната минерална вода от региона между брега на Поморийско лиманно езеро и брега на Черно море чрез нейния химически състав

На база отразения в Таблица 1 химически състава на водата, според класификацията на Алекин [5] водата е: тип III, за които води: $[HCO_3^-] + [SO_4^{2-}] < [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$, т.е. $188,3 < 425$ – за анализирания вода. Съгласно тази класификация водата се отнася към т.нар. трети клас (хлоридни во-

ди), трета група (в които преобладават натриевите и калиеви йони). Може да бъде категоризирана като натриевохлоридно-сулфатна вода. Класификацията дефинира анализирания вода, като вода с повишена соленост (солесъдържание $10,0 \div 35,0 \text{ g/dm}^3$), тъй като нейното общо солесъдържание е: $56,428 \text{ g/dm}^3$ т.е. по-голямо от $35,0 \text{ g/dm}^3$. На основата на съдържанието на калциевите, магнезиевите и хлоридните йони, следва да се направи заключението, че във водата има относително високо съдържание на магнезиев дихлорид, за който има данни в литературата като притежаващ лечебни свойства спрямо по-голямата част от заболяванията

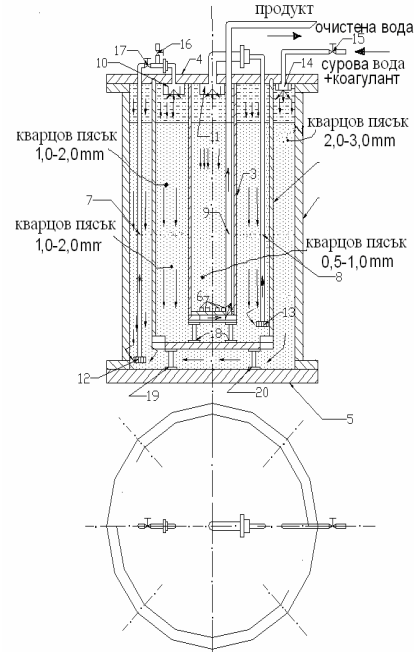
описани във експертномедицинската оценка на доц. д-р Веселина Едрева [6].

Относно генезиса на анализиранията вода, следва да се отбележи, че вероятно подземният водоизточник е създаден вследствие на просмукване на морска вода (поради близостта на Черно море), като събраната в земните пластовете вода се е концентрирала около 2,5÷3 пъти спрямо тази в морето, чрез някакви геотектонични и химични процеси при контакт с подземни солени пластовете. Степента на концентриране е определена приблизително чрез сравняване на измерените специфични електропроводимости на Черноморската вода ($\chi=27,53$ mS/cm) и на изследваната проба ($\chi = 66,35$ mS/cm), както и чрез сравнение на анализиранията и изчислени общи солесъдържания на тези води (за Черноморска вода $S=17,1$ g/dm³ и за анализиранията вода $S=56,4$ g/dm³).

2. Технологично съоръжение за водообработка при плувни басейни

Известно е [7], че при функциониране на плувни басейни, водата с която те се зареждат трябва да претърпи някаква обработка (избистряне и дезинфекция). В процеса на тяхната функционалност, поради замърсявания от човешките тела и други евентуални замърсители, част от нея от горния слой на басейна следва да се извежда, байпасно да се подава за подходяща водообработка (най-често избистряне чрез механично филтруване и дозиране на дезинфектанти) и след това отново да се връща в общия обем на басейна [7]. Технологичната практика е доказала, че в тези случаи (особено за води с евентуално наличие на колоидно диспергирани органични онечиствания, механичното филтруване следва да се комбинира с т.н. контактна коагулация. Това е процес на дозиране на подходящ коагулант на подходящо място преди входа на механичния филтър. За оптимално протичане на контакт-нокоагулационния процес, водата следва да се профилира през филтрационен слой започващ от по-едра зърнометрична композиция и с прогресивно намаляване размера на зърната по пътя на водния поток. Най-често това е възможно чрез т.н. много-пластови филтри, зареждани с разнородни филтрационни материали [8]. Този тип филтрационни съоръжения, обаче имат своята негативност при технологичното си поведение, поради различната абразивна

устойчивост на разнородните по плътност филтрационни материали, заредени в един и същ филтрационен корпус. Чрез настоящата разработка, освен установяването и охарактеризирането на компонентния състав на изследваната сондажна високо минерализирана вода е разработена и предложена конструкция на многокамерно филтрационно съоръжение за евентуална контактна коагулационна обработка на водата зареждана в плувните басейни на създадения балнеологичен лечебен център (фиг.1.).



Фиг. 1. Конструкция малогабаритно контактна коагулационно съоръжение тип еднокорпусен трикамерен филтър: 1-външен корпус; 2- първи вътрешен цилиндър; 3-втори вътрешен цилиндър; 4-горен капак; 5-долен капак; 6-дюзи; 7,8,9- вътр. комуникативни тръби; 10,11,12,13,14-дюзи; 15,16,17 вентили; 18,19,20- опорни стойки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Така дефинираната вода като солесъдържание и нейната категоризация съгласно класификацията на Алевин предполага отсъствие на колиформи и възбудители на чревноинфекциозни заболявания и вероятност за наличие на някакви лечебни свойства. Такова експертно заключение, беше направено от профилирани специалисти с медицинско образование в аспектите на балнеологични лечения [6]. За целта са направени микробиологични и балнеологични изследвания (стойности на показатели

дефиниращи количество на колиформи), кон-центрации на микроелементи в химическия състав, които не са отразени в настоящата разработка. Този тип вода не може да бъде използвана питейно, но може да се ползва за балнеологична лечебност чрез външен контакт с оглед лечебната целесъобразност на наличните в нея големи концентрации от соли (т.е. чрез създаване и зареждане с нея на плувни басейни). При определен престой в такива басейни за време предписано и контролирано от лекари специалисти в аспектите на балнеолечебните процесни процедури, може да се очаква лечебна функция в различни степени за различни заболявания. На база проведените изследвания в близост до извора на изследваната вода е построен ултрамодерен петзвезден хотел "Балнеохотел Поморие", който е пуснат в редовна експлоатация през 2007 год. В разположение на пациентите и гостите на хотела са: петзвездни хотелски условия отговарящи на европейските изисквания; лечебен балнеологичен център „Анхиало“, разположен в самото здание на хотела; спортно-възстановителен комплекс с три плувни басейни (един с концентрираната изследвана от нас подземна минерална вода, втори с Черноморска вода и трети с вода от питейната комуникация довеждана от пречиствателната станция за питейни во-

ди в яз. „Камчия“); футболно игрище по стандартите на УЕФА и ФИФА; закрит стадион за различни видове спорт и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://bg.wikipedia.org>
 2. Д. В. брой 57 / 2000 год., Наредба №1/07.07.2000 год. М-во на околната среда и водите; М-во рег. развитие и благоустройство; М-во на здравеопазването; М-во на икономиката, гл.5, разд. 3, чл.85
 3. Добревски Ив. Химия на водата и водно-дисперсните системи, изд. Техника, София, 1989, с.63
 4. Казарян Т., Черноморският курорт „Бургаски залив“, изд. Логос Принт, 2008, с. 35
 5. Алекин, О.А., Основы гидрохимии, Гидрометеоиздат, Ленинград, (1970), с.39
 6. В. Николова, Протоколи за контрол на ОКА при РИОКОС–Бургас № К-1171 /01.08.2005 год. и № ПК 934/01.06.2007 год.
 7. Дегремон, Технически записки по проблемам на вода, Том 2, Москва, Стройиздат (1983), с. 687
- Добревски Ив. Технология на водата-част първа, изд. Техника, София, 1991, с.41

Представена за печат на 10.10.2009 г.

МНОГОСТЕПЕННО ЕДНОКОРПУСНО СЪОРЪЖЕНИЕ ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ВОДИ ОТ БАГРИЛНИ ПРОЦЕСИ

Ангел Звездов

MULTI STAGE ONE-BODY DEVICE FOR WASTE WATER TREATMENT IN DYE PROCESSES

Angel Zvezdov
E-mail: azvezdov@abv.bg

ABSTRACT

Research of the processes and technological devices used in dye waste water treatment has received considerable attention in recent years. In particular, different kind of water treatment methods and technological methods (coagulation; flotation; ion-exchange; adsorption etc.) are published in the literature. The application of adsorption processes and material are often used in these kinds of technologies. The literature review shows and highlights some notable examples in the use of synthetic polymer and some biopolymer adsorbents and their ecological effects. This paper reflects an opportunity to create and use a multi stage multi process device for waste water treatment in dye process technologies. The effects of such parameters as: kind of adsorption materials (synthetic or bio-polymer), technical design of adsorption water treatment device are compared, depending on the chemistry of the dye, pore structure characteristics of the adsorbent, the solution conditions and technical design is discussed.

Key words: dye waste water treatment, synthetic polymer adsorbent, biopolymer adsorbent, chitosan, pore structure, dyes

ВЪВЕДЕНИЕ

Много от промишлените производства като: текстилни; хартиени; пластмасови; производства за оцветители (багрила) консумират значителни количества вода, както и химикали по време на произвеждането и оцветяването на техните производствени продукти. Като резултат те генерират значителни количества замърсени отпадъчни води [1-5]. Например дървесният пулп (каша) в мелниците на хартиената промишленост генерират различни замърсители в зависимост от типа на дървесинните суровини и процесите за тяхното смесване. Техните токсични отходни потоци са основния замърсител на водите и причиняват значителни опасни и разрушаващи флората увреждания във водоемите, където се изпускат, ако не са обработвани по подходящ технологичен начин [1]. Спецификата на този тип замърсители се характеризира с висока стойност на биологичната потребност на кислород (БПК); химическа потребност на кислород (ХПК); неразтворими суспендирани

(грубодиспергирани) вещества (предимно влакна); лоша миризма; токсичност (висока концентрация на хранителни поддържащи токсичността компоненти), наличие на хлорофенолни съединения и техните продукти и др.) и най-вече багрила [1,2]. Оцветяването е първият и лесно разпознаван визуално замърсител в отпадните води, дори и в много малки количества, тъй като е лесно забележим и нежелан компонент[4,5]. За периода на предходните три десетилетия са създадени и се открояват няколко метода за почистване на отпадни води, които са прилагани за отстраняване на онечиствания от текстилни предприятия и отпадните потоци при производството на хартия. Технологичните методи могат да бъдат разделени на три основни категории (Таблица 1):

- конвенционални методи;
 - а) методи за извличане и реизползваемост на извлечения компонент;
 - б) методи само за извличане.

Таблица 1. Принципно известни и прилагани процеси за отстраняване на багрила

Конвенционални процеси за обработка:	Коагулация/флокулация <ul style="list-style-type: none"> • Утаяване/флокулация • Електрофлокулация • Биоразграждане • Адсорбция на активен въглен
Установени в практиката методи за отстраняване на багрила	<ul style="list-style-type: none"> • Коагулация /флокулация • Утаяване /флокулация • Електрокоагулация • Електрофлокулация • Биоразграждане • Адсорбция на активен въглен
Технологии с реизползваемост	<ul style="list-style-type: none"> • Приоритетни съвременни окислителни процеси • Селективна биоадсорбция • Използване на биомаса

В литературата има многобройни изследвания относно обработката на оцветени отпадни потоци чрез тези методи [2-8]. Известно е, че отпадните води съдържащи оцветители са много трудни за обработка, тъй като оцветителите имат недеструктивни молекули (в частност азобагрилата), устойчиви на аеробно разграждане, т.е. те са стабилни спрямо окислителите. Друга трудност е при обработването на отпадни води, съдържащи ниски концентрации от молекулите на багрилото. В този случай конвенционалните методи за извличане на багрилата са или икономически неизгодни и/или технически усложнени. Поради високата себестойност, свързана с тяхното практическо приложение за отстраняване на следи от онечистване, много от методите за обработка на оцветени отпадни води не са широко приложими в хартиената и текстилната промишлености. На практика няма един единствен обособен процес, осигуряващ обработката на водата, поради което много често се използва комбинация от различни процеси с цел достигане на желаното качество на пречистената вода чрез икономически най-целесъобразния начин. Това обуславя необходимостта от разработване на нови методи и конструкции съоръжения за обезцветяване на води, които да са ефективни и приложими в промишлен мащаб.

Настоящата разработка има за цел създаване, проектиране, изработка на пилотен образец еднокорпусно многостепенно филтрационно-адсорбционно съоръжение за обработка на вода чрез профилирането й през

него, а то е зареждано с различни водообработващи пълнежи в отделните камери. Изследвана е и възможността за самостоятелни регенерационно-възстановителни процесни обработки на пълнежите с подходящи регенерационни реагенти без смесваем контакт на регенерационните потоци и / или на пълнежните материали в отделните камери на съоръжението.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Съвременните изисквания относно технологиите за пречистване на отпадната вода от различни производства на промишлеността и човешкия бит, стават все по-прецизни. Конструктивно-технологичните решения за постигането на необходимите качества на обработваните потоци придобиват все по-голяма сложност, което обуславя търсенето на все по-нови многопластови инженерни решения за конструкциите на водообработващите съоръжения. Технологиите изискват последователно или паралелно осъществяване на няколко различни процеси (физични, химични, йонообменни, сорбционни, биологични) или на няколкостепенна обработка чрез един и същ процес. Това налага търсенията за създаване на компактни технико-конструктивни решения, предлагащи възможности в намален брой технологични звена да се реализират няколко различни технологични процеси или няколко степени за обработка на водата чрез един и същ процес. В този смисъл в съвре-

менните екологични технологии и по-конкретно в инсталациите за водообработка е изключително актуално да се търсят нови конструктивни и технико-технологични подходи. В литературата има данни за използване на многокамерни и многостепенни водообработващи филтри [9]. Съществува и информация и за практическа използваемост на т.нар. многопластови филтри [9], които имат негативното качество да променят зърнометричния състав на филтрационния материал поради абразивно разтрошаване в процеса на експлоатация.

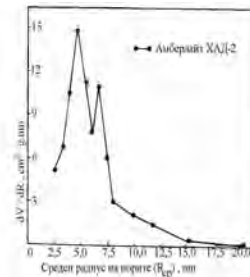
Настоящата разработка отразява резултатите от изследванията чрез конструирани от нас, изработени и експериментирани еднокорпусни филтрационни съоръжения, в които обработваният воден поток може да претърпява тристепенна обработка чрез един и същ процес, преминавайки последователно през три самостоятелни камери с един и същ филтрационен пълнеж; или да се подлага на последователно третиране чрез три различни процеса (механично филтруване-йонен обмен-сорбция; контактна коагулация-йонен обмен-сорбция; сорбция-йонен обмен-йонен обмен и др.). Първите конструктивни решения включват проектиране и осъществяване на експерименти с цилиндрични малогабаритни водообработващи съоръжения.

Принципната същност на създадените конструкции еднокорпусни цилиндрични трикамерни филтрационни съоръжения е показана на Фиг. 1.

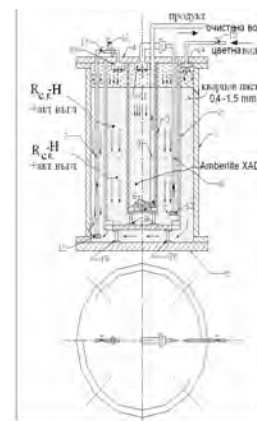
Най-външната околоръстна камера е запълнена с кварцов пясък със зърнометричен състав $0,4 \div 1,5 \text{ mm}$ и височина на слоя $H = 1000 \text{ mm}$. Следващата поред към центъра камера е запълнена със силнокисел катионит Вофатит К-S10 във водородна йонна форма и активен въглен. Съотношението между двата компонента от тази смес е 1:1 (може да варира според качествата на обработваната оцветена вода от съответното производство, според химическата структура и вида на онечистващото багрило, целевите изисквания за качествата на получаваната обработена вода-продукт. Втората камера към центъра (в истинския център) е запълнена с полиретикуларен синтетичен полимерен адсорбент Amberlite XAD 2 произведен от американската фирма "Rohm and Haas" Co.

Конструкцията позволява обработваният воден поток да се пропуска през вентил 15, претърпява механично филтруване през при-

тиснатия пясъчен слой и през дренажни дюзи и комуникативните вътрешни тръби преминава в посока отгоре надолу през притиснатите слоеве в следващите две камери. По своя път водният поток претърпява механично филтруване; контактува сорбционно с активен въглен и силнокисел катионит (т.е. паралелен йонен обмен и сорбция), а в последната (централната) се допречиства сорбционно поради финален филтрационно-сорбционен контакт контакт с неполярния полимерен адсорбент Am-berlite XAD 2 със синтетичен полимерен скелет притежаващ истинска физическа порьозност със среден радиус на доминиращите пори $R_{cp} \approx 4,5-5,0 \text{ nm}$; общ обем на порите $V \approx 0,693 \text{ cm}^3 / \text{g}$; специфична повърхност $S = 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ (фиг. 2).



Фиг. 2. Диференциални разпределителни криви на порите по размер за адсорбент Амберлайт ХАД-2 (по метода на БЕТ) [10]



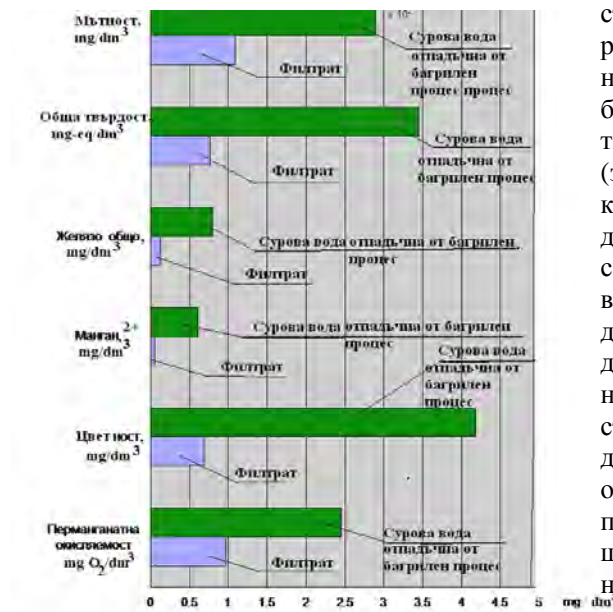
Фиг. 1. Принципна схема на конструкция малогабаритно цилиндрично съоръжение тип еднокорпусен трикамерен филтър: 1-външен корпус; 2- първи вътрешен цилиндър; 3- втори вътрешен цилиндър; 4- горен капак; 5- долен капак; 6- дюзи; 7,8,9- вътр. комуникативни тръби; 10, 11, 12, 13, 14 - дюзи; 15, 16, 17 вентили; 18, 19, 20 - опорни стойки.

От централната камера през комуникативна тръба 9 се отвежда като готов пречистен поток. При обработката чрез пре-

минаването през така описаните пълнежи в трите поредни камери, отпадъчната вода намалява своята цветност; мътност; перманганатна окисляемост; (съдържание на грубодиспергирани и колоидни органични примеси); осъществява се сорбционно снижение на багрилните онечиствания и на останалите показатели отразени на фиг. 3. Получените резултати са представени чрез проследяване изменението на показателите посочени погоре на Фиг.3.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

От таблица 1 се вижда, че принципно известни и прилагани процеси за отстраняване на багрила и установени в практиката методи за отстраняване на багрила са: коагулация/флокулация; адсорбция на активен въглен; селективна биоадсорбция и др.



Фиг. 3. Степен на снижение на различните показатели на обработената вода чрез филтрационно-адсорбционен експеримент за отпадъчна вода от текстилно производство с пилотен еднокорпусен трикамерен филтър

В настоящата разработка е потърсено ново конструктивно решение за многокамерно контактно-коагулационно /филтрационно /сорбционно съоръжение с обособени вертикални изцяло независими една от друга камери. В тях могат да се зареждат различни по функционалност пълнежи, в зависимост от

целевата функционалност, за която се предвижда съоръжението. След изконсумирането на капацитета на съответния пълнеж, те могат да се обработват регенерационно с съответно подходящи реагентни потоци, без негативност от пречещо си смесване при регенерационното възстановяване капацитета на съответния пълнеж (филтрационен; йонитен; адсорбционен и др.). Възстановително-регенерационните процеси при настоящите експерименти са осъществявани с 10 % HCl и 5 % NaOH, ресективно за йонитната и адсорбционна камера. В конкретния случай, пилотният образец от създаденото съоръжение е експериментирана комбинация от процеси за очистване на оцветена от текстилно производство отпадъчна вода с оглед отстраняване от нея на грубодиспергирани (механични) примеси (мътност); колоидно диспергирани примеси (хумусна органика); оцветители (багрила). Пречиствателният процес и съоръжението са експериментирани чрез зареждане на камерите съобразно хронологичната последователност за протичане на обработваемия поток през последователните вертикални камери, както следва: кварцов пясък (за отстраняване на мътността); силнокисел катионит във водородна йонна форма (за поддържане на ниски рН стойности); полимерен синтетичен адсорбент за отстраняване на оцветяването. Ниските рН стойности са необходими, тъй като адсорбцията на багрила е по-добра поради факта, че при такива стойности на рН те остават в молекулно недисоциирано състояние. Силно киселият катионит във водородна йонна форма обменяйки катионите от наличните в отпадъчните води соли, ги превръща в киселини и по този начин осъществява необходимостта от ниски рН стойности на адсорбционната среда.

Основното количество от комерсиалните (налични на пазара) полимерни адсорбенти и йонообменни смоли са продукти на петрола-базирани за получаване от суровини, които използвани в промишлената химическа процесност са не особено сигурни и екологически позитивни. Напоследък все повече нараства интереса към създаването и приложността на природни евтини алтернативни заместители на синтетичните полимерни адсорбенти и йонообменни смоли от природни, икономически целесъобразни и екологически позитивни биоадсорбенти [6] (като например хитозан). Съществуват методики [11] за гранулиране на този биоадсорбент, т.е в централна-

та адсорбционна камера на съоръжението може да бъде зареждан и екологично позициониран биоад-сорбент хитозан (гранулиран).

Има много структурни разновидности багрила: кисели; дисперсни; алкални; азо; диазо; антрахинонови; алкални; метал-комплексни и др. Азо, диазо и антрахиноновите багрила са двата основни класа от синтетични багрила и пигменти използвани напоследък. Заради това се откроява сериозна необходимост от търсене и разработване на нови адсорбционни системи и съоръжения при почистването на отпадъчни води. Следователно зареждането на адсорбционната (централна) камера на създаденото от нас съоръжение със биоадсорбента хитозан би подобрило още повече неговото технологично и екологично поведение при обезцветяване на води от текстилните багрилни производства. В допълнение трябва да отбележим, че адсорбционният процес се явява една твърде атрактивна технология за обработка на води, особено ако адсорбента има селективни отношения за отстраняване на анионни, катионни или нейонни багрила. На първо място е фактът, че биополимерите базирани на хитозан са евтини материали получавани от природни ресурси. Тяхното използване като биосорбенти е изключително икономически изгодно. В много страни отпадните продукти от рибната промишленост се използват като прекрасни източници за неговото производство. Те са много достъпни и в големи количества, при което хитозанът може да се произвежда от сравнително евтин източник на ниска цена. Освен това обемът на използваният при адсорбционните технологии сорбент е много по-малък в сравнение с конвенционалните сорбенти, поради по-големият му капацитет и ефективност.

Най-малко 100 бр. багрила, главно анионни са изследвани до сега [6,11]. Хитозанът има изключително голям афинитет спрямо голяма част от различните класове багрила. На практика той показва един изключително голям капацитет за отстраняване на анионни багрила, такива като: кисели; реактивни и директни багрила. Това се дължи на тяхната уникална поликатионна структура. Установено е [6], че максималния адсорбционен капацитет на хитозана е за багрилата RR222, RB222 и RY145. При монослойна адсорбция капацитети до насищане на адсорбента са определени да са: 973,3; 922,9; 728,2 и 693,2 mg багрило/g хитозан при адсорбция на баг-

рилата: AO 12, AO 10, AR 73 и AR 18, респективно [12].

От данните на Фиг. 3. се вижда, че обработената вода намалява съдържанието на някои нечистотии, както следва: мътност (62%); перманганатна окисляемост (61%); обща твърдост (78%); цветност (84%); общо желязо (87%);.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Създадена е конструкция на еднокорпусен трикамерен филтър с три напълно самостоятелни независими една от друга вертикални камери, с възможност за запълване с различен вид филтрационен пълнеж. Конструкцията е предложена с цилиндричен корпус.

2. Посочена е технологичната приоритетност на различни видове адсорбционни пълнежи за преминаващия през филтрационните камери обработваем поток.

3. Кометнирана е подкисляваща функция на катионообменни процеси, заложили в технологичната функционалност на водообработващото съоръжение.

4. Създадените конструкции малогабаритни еднокорпусни многокамерни филтрационни съоръжения, осигуряват възможност за няколко последователни филтрационни процеса, като в зависимост от вида на пълнежите в обособени самостоятелни вертикални камери, преминаващият през тях воден поток може да се подлага на: контактна коагулация/механична филтрация; катионен обмен и последваща адсорбция, т.е. няколкостепенна водообработка (в зависимост от вида на заредените в съоръжението пълнежи).

5. Запълването на камерите с различни насипни филтрационни, сорбционни или йонообменни материали позволява филтрационна обработка на флуида (отпадна вода) за различни цели технологични процеси (механично филтруване; контактна коагулация; сорбция, йонен обмен и др.). Коментирани са водообработващи алтернативи на трикамерни филтрационни съоръжения:

- за пречистване на отпадъчна вода от багрилни процеси чрез механично филтруване и адсорбционно почистване на водния поток;
- за пречистване на отпадъчна вода от багрилни процеси чрез тристепенна обра-

ботка: механично филтруване; Н-катиониране и адсорбционно третиране на обработваемия воден поток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ali M., Sreerishnan TR. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, *Adv. Environ. Res.*(2001),p.175–196.
2. Pokhrel D., Viraraghavan T. Treatment of pulp and paper mill wastewater, *Sci. Total. Environ.*(2004),p.37–58.
3. Thompson G., Swain J, Kay M, Forster CF. The treatment of pulp and paper mill effluent, *Bioresour. Technol.*(2001),p.275–286.
4. Robinson T., McMullan G, Marchant R, Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*(2001), p.247–255.
5. Banat IM., Nigam P, Singh D, Marchant R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents, *Bioresour. Technol.* (1999) p.217–227.
6. Crini G., Nonconventional low cost adsorbents for dye removal, *Bioresour. Technol.* (2006) p.67–75.
7. Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants, *Process Biochem* (2005), p.997–1026.
8. Forgacs E., Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters, *Environ. Int.* (2004),p.953–971.
9. Добревски Ив.,Технология на водата – част I(Водоподготовка),изд.Техника,София,1991,с. 41
10. Звездов А., Докторска дисертация, 1982
11. Rinaudo M., Chitin and chitosan: properties and applications., *Prog.Polym.*(2006), p. 603–632.
12. Wong YC, Szeto YS, Cheung WH, McKay G. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan, *Langmuir*(2003), p. 888–894

Представена за печат на 10.10.2009 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ НА MATLAB ПРИ ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПРЕХОДНИ ПРОЦЕСИ В ЛИНЕЙНИ ЕЛЕКТРИЧЕСКИ ВЕРИГИ

Вера Мечкова, Благой Мечков, Лилия Станева

APPLICATION OF MATLAB IN INVESTIGATION OF TRANSIENT PROCESSES IN LINEAR ELECTRIC CIRCUITS

Vera Mechkova, Blagoi Mechkov, Liliya Staneva
E-mail: v.mechkova@abv.bg

ABSTRACT

A mathematical model is developed for investigating transient processes in linear electric circuits in the MATLAB environment. An analytic approach has been used for building the model. The program does the necessary calculations according to a given circuit and forms the investigation results using the graphical capabilities of MATLAB.

Key words: MATLAB, state variables, transient processes

ВЪВЕДЕНИЕ

Математическото моделиране в последните години намира все по-голяма популярност сред специалистите от техническите специалности. Съвременните социални условия повишават изискванията към професионалните качества на специалиста, изискват творчески тип мислене, инициатива, самостоятелност при вземането на решения. В този аспект, обучението на студентите трябва да се основава не на готови знания, а на създаването на условия за творческа активност. При изучаването на сложни технически обекти е полезно да има математически модел на изследвания обект.

Най-ефективните методи за моделиране са приложните програми в средата MATLAB и Mathcad. Приложението на тези програми позволява по-голямо внимание да се обърне на моделиране, при което се снижава трудоемкостта при изпълнението на поставената задача.

В системата MATLAB са възможни два подхода за създаването на математически модел: аналитически и имитационен. Аналитическият подход се основава на създаване на математически модел на реален обект с по-

мощта на алгебрични, диференциални, интегрални и други уравнения, които свързват входните и изходните величини. При имитационния подход се използва математически модел, възпроизвеждащ алгоритъма на функциониране на изследваната система във времето при промяна на параметрите на системата и техните стойности. В настоящата работа е използван аналитически подход при създаването на математически модел за изследване на преходни процеси в линейни електрически вериги.

ЕКСПЕРИМЕНТ

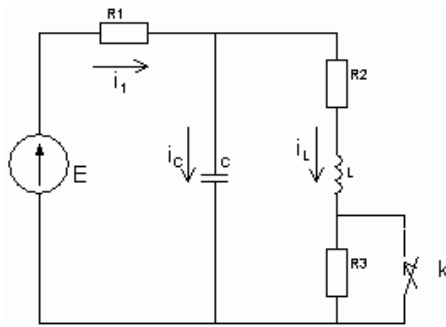
Анализът на преходните процеси се основава на решението на диференциалните уравнения, които описват електромагнитните процеси във веригата, което е значително затруднено и изисква много време.

За моделирането на преходните процеси се използва следната методика:

- избор на изследваната верига;
- определяне на независимите начални условия;
- съставяне на уравнения, описващи електромагнитните процеси във веригата;
- получаване и решаване на уравненията на състоянието;

- визуализация и анализ на получените резултати.

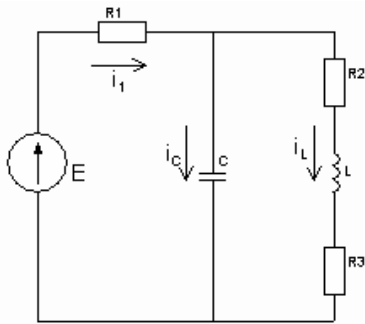
В доклада се изследва преходен процес в линейна електрическа верига от II ред (фиг.1) при действието на източник на постоянно напрежение.



Фиг. 1. Линейна електрическа верига от II ред

Зададени са параметрите на веригата :
 $R_1 = 20 \Omega$, $R_2 = R_3 = 40 \Omega$, $L = 0,2 \text{ mH}$, $C = 1 \mu\text{F}$
 Да се определи напрежението на кондензатора $u_c(t)$ и токовете $i_1(t)$, $i_c(t)$, $i_L(t)$ след затваряне на ключа K, ако приложеното напрежение $E = 60 \text{ V}$.

Изследването на преходни процеси в електрическата верига изисква задължително определяне на независимите начални условия. Под независими начални условия се разбира тока през бобината $i_L(0_-)$ и напрежението върху кондензатора $u_c(0_-)$. Те се определят чрез анализ на веригата в момента от времето непосредствено преди комутацията $t(0_-)$ (фиг. 2).

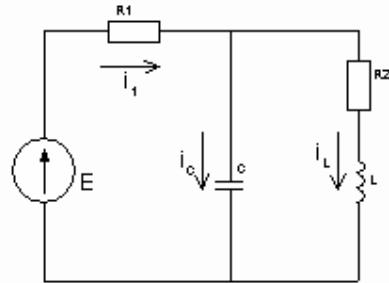


Фиг. 2. Линейна електрическа верига от II ред преди комутация

$$i_L(0_-) = i_L(0_+) = \frac{E}{R_1 + R_2 + R_3} = 0,6 \text{ A} \quad (1)$$

$$u_c(0_-) = u_c(0_+) = i_L(0_-) \cdot (R_2 + R_3) = 48 \text{ V} \quad (2)$$

Анализът на преходния процес се извършва въз основа на система линейни диференциални уравнения, записани съгласно законите на Кирхоф за веригата в момент от времето непосредствено след комутацията $t(0_+)$ (фиг. 3).



Фиг. 3. Линейна електрическа верига от II ред след комутация

$$i_1 - i_c - i_L = 0 \quad (3)$$

$$i_1 \cdot R_1 + u_c = E$$

$$i_L \cdot R_2 + L \frac{di_L}{dt} - u_c = 0$$

За получаване на уравненията на състоянието се използват съотношенията:

$$\frac{di_L}{dt} = \frac{1}{L} u_L; \quad \frac{du_c}{dt} = \frac{1}{C} i_c \quad (4)$$

След необходимите преобразувания системата от уравнения на състоянието има вида:

$$\frac{di_L}{dt} = -\frac{R_2}{L} i_L + \frac{1}{L} u_c$$

$$\frac{du_c}{dt} = -\frac{1}{C} i_L + \frac{E - u_c}{R_1 C} \quad (5)$$

След заместването с числените стойности се получава:

$$\frac{du_c}{dt} = 1.10^6 (-i_L - 0.05 u_c + 3)$$

$$\frac{di_L}{dt} = 5.10^3 (-40 i_L + u_c) \quad (6)$$

За решаването на получената система уравнения се използва функцията dsolve от пакета MATLAB. Променливите на състоянието се описват като символни. Аргументите на функцията dsolve се явяват уравненията на състоянието и независимите начални условия.

```

» syms iL uC
» [iL uC] = dsolve('DiL=5e3*(-40*iL+uC)', ...
'DuC=1e6*(-iL-0.05*uC+3)', ...
'iL(0)=0.6,uC(0)=48')

```

Решението има вида:

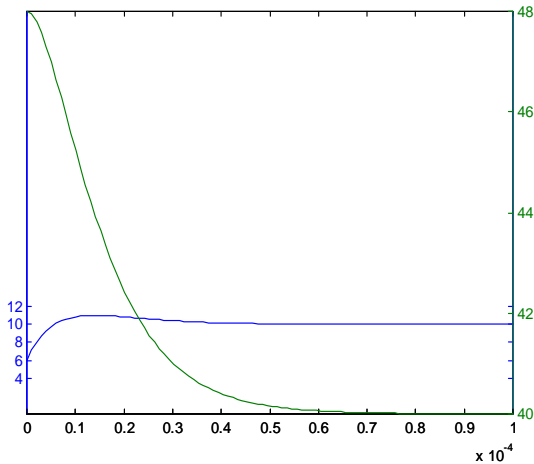
$$i_L = 6/5 \cdot \exp(-100000 \cdot t) - 8/5 \cdot \exp(-150000 \cdot t) + 1$$

$$u_c = -16 \cdot \exp(-150000 \cdot t) + 24 \cdot \exp(-100000 \cdot t) + 40$$

u_c, V

За графическата интерпретация на преходните величини $i_L(t)$ и $u_C(t)$ (фиг.4) се използва функцията `plotyy`, която позволява да се построят на една графика двете зависимости.

```
»t=linspace(0,0.0001);
» plotyy(t,10*i_L,t,u_C),axis([0 0.0001 0 45])
```



Фиг. 4. Графическа интерпретация на преходните величини $i_L(t)$ и $u_C(t)$

Токовете и напреженията, които не са променливи на състоянието, се изразяват чрез съотношенията, получени съгласно законите на Кирхоф:

$$i_C(t) = C \frac{du_C}{dt} ; \quad i_1(t) = \frac{1}{R_1} [E - u_C(t)]$$

```
» syms t
» C=1e-6;
» diff(C*u_C)
```

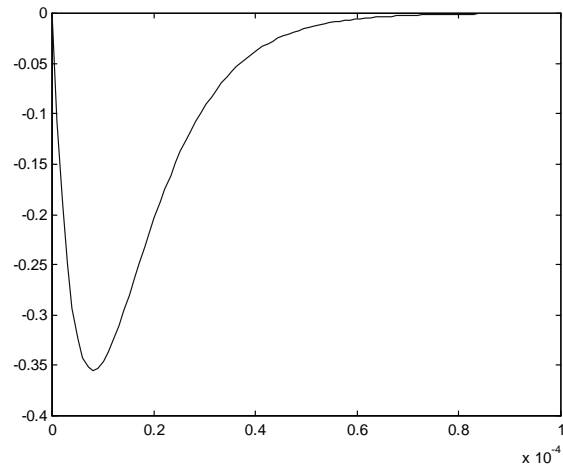
```
ans = 12/5*exp(-150000*t)-12/5*exp(-100000*t)
```

За тока i_1 се получава:

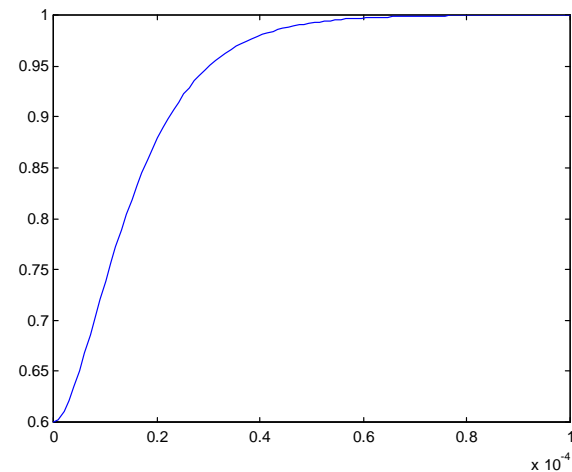
```
» E=60;R_1=20;
» i_1=1/R_1*(E-u_C)
i_1 = 1+4/5*exp(-150000*t)-6/5*exp(-100000*t)
```

Графичните зависимости на токовете $i_C(t)$ (фиг.5) и $i_1(t)$ (фиг.6) са получени с помощта на командата `plot` от пакета MATLAB.

```
» t=linspace(0,0.0001);
» syms i_C
» i_C=12/5*exp(-150000*t)-12/5*exp(-100000*t);
» plot(t,i_C)
» syms i_1
» i_1=1+4/5*exp(-150000*t)-6/5*exp(-100000*t);
```



Фиг. 5. Графическа зависимост на тока $i_C(t)$



Фиг. 6. Графическа зависимост на тока $i_1(t)$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Създаденият математически модел в средата на MATLAB:

- позволява да бъдат представени резултатите от изследванията на преходните процеси в линейните електрически вериги в графичен вид, което е едно от предимствата при изследването им;
- дава възможност бързо и лесно да се наблюдават и анализират преходните величини, като се променят стойностите на параметрите на веригата и параметрите на външното въздействие;
- позволява да бъде сведено до минимум времето за трудоемка и рутинна изчислителна работа при анализа на преходните процеси;
- може да бъде използван, както за обучението на студентите по време на

- практическите занятия, така и за самостоятелна работа;
- способства за развитието на логическото и алгоритмично мислене, като по този начин повишава нивото на подготовка на завършващите студенти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ушева, М. и др., *ТОЕ II част Методично ръководство за решаване на задачи*, ВМЕИ-Варна, 2001.
2. Йорданов, Й.Т., *Приложение на MATLAB в инженерните изследвания. Част I*, Русенски университет, Русе, 2004.

Представена за печат на 09.10.2009 г.

МОДЕЛИРАНЕ НА ПРЕХОДНИ ПРОЦЕСИ В ЕЛЕКТРИЧЕСКА ВЕРИГА С MATLAB

Вера Мечкова, Лилия Станева, Благой Мечков, Костадинка Бъндева

MODELING OF TRANSIENT PROCESSES IN ELECTRIC CIRCUIT WITH MATLAB

Vera Mechkova, Liliya Staneva, Blagoi Mechkov, Kostadinka Bandeva
E-mail: v.mechkova@abv.bg

ABSTRACT

A mathematical model is developed for investigating transient processes in a linear electric circuit of second order. The program has been created in the MATLAB environment by using interactive tools for setup and presenting the results. The program is supplemented with a graphical interface allowing for the input and correction of data by the user, and visualization of the obtained results in analytic and graphic form.

Key words: MATLAB, mathematical modeling, state variables, transient processes.

ВЪВЕДЕНИЕ

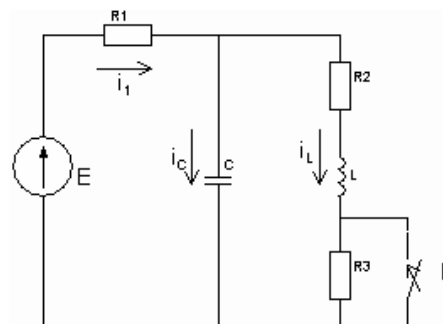
Изследването на преходните процеси в електрическите вериги е свързано с необходимостта от провеждане на трудоемък и сложен числен анализ и графичното изобразяване на получените резултати. За решаването на поставената задача възниква проблем за избор на най-удобен и сравнително прост за приложение, а в същото време ефективен пакет от приложни програми. Системата MATLAB дава възможност да се извършват матрични изчисления и предоставя широк набор от специализирани математически функции, което позволява достатъчно ефективно да се реализират подобни технически задачи. При това, получаването на информацията, нейното изучаване и обработка се осъществява в много достъпна и нагледна форма.

ЕКСПЕРИМЕНТ

В настоящата работа е показано как може да бъде създаден математически модел за изследване на преходни процеси в електрически вериги от II ред, с използването на графичните възможности на MATLAB. Като пример е представен модела за електрическата верига от фиг.1, в която действа източник на постоянно напрежение [1].

За веригата от фиг.1 уравненията на състоянието [1] са получени съгласно законите на Кирхоф и имат следния вид:

$$\begin{aligned} \frac{di_L}{dt} &= -\frac{R_2}{L} i_L + \frac{1}{L} u_C \\ \frac{du_C}{dt} &= -\frac{1}{C} i_L + \frac{E - u_C}{R_1 C} \end{aligned} \quad (1)$$

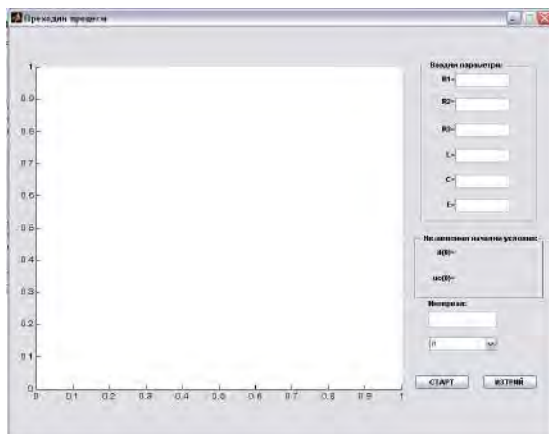


Фиг. 1. Линейна електрическа верига от II ред

При многократните изчисления на преходния процес за различни стойности на параметрите на веригата е необходимо всеки път да бъдат въвеждани входните данни без рестартиране и промяна на текста на програмата. За осъществяването на този начин на взаимодействие е разработен интерактивен графически интерфейс. Създаването на този интер-

фейс включва: разработка на външния вид на интерфейса (колко и какви да бъдат прозорците за извеждане на графичната информация, видове текстови полета и т.н.) и връзката на този интерфейс с програмата. При това се реализира модел с различна степен на сложност и при малки усилия от страна на потребителя може да бъде получен широк кръг от ситуации, възможни при дадената моделна концепция.

Реализирането на модела за задачата в [1] е осъществено чрез пакета за визуално програмиране GUI (Graphic User Interface) в Matlab. Редакторът GUIDE е един от главните инструменти за конструиране на графични интерфейси приложения. Той може да се стартира директно чрез въвеждане командата „guide” в Command Window на Matlab или чрез кликане върху бутона GUIDE в стандартната лента с бутоните.



Фиг. 2. Общ вид на прозореца “Преходни процеси”

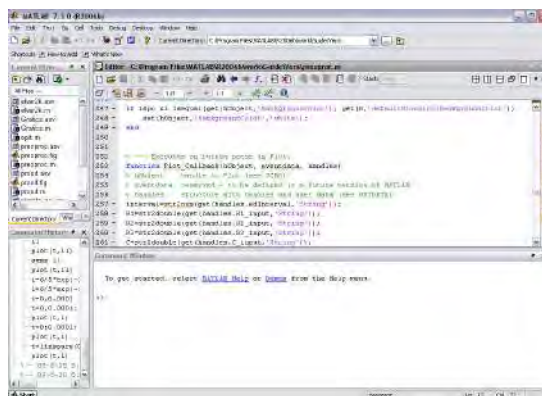
На базата на този пакет е построен прозорец „Преходни процеси” (фиг.2), който съдържа следните основни стъпки:

1. Въвеждане на стойностите на аргументите (Входни параметри) – Edit Text;
2. Въвеждане на стойността на интервала от време (Интервал) – Edit Text;
3. Извеждане на числените резултати (Независими начални условия) – Static Text;
4. Избор на величина от списъчното меню – Pop-up Menu;

5. Построяване на графиката на съответната величина – Axis.

6. Изтриване на първоначално въведените данни (Изтрий) – Push Button

Преди да може да се направи нещо в прозореца „Преходни процеси” е необходимо да бъдат въведени съответните callback – функции, обработващи събитията в него. При първоначално стартиране на разработения интерфейс в GUIDE, по подразбиране се създават автоматично два файла – единият е с разширение *.fig, а другият - с разширение *.m. Файлът с разширение *.m служи за програмиране на обработката на събития, свързани с отделните управляващи елементи. М-файлът се състои от основни функции и подфункции. Всички основни функции и подфункции които не съдържат в името си думата Callback не се променят. Тези, които съдържат думичката Callback се запълват с програмен код до окончателното завършване на GUI (фиг.3).

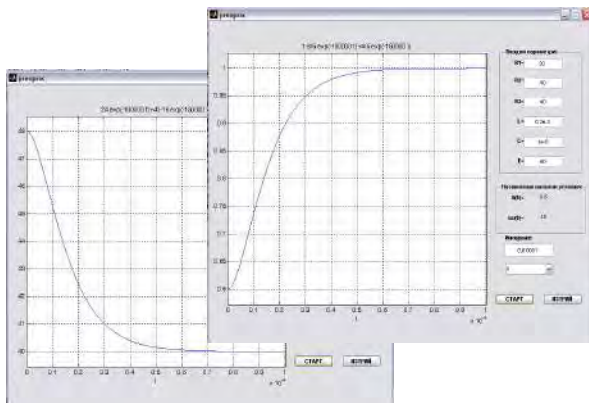


Фиг. 3. Програмен код на програмата

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

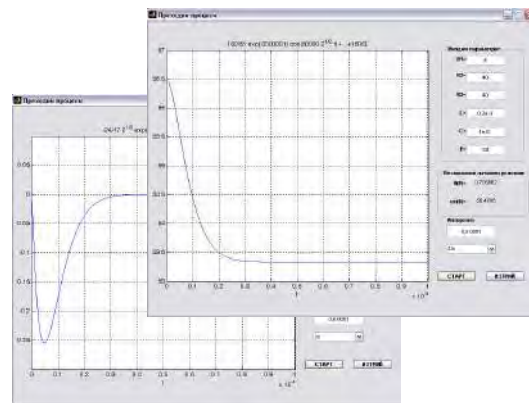
За демонстрация на решението на задачата е необходимо да се въведат стойностите на параметрите на веригата R, L, C и стойността на захранващото напрежение. В текстовия прозорец (Интервал) се задава интервалът от време, през който се изследва преходния процес. След задаването на тези стойности, програмата изчислява независимите начални условия, които автоматично се извеждат в текстовия прозорец със същото име. От списъчното меню се избира преходната величина, която трябва да бъде наблюдавана и изследвана. След натискане на бутона (Старт) в графичния прозорец се появява резултата от

решението в аналитичен и графичен вид. На фиг. 4 е показана аналитичната и графичната зависимост на тока $i_L(t)$ и напрежението $u_C(t)$.

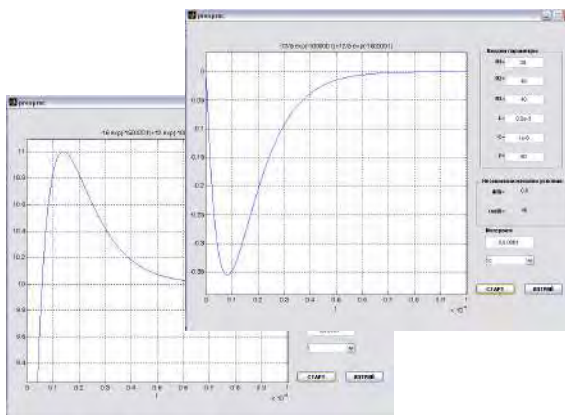


Фиг. 4. Аналитичната и графичната зависимост на тока $i_L(t)$ и напрежението $u_C(t)$

ти, които ще отговарят на изискванията на задачата. На фиг.6 са показани получените зависимости на напрежението $u_C(t)$ и тока $i_C(t)$ при промяната стойностите на параметъра R_1 .



Фиг. 6. Зависимости на напрежението $u_C(t)$ и тока $i_C(t)$ при промяна на R_1



Фиг. 5. Графични зависимости на токовете $i_1(t)$ и $i_C(t)$

Резултатите от изчисленията на другите преходни величини могат да бъдат представяни по аналогичен начин, което ги прави много удобни за наблюдаване и анализ. На фиг. 5 са показани получените зависимости на токовете $i_1(t)$ и $i_C(t)$.

Променяйки стойностите на параметрите на веригата и външното въздействие може да се изучи тяхното влияние върху преходния процес и да се получат съответните резулта-

ти. Създаденият математически модел за изследване на преходни процеси в електрически вериги от II ред има много удобен графически интерфейс, който позволява да се представят резултатите от изследванията в графичен и аналитичен вид. Времето за изчисленията е сведено до минимум и това дава възможност вниманието на потребителя да бъде насочено изцяло на анализ на резултатите от моделирането.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мечкова, В., Б. Мечков и Л.Станева. *Приложение на MATLAB при изследване на преходни процеси в линейни електрически вериги*. Годишник на Университет "ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ", 2009 - под печат.
2. Тончев, Й., *Matlab6/7. Преобразувания. Изчисления. Визуализация – Част I,II*, изд. Техника, София, 2006
3. Тончев, Й., *Matlab7. Преобразувания. Изчисления. Визуализация – Част III*, изд. Техника, София, 2009

Представена за печат на 09.10.2009 г.

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ НА НЕУСТОЙЧИВИ ПРОЦЕСИ В ЕДНОКОНТУРНИ И
КАСКАДНИ САР С ИЗПОЛЗВАНЕ НА СИНУСОИДАЛЕН РЕГУЛАТОР
ЧАСТ 1. РАЗРАБОТВАНЕ НА АЛГОРИТЪМ ЗА ИДЕНТИФИКАЦИЯ**

Неделчо Неделчев, Евдокия Сотирова

**OBJECT IDENTIFICATION METHOD OF UNSTABLE PROCESSES FOR SINGLE OR
CASCADE CONTROL BY USING SINUSOIDAL CONTROLLER
PART 1. DEVELOPMENT OF AN ALGORITHM FOR IDENTIFICATION**

Nedelcho Nedelchev, Evdokia Sotirova

E-mail: nnedelchev@btu.bg

ABSTRACT

Based on the ATP⁺ method and the developed sinusoidal controller, an algorithm for identification and parameterization of unstable control processes is proposed. In processes characterized by longer delays during experiments, the process is stabilized by P or PD controller. The algorithm is designed for work with critical data or process frequency data with the inclusion of additional time delay and stabilizing controller parameters. The identification is characterized by a small number of tests on control loops, full and correct regression analysis and high precision.

Key words: *identification, sinusoidal controller, unstable process, UFOPDT, USOPDT models.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Много процеси в химическата промишленост, като полимеризационни, биотехнологични, екзотермичните химични, топлинни процеси и др. принадлежат към неустойчивите процеси. Характерно за тях е, че процесите протичат с постоянно нарастваща (намаляваща) скорост до изчерпване на наличните ресурси, достигане на граничните стойности на параметрите на процеса, до аварийно състояние на системата или до разрушаването ѝ. Поради това изграждането на ефективни структури на управлението и оптималната им настройка е изключително важно условие за тяхното функциониране. Публикувани са много теоретични разработки за изграждане на подходящи структури и настройка на системи за автоматично регулиране (САР) на неустойчиви процеси – например [1 - 4]. Всяка разработка се основава на определен математичен модел на обекта. Това обуславя необходимостта от идентификация на структурата на модела и определяне на параметрите му по отношение на заданието и на основните смущаващи въздействия.

**МЕТОДИ ЗА ИДЕНТИФИКАЦИЯ НА
НЕУСТОЙЧИВИ ПРОЦЕСИ**

Предложени са голям брой аналитични и експериментални методи за определяне на адекватни математичните модели на неустойчиви процеси. Експерименталните методи се изпълняват във временната, честотната или в комбиниранията област.

Снемане на преходни характеристики на неуправляван процес не се препоръчва, тъй като те водят до недопустимо големи и непрекъснато увеличаващи се неконтролируеми отклонения от нормалното състояние на процеса и може да доведе до фатални последици.

Класическият подход за идентификация на обекти в управляващ контур се основава на ефективно изменение на заданието и/или на основното смущаващо въздействие и анализ на реакцията на системата [5]. Най-често се използват данни от управлението с релеен регулатор (т.нар. *релеен метод*), тъй като при него управляваната променлива не се отклонява драстично от заданието.

Sree & Chidambaram [6] провеждат идентификация на неустойчиви процеси чрез об-

работка на данни от единична преходна характеристика по отношение на заданието на САР с PI- и PID-контролери. От специфични точки от преходната характеристика, чрез оптимизационна процедура, те определят параметрите на избрания модел на процеса.

Liu & Gao [7] провеждат идентификация на неустойчиви процеси до неустойчиви (UFOPDT, USOPDT) модели. Идентификацията изисква единичен експеримент с релеен регулатор с хистерезис. Като експериментални данни са използвани критичните параметри на САР - коефициент на усилване K_u и честота ω_c - и специфични точки и времеинтервали от осцилиращата характеристика. Изведени са математични зависимости и са разработени алгоритми за параметриране, както и статистическа обработка на експерименталните данни. Методът е трудно приложим за идентификация на промишлени неустойчиви процеси, поради големите грешки при отчитане на специфичните точки.

Практически приложимите методи съчетават идентификацията на процеса със структуриране на САР и настройка на контролерите за създаване на робастни системи. Известният метод на Åstrom и Hugglund [8] с използване на идеален релеен (Bang-Bang, съкратено BB) контролер се прилага основно за статични процеси. За неустойчиви процеси методът е приложим самостоятелно само при малки закъснения в експерименталния контур. Luuben [9] предлага релейния метод за директно изчисляване на параметрите на процеса – метод ATV (*AutoTune Variations*). От критичните данни (K_u и ω_c) от единичен експеримент могат да се определят до 2 параметъра (най-често времеконстанти) на модела. Този метод изисква априорна информация за коефициента на усилване K_p и/или времезакъснението τ_p на процеса. Това ограничава приложимостта му. Точността на параметриране се лимитира от точността на определяне на критичните параметри, като грешката при определянето им може да достигне 25% [10].

Развитие на ATV-метода е т.нар. ATV⁺-метод [11]. Предимството на метода е, че не се изисква априорна информация за някои параметри на модела. Методът позволява избор на модел между предварително зададено множество от модели. Минималният брой експерименти с релеен контролер е два пъти по-малък от броя на параметрите от модела от множеството, с максимален брой параметри. И тук точността е зависима от точността на опреде-

ляне на критичните параметри.

За неустойчиви процеси, при които $\tau_p/T_p > 0.6$, управление с релеен регулатор не е възможно. За управление на такива процеси, ако $\tau_p/T_p < 1.0$, обектът допълнително се обхваща с обратна връзка от пропорционален (P), а ако $\tau_p/T_p > 1.0$ - от пропорционално-диференциален PD-контролер [12]. В литературата не е публикуван алгоритъм за идентификация по релейния метод на процеси, обхванати от P- или PD-контролери.

Доказано е [13], че при определянето на критични параметри със синусоидален контролер грешката не превишава 5%, като най-често тя е 0.1-2.0 %. Това би намалило значително грешката в определянето на вида на модела и стойността на параметрите му.

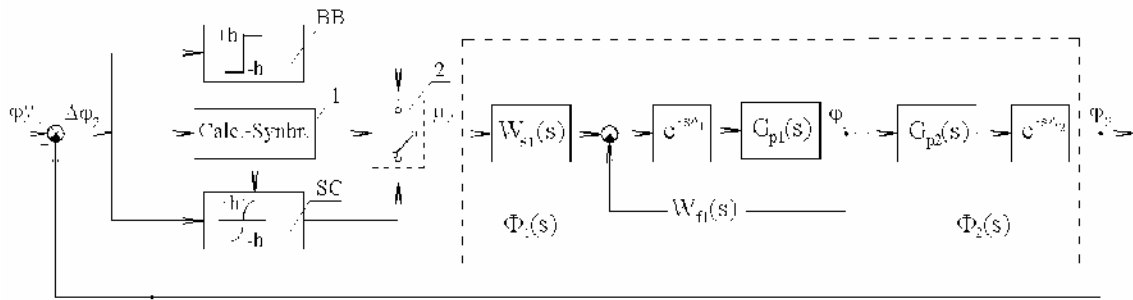
Целта на настоящата работа е разработване на алгоритъм за идентификация на неустойчиви процеси, необходими за изграждане на структури за управление с едноконтурни или каскадни САР. Експерименталните данни за идентификацията са критични параметри на САР и/или данни за АФХ на процеса, управляван от синусоидален (SC) контролер. Неустойчивият процес (или неустойчивата му част) може да бъде обхваната допълнително с P- или PD-контролер.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Обобщената структурна схема на САР за изследване на неустойчиви процеси е показана на фиг. 1. Последователността на превключване от **BB** към **SC** и функциите на изчислителното устройство **1** е описано в [13, 14].

Процесът на управление е разделен условно на два модула – вътрешен (стабилизиращ) $G_{p1}(s)$ и външен $G_{p2}(s)$. Техните модели могат да се представят чрез отделни елементарни динамични звена или чрез комбинации от тях. Когато $G_{p1}(s) \neq 1$ и/или $G_{p2}(s) \neq 1$, то те задължително съдържат времезакъснения, съответно τ_{p1} и τ_{p2} . Към всеки от модулите може да се въвежда допълнително (извънтехнологично) закъснение, съответно Δ_1 и Δ_2 . То може да бъде входна величина за изследване на реакцията на САР със SC. Първият експеримент се провежда без допълнително закъснение. Ако честотата при този експеримент е ω_1 , то за вторият експеримент Marcgetti et al. [12] предлагат следната формула за допълнителното закъснение:

$$A_{i,2} = \frac{5\pi}{32\omega_1} \quad (1)$$



Фиг.1. Обобщена структурна схема на САР за изследване на неустойчиви процеси

Допълнителното закъснение крие риска системата да неустойчива. Ако това се случи, то следва да се намали.

На схемата допълнителният контролер е представен условно чрез два модула – последователно свързан към процеса с предавателна функция $W_{s1}(s)$ и свързан с отрицателна обратна връзка към процес $G_{p1} - W_{f1}(s)$. Прието е, че неустойчивата част на процеса е G_{p1} , тъй като това е най-често срещания случай в практиката.

В общия случай модулите на допълнителните контролери имат пропорционално-диференциални (PD) алгоритми:

$$W_{s1}(s) = K_{s1}(1 + T_{s1}s) \quad (2)$$

$$W_{f1}(s) = K_{f1}(1 + T_{f1}s). \quad (3)$$

Параметрите на контролери (2) и (3) – коефициентите на усилване K_1 и константите на диференциране T_1 – трябва да осигурят получаване на експериментални данни, без да е необходима оптимална настройка. Те също могат да са променливи величини в определени граници при различните експерименти за изследване на реакцията на процеса и на САР със синусоидалния контролер.

Обобщената предавателна функция на двата модула на обекта за управление ще бъдат:

$$\Phi_1(s) = G_{s1}(s) \frac{G_{p1}(s) e^{-s\Delta_1}}{1 + G_{p1}(s) G_{f1}(s) e^{-s\Delta_2}}; \quad (4)$$

$$\Phi_2(s) = G_{p2}(s) e^{-s\Delta_2}. \quad (5)$$

Според стойностите на параметрите на контролерите (1) и (2) и на останалите модули са възможни следните варианти на изследвани процеси на управление:

1. $\Phi_2(s) = 1$ - Процесът на управление е неустойчив и ще бъде идентифициран за управление с едноконтурна САР. Идентификацията се извършва в контур със SC

със или без допълнителен контролер $G_{s1}(s)$ или $G_{f1}(s)$. Идентификацията ще се проведе с данни от критичните параметри. Възможни са следните основни подварианти:

- 1.1. Процесът е без допълнително стабилизиране. ($G_{f1}(s) = 0$, $G_{s1}(s) = 1$). Този вариант може да се прилага при $(\tau_p + \Delta_1)/T_p < 0.6$;
- 1.2. Процесът се стабилизира чрез стабилизиращ PD ($T_{s1} = T_{f1} \neq 0$) или P-контролер ($T_{s1} = T_{f1} = 0$);
- 1.3. $G_{s1}(s) = 1$ - процесът се стабилизира, като е обхванат с отрицателна обратна връзка от PD ($T_{s1} \neq 0$) или P-контролер ($T_{s1} = 0$);
- 1.4. $G_{f1}(s) = 0$, $K_{s1} \neq 0$, $T_{s1} \neq 0$ – процесът е свързан последователно с диференциатор. Липсва контур със стабилизиращ контролер.
2. $\Phi_1(s) = 1$. Това е вариант, в който $G_{s1}(s) = 1$, $W_{f1}(s) = 0$, $W_{s1}(s) = 1$. $\Phi_1(s)$. В този случай процесът на управление е устойчив или астатичен и ще бъде идентифициран за управление с едноконтурна САР. Идентификацията ще се проведе с данни от критичните параметри на САР;
3. $G_{p1}(s) \neq 1$ и $G_{p2}(s) \neq 1$ – Процесът е предназначен за каскадно управление. $G_{p1}(s)$ е неустойчивата част на процеса, която прави неустойчив целия процес на управление. Идентификацията му може да си извърши чрез обработка на данни от АФХ. Те се получават от критичните параметри при съответния (j) експеримент ($K_{u,j}$ и $\omega_{u,j}$, която по-нататък ще означаваме като ω_j), като се измери амплитудата и фазовото отместване на междинната променлива на процеса φ_1 (фиг.1) и се изчис-

лят честотните характеристики на единия модул. Например, ако за $G_{p1}(s)$ амплитудно-фазовата характеристика е $A_{\Phi_1}(\omega)$, а фазово-честотната характеристика е $\Theta_{\Phi_1}(\omega)$, то съответните характеристики за процес $\Phi_2(s)$ се получават от зависимостите:

$$A_{\Phi_2}(\omega_{u,j}) = \frac{K_{u,j}}{A_{\Phi_1}(\omega_{u,j})}; \quad (6)$$

$$\Theta_{\Phi_2}(\omega_{u,j}) = -\pi - \Theta_{\Phi_1}(\omega_{u,j}). \quad (7)$$

Тук също са в сила подвариантите 1.1 – 1.4, които ще означаваме с 3.1 – 3.4.

Въпросите и проблемите за идентификация на устойчиви и неутрални процеси с критични данни, получени със синусоидален контролер и без допълнителни стабилизиращи контролери е разгледан в [14, 15]. Тук ще бъде разгледана идентификацията на неустойчивите процеси или на неустойчивата им част, в общия случай обхваната със стабилизиращ контролер.

За прилагане на елементи от методиката за идентификация на устойчивите към неустойчиви процеси, ще означаваме моделите на идентификация на неустойчивите процеси подобни на съответните устойчиви, но с отрицателен знак на някои времеконстанти T_p и на предавателния коефициент K_p . Например за UFOPDT-модел ще използваме предавателна функция на FOPDT-модела:

$$G(s) = \frac{K_p}{T_p s + 1} e^{-s\tau_p}, \quad (8)$$

вместо общоприетата предавателна функция

$$G(s) = \frac{K_p}{T_p s - 1} e^{-s\tau_p}, \quad (8a)$$

в който $K_p < 0$, $T_p < 0$. Отрицателните стойности на параметрите нямат физически смисъл, но са удобни при моделиране и идентификация.

При ATV⁺ метода, предполагаемите предавателни функции се разглеждат като съотношение от полиноми с последователно свързано към тях чисто закъснение:

$$W_p(s) = \frac{\left(\sum_{p=0}^m B_p s^p \right) e^{-\tau_p s}}{\sum_{k=0}^n A_k s^k}; \quad n > m, \quad (9)$$

където n и m са максималните стойности на степените на полиномите.

При различни стойности на n и m се получават различните предполагаеми модели за идентификация. С достатъчна за управлението в химическата и биотехнологичната промишленост точност могат да се приемат за максимални стойностите $m=1$ и $n=3$, при които максималния брой параметри в моделите е 6. Тъй като от един експеримент се получават две експериментални данни [ω_i и K_u или $A(\omega_i)$ и $\Theta(\omega_i)$], то минималният брой експерименти е 3.

От модел (8) може да се получи амплитудно-фазовата характеристика (АФХ) на модела. При методът ATV⁺, се закъснението се представя чрез формулата на Ойлер. Например при $m=1$, $n=3$, АФХ на модул $\Phi_1(s)$ с включено допълнително времезакъснение Δ_1 и без допълнителните контролери $W_{s1}(s)$ и $W_{f1}(s)$ (вариант 1.1) ще бъде:

$$\Phi_1(i\omega) = \frac{B_0(\cos(\omega\tau_p) - i\sin(\omega\tau_p))(\cos(\omega\Delta_1) - i\sin(\omega\Delta_1))}{(A_0 - A_2\omega^2) + i(A_1\omega - A_3\omega^3)}. \quad (10)$$

При наличие на допълнителни PD-контролери (варианти 1.2 – 1.4 и 3.2 – 3.4), АФХ на модул $\Phi_1(s)$ в j -тия експеримент ще бъде:

$$\Phi_1(i\omega_j) = \frac{B_0 K_{s1,j} (1 + iT_{s1,j} \omega_j) (\cos(\omega_j \tau_p) - i \sin(\omega_j \tau_p)) (\cos(\omega_j \Delta_{1,j}) - i \sin(\omega_j \Delta_{1,j}))}{(A_0 - A_2 \omega_j^2) + i(A_1 \omega_j - A_3 \omega_j^3) + B_0 K_{f1,j} (1 + iT_{f1,j} \omega_j) (\cos(\omega_j \tau_p) - i \sin(\omega_j \tau_p)) (\cos(\omega_j \Delta_{1,j}) - i \sin(\omega_j \Delta_{1,j}))} \quad (11)$$

където с ω_j е означена критичната честота на процеса или честотата на колебание при j -тия експеримент.

АФХ може да се представи чрез реална и имагинерна части:

$$\Phi_1(i\omega_j) = X_j + iY_j. \quad (12)$$

Според вида на данните, експерименталните стойности на реалната и имагинерна части могат да се получат по два начина:

- При използване на критични параметри:
 $X_j = 1/K_{u,j}$; $Y_j = 0$. (13)

- При данни от честотната характеристика:
 $X_j = A(\omega_j) \cdot \cos(\Theta(\omega_j))$;
 $Y_j = A(\omega_j) \cdot \sin(\Theta(\omega_j))$. (14)

където $A(\omega_j)$ е амплитудата, а $\Theta(\omega_j)$ – фазата от АФХ при честота ω_j .

След приравняване на (11) и (12), получения израз може да се раздели на реална и имагинерна части:

$$X_j = B_0 H_j(\tau_p) + A_1 L_j + A_2 M_j + A_3 N_j; \quad (15)$$

$$Y_j = B_0 R_j(\tau_p) + A_1 S_j + A_2 U_j + A_3 V_j, \quad (16)$$

където $L_j, M_j, N_j, S_j, U_j, V_j$ са константи, зави

сеши от входните данни – критични или от АФХ, от параметрите на Р или PD-контролерите, добавеното закъснение $\Delta_{1,j}$. Изразите за $H_j(\tau_p)$ и $R_j(\tau_p)$ зависят и от времезакъснението на процеса.

Уравнения (14) и (15) са нелинейни, като нелинейността се определя от времезакъснението на процеса τ_p [11]. Следователно, ако в дадена изчислителна итерация се приеме $\tau_p = \text{const}$, то уравненията стават линейни.

Намирането на параметрите на модела $B_0, A_1 - A_3$ при $\tau_p = \text{const}$ се извършва по метода на най-малките квадрати.

При наличие на данни от n -експеримента, най-информативната системата от уравнения за намиране на параметрите на модела ще бъде:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^n X_j = B_0 \sum_{j=1}^n H_j(\tau_p) + A_1 \sum_{j=1}^n L_j + A_2 \sum_{j=1}^n M_j + A_3 \sum_{j=1}^n N_j \\ \sum_{j=1}^n X_j H_j = B_0 \sum_{j=1}^n H_j^2(\tau_p) + A_1 \sum_{j=1}^n L_j H_j + A_2 \sum_{j=1}^n M_j H_j + A_3 \sum_{j=1}^n N_j H_j \\ \sum_{j=1}^n Y_j = B_0 \sum_{j=1}^n R_j(\tau_p) + A_1 \sum_{j=1}^n S_j + A_2 \sum_{j=1}^n U_j + A_3 \sum_{j=1}^n V_j \\ \sum_{j=1}^n Y_j R_j(\tau_p) = B_0 \sum_{j=1}^n R_j^2(\tau_p) + A_1 \sum_{j=1}^n S_j R_j(\tau_p) + A_2 \sum_{j=1}^n U_j R_j(\tau_p) + A_3 \sum_{j=1}^n V_j R_j(\tau_p) \end{cases} \quad (17)$$

Алтернативни варианти се отнасят за второто и четвъртото уравнения.

Доказано е [16], че ако $\Delta_{1,2}$ е определено по формула (1), то обхвата на областта, в която се намира решението на τ_p , може да се определи по формулите:

$$\tau_p^{\min} = 0; \quad \tau_p^{\max} = \frac{\Delta_{1,2} \omega_2 + m\pi/2}{\omega_1 - \omega_2} \quad (18)$$

За осигуряване на експериментални данни се избира и се реализира подходяща схема за провеждане на експерименти - с Р, PD, с диференциатор или без стабилизиращ контролер, за получаване на модел за управление с едноконтурна или каскадна САР и др. Провеждат се n бр. експерименти за определяне на критичните параметри на процеса или стойностите от АФХ;

Предлагаме следния алгоритъм за определяне на параметрите τ_p, B_0 и $A_1 - A_3$ на модела на неустойчивия процес:

1. Въвеждане се входни данни: - използвана схема на експериментите и брой експерименти, n . За всеки експеримент се въвеж-

дат $\omega_j, K_{u,j}$ или $A(\omega_j), \Theta(\omega_j), K_{s,j}$ и/или $K_{f,j}$ при наличие на стабилизиращ Р или PD-контролер и $T_{я,j}$ и/или $T_{f,j}$ при наличие на стабилизиращ PD-контролер;

2. Изчисляват се експерименталните реални X_j и имагинерна Y_j части на АФХ;

3. Изчислява се дисперсията на експерименталната S_E^2 ;

4. Избира се полиномната част на модела на процеса (m, n , уравнение (9));

5. Задава се критерият за приключване на изчислителната процедура – допустимата остатъчна дисперсия $S_{\text{доп}}^2$ или брой итерации N_0 ;

6. Изчислява се τ_p^{\max} (уравнение (18));

7. Генерира се число за τ_p в обхвата $[0, \tau_p^{\max}]$;

8. Изчисляват се константите $L_j, M_j, N_j, S_j, U_j, V_j H_j(\tau_p)$ и $R_j(\tau_p)$ от уравнения (15) и (16);

9. Решава се системата от уравнения (17) (или нейна модификация) за намиране на

- параметрите на модела B_0 и $A_1 - A_3$;
10. Изчислява се остатъчна дисперсия $S_{\text{ост}}^2$, която носи информация за разликата между изчислените по уравнения (15) и (16) и експериментално получените X_j и Y_j ;
 11. Ако $S_{\text{ост}}^2 < S_{\text{мин}}^2$, то намерените параметри B_0 и $A_1 - A_3$ са най-добрите до този момент. За тази итерация се изчислява коефициента на определеност (на корелация) на модела R^2 ;
 12. Ако критерият за приключване не е изпълненг $S_{\text{мин}}^2 \geq S_{\text{доп}}^2$ (или $N < N_0$), то изчислението се връща в т.7. В противен случай:
 13. Определят се незначимите параметри чрез *Критерия на Стюдънт*;
 14. Проверява се адекватността на модела;
 15. При необходимост се задава модел със стойности на полиномите на модела n и m , различни от вече зададените. Най-често в новия модел отпадат незначимите коефициенти. Изчислителната процедура се връща в т. 5. В противен случай:
 16. Изчисляват се реалните параметри на модела – коефициент на усилване K_p и времеконстантите $T_1 - T_n$, на n -капацитивен модел.
 17. При симулационни задачи се изчислява преходната характеристика на получения модел за зададен интервал от време и се сравнява с характеристиката, получена при симулационните параметри. Изчислява се интегралната абсолютна грешка *IAE*.

Разработеният алгоритъм е програмно реализиран. Тестовите примери показаха, че идентификацията се извършва с достатъчна за практиката точност. Предстои прилагането на алгоритъма за идентификация на нестабилни процеси с различна степен на сложност.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Направен е преглед на методите за идентификация на неустойчиви процеси.
2. Разработена е универсална схема за получаване на експериментални данни за идентификация на неустойчиви процеси. Схемата позволява получаване на данни от процеси, които ще се управляват с едно-контурна или с каскадна САР.
3. Въведени са допълнителни стабилизиращи модули, които позволяват изследване на процеси с относително големи времезакъснения.

4. Разработен е алгоритъм за идентификация на обекти с използвани на данни за управление със синусоидален контролер.
5. Разработеният алгоритъм е програмно реализиран. Той е част от програмен пакет за изследване на САР.
6. Тестването на алгоритъма показаха, че идентификацията се извършва с достатъчна за практиката точност. Предстои прилагането на алгоритъма за идентификация на нестабилни процеси с различна степен на сложност.

ЛИТЕРАТУРА

1. DePaor, A. M., O'Malley, M., *International Journal of Control*, **49** (1989), p.1273.
2. Huang, H. P., C. C. Chen, *IEE Proceedings Control.Theoty and Applications*, **144** (1997), 4, p.334.
3. Lee, Y., et al., *Chemical Engineering Science*, **55** (2000), p. 3481.
4. Shamsuzzoha, M., M. Lee, *ISA Transactions*, **48**, (2009), p. 237.
5. Liu, T. & Zhang W. D., *J. of Process Control*, **15** (2005), 5, p. 559.
6. Sree, R. P. & M. Chidambaram, *J. Indian Inst. Sci*, **82** (2002), p. 219.
7. Liu T., F.Gao, *Computers and Chemical Engineering*, **32** (2008), p. 3038.
8. Åstrom, K. I. & T. Hugglund, *Automatica*, **20**, (1984), p. 645.
9. Luyben, W. L., *Process modelling, simulation and control (2nd ed.)*, McGraw-Hill, N.Y.,1998.
10. Li, W., E. Eskinat, W, L. Luyben, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991), p. 1530.
11. Scali, C., G. Marchetti, D. Semino, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38**, (1999), p. 1987.
12. Marchetti, G. et al., *Automatica*, **37** (2001) p. 2049.
13. Nedelchev, N., et al. *Sci Conf. with Internat. Particip. Stara Zagora-2008*, June 5-6, (in CD).
14. Неделчев, Н. М., *Год. Ун-т „Проф .Ас. Златаров”-Бургас*, **32**, (2008), 1, стр. 101.
15. Nedelchev N., et al. *Sci Conf. with Internat. Particip. Stara Zagora-2009*, June 2-3, (in press).
16. Srinivasan, K., M. Chidambaram, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **18** (2004)p 3, p. 249.

Представена за печат на 09.10.2009 г.

ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕТО НА ТЕХНОЛОГИЯТА DATA MINING В ЕЛЕКТРОНЕН УНИВЕРСИТЕТ

Е. Сотирова, Л. Димитрова, А. Чакърова, Г. Гордън, Г. Иновска, П. Илиева,
Хр. Панайотов, Н. Неделчев, Е. Стоянов

POSSIBILITIES FOR APPLYING OF THE DATA MINING TECHNOLOGY IN ELECTRONIC UNIVERSITY

E. Sotirova, L. Dimitrova, A. Chakarova, G. Gordon, G. Inovska, P. Ileva,
Hr. Panajotov, N. Nedelchev, E. Stoianov
E-mail: esotirova@btu.bg

ABSTRACT

In a series of research papers, the authors study some of the most important processes of functioning of universities and construct their models. The main focus in this paper is to analyse some possibilities for application of the Data Mining technology in electronic university.

Key words: data mining, electronic university

ВЪВЕДЕНИЕ

В статията са дискутирани възможностите, за приложение на различни техники на технологията Data Mining в електронен университет. Тя е продължение на изследванията на някои от авторите по темата.

ПОНЯТИЕ ЗА DATA MINING

Data Mining (DM) е процес на търсене на скрити, неочевидни закономерности (шаблони информация) в данните [9]. Технологията DM е процес на получаване на предварително неизвестни, нетривиални, практически полезни и достъпни интерпретации знания, необходими за вземане на решение в различни сфери от човешката дейност [3]. Същността и целта на технологията DM е в големи обеми данни да се търсят неочевидни, обективни и полезни на практика закономерности. Под „неочевидни” се има в предвид, че получените закономерности не се получават със стандартните методи за обработка на информацията или по експертен път. Получените закономерности са „обективни”, защото съответстват напълно на действителността, за разлика от експертното мнение, което винаги се явява субективно. „Практическата полезност” се заключава във факта, за изводите имат конк-

ретно значение, което може да намери практическо приложение.

Традиционните методи за анализ на данни (статистически методи) и оперативната аналитическа обработка на данните (OnLine Analytical Processing, OLAP) основно са ориентирани към проверка на по-рано формулирана хипотеза и на "груб" разклоняващ анализ. Инструментите на DM могат да намерят такива закономерности самостоятелно и също самостоятелно да строят хипотези за взаимовръзките. Доколкото именно формулировката на хипотезата за относителна зависимост е най-сложната задача, преимущество на DM в сравнение с другите методи за анализ е очевидно. Повечето статистически методи за представянето на взаимовръзките в данните използват концепцията за усредняване по избора, водеща до операции над несъществуващи величини, а DM оперира с реални стойности. OLAP повече подхожда за разбиране на ретроспективни данни, докато DM използва ретроспективни данни за получаване на отговори на въпроси за бъдещето.

ТЕХНИКИ НА DATA MINING

Основната особеност на DM е съчетание на широк математически инструментариум (от класическия статистически анализ до но-

вите кибернетически методи) и последните достижения в сферата на информационните технологии. В технологията DM се обединяват строго формализирани методи и методи на неформалния анализ, т.е. количествен и качествен анализ на данни.

Основни DM техники са [1, 3, 8, 9, 27, 28]:

- Дървета на решенията - използват се за класифициране на данни, като използват теглови коефициенти, за да се разпределят данните на все по-малки групи;
- Асоциативни правила – този метод класифицира данните, на базата на набор от правила, подобни на правилата в експертните системи. Тези правила могат да бъдат генерирани чрез процеса на намиране и изследване комбинации от правила, или да се извлекат от дървета на решенията;
- Невронни мрежи - знанията са представени под формата на връзки, свързващи набор от възли. Силата на връзките дефинира свързаността между данните. За определяне значението на целевия показател се използва набор от входни параметри, математически функции и тегла. Изпълнява се повтарящ се цикъл на обучение, като невронните мрежи променят теглото, докато се определи на действителната стойност на входния параметър. След това невронните мрежи се превръщат в модел, които могат да бъдат приложени към новите данни с цел прогнозиране;
- Генетични алгоритми - моделът използва повтарящи еволюционни модели, включващи операциите селекция, мутация и кръстосване (смесване). За избор на дадена особеност или отклонение се използва „функция приспособление” (fitness function). Генетичните алгоритми се използват предимно при оптимизирането на топологията на невронните мрежи и теглата им. Въпреки това те могат да се използват за моделиране и самостоятелно;
- Клъстерен анализ - разделя разнородните данни на хомогенни или полухомогенни групи. Този метод позволява наблюдението на данните класифицирани по общи признаци. Клъстеризацията разширява възможностите за прогнозиране;

- Сравнителен анализ - тези алгоритми се базират на откриването на някой аналози от миналото, най-близки до текущата ситуация с цел да се уточни стойността или да се предскажат възможните резултати;
- Иновационен анализ (advanced analytics) – сложен статистически анализ, анализ в реално време (OLAP);
- Предвиждащ анализ (Predictive analytics) – фокусира се повече върху елементите на DM за извличане на резултати и вземане на решения, като в същото време автоматизира процесите за DM. Тези автоматизирани процеси облекчават подготвянето на данните (модел за проверка на качеството на данните), което позволява фокусът да бъде основно върху резултатите.

Повечето методи на DM са разработени в рамките на теорията на изкуствения интелект.

АНАЛИЗ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ИЗПОЛЗВАНЕ НА DATA MINING В ЕЛЕКТРОНЕН УНИВЕРСИТЕТ

Широкото разпространение на информационните и комуникационни технологии (ИКТ) в днешно време в обществото ни налага необходимостта от глобална образователна реформа в традиционните обучаващи системи. Според [8] обучението, базирано на ИКТ е “най-значимото постижение в образованието в последния четвърт век. Във висшето образование ИКТ може да се проследи в [10]:

- увеличаване на компютърните ресурси, включващи web-базирани технологии, нарастване на образователните on-line ресурси, административни услуги, доставяни чрез мрежовите ресурси;
- организационни промени;
- нарастване на качеството на обучение и важността от повишаване квалификацията на персонала;
- промени в социалните дейности, напр. увеличаване на обучаващите се по принципа „обучение през целия живот”.

Съществуващата образователна реформа е базирана на различни обучаващи среди, които нямат явна граница между материалния и виртуалния свят. Ключов фактор за успех е те да се интегрират, и да се прилага стратегия,

базирана на текущата обучаваща теория. Вземането на решения за процеса на обучение изисква изследване на поведението на студентите, анализиране на данни и оценяване на ефективността от педагогическите стратегии. Средствата на DM дават възможност за изграждане на интегрирана информационна система, която да поддържа повечето университетски дейности и услуги в един електронен университет.

Предпоставки, които налагат използването на DM за решаване на различните задачи, свързани с управлението и функционирането на електронен университет са напр.:

- С използването на електронен документооборот, средства за автоматично събиране на данни, WWW и т.н. нараства обема на данните, които трябва да се поддържат и обработват и се усложнява структурата на съхраняваната информация.
- Развиват се големи, интегрирани бази от данни. Те са твърде големи за традиционните статистически средства. Информационното търсене и статистическия анализ не могат да се справят с нарастващия обем данни и усложнената им структура, а и е необходимо да се знае точно какво се търси. Като резултат се получават много данни, но малко информация за аналитика;
- Недостиг на време и ресурси за анализиране на всички връзки, които могат да са информативни;
- Откриване на закономерности в данните, които могат да служат за разбиране и прогнозиране на академичните дейности на студентите.

Технологията DM може да се приложи в различни направления електронен университет, някои, от които са разгледани по-долу.

3.1. Анализ на бюджета и снабдяването на основните звена.

Ако данните, получени от работата на моделите [2, 16, 23, 24] се подадат като входен вектор на трислойна невронна мрежа, обучавана по метода “Backpropagation”, тя може да извлече информация за относителните тегла на отделните структурни звена в бюджета на електронен университет, и така да се планират оптимално средствата и материално-

техническото обслужване. Такъв тип DM техника за прогнозиране е реализирана в [11];

3.2. Изучаване на модела на процеса на електронно обучение

В [5] е анализирано приложението на технологията Data mining за персонализиране на курсове за дистанционно обучение. В [15] е създаден модел, който описва организацията на електронно обучение в локалната мрежа на електронен университет. Въвеждат се критерии за оценяване знанията на студентите по зададени теми, чрез прилагане на оценки от интуиционистки размити множества. В [12] оценките на студентите се реализират от трислойна невронна мрежа, на входовете на която постъпват конкретните отговори на студентите, както и верните отговори.

3.3. Моделиране на студентите

В [30] е представен метод за прилагане на технологията DM за моделиране на студентите в среда на web-базирано обучение. Чрез прогнозиране на академичните дейности на студентите може да се планират и подобрят учебните програми, както и процеса на обучение, изпитване, дипломиране и израстване на обучаемите в обучаващи. За да е ефективно изследването е необходимо то да се проведе за дълъг период от време – поне 10-30 години [18].

Използвайки техниката „класификация” може да се идентифицира типа на студентите, които желаят да се запишат и завършат различни специалности и магистърски курсове. Когато се определи кои студенти ще се привличат или ще участват в класирането може да се определи вероятността те да завършат университета.

Друга възможност е да се предвиди кои студенти ще отпаднат и кои ще завършат специалността. Критичното време по време на обучението е между втората и третата година от следването. Ако студентите отпаднат или се прехвърлят в друга специалност и това може да бъде предвидено, то тогава тяхното академично развитие може да бъде подпомогнато посредством допълнителни консултации, курсове за допълване на знанията или дори създаването на интересни интерактивни занимания с цел по-лесно продължаване на обучението. Технологията Data mining също така може да се използва за изясняване защо една група от студенти отпада от обучението, или кои са най-важните фактори за тяхната успеваемост по време на обучението им. До-

пълнително може да бъде направено сравнение на показателите през годините.

Основна дейност на едно висше училище е настоящето търсене на студенти, които да се обучават в него. Подходящ модел на този процес може да отговори на въпроса коя група от потенциални студенти е най-желателна за обучение. За целта може да се приложат техниките “регресия” и “класификация”.

3.4. Анализ на e-learning системи

Оценяване и подобряване на e-learning системи [6] чрез откриване на полезна обучаваща информация от обучаващи програми [31]. В [19] е създаден модел на оценъчен модул на електронно обучение с интуиционистки размити оценки. Въвеждат се критерии за оценяване на отговорите на студентите. Окончателната оценка се формира на базата на множество оценъчни единици (задача, тест, изпит за оценяване и самооценяване), за всяка, от които се използват теглови коефициенти, представени чрез интуиционистки размити оценки. В [7] е конструиран модел на процеса на оценяване на решаваните от студенти задачи. Оценките, отчитащи знанията на студентите по даден модул се формират на базата на множество размити оценки, свързани със съответните задачи. Разгледани са три алгоритъма на оценяване на получените от всеки студент отговори. Формираната окончателна оценка в модели [7] и [19] може да се използва при анализ на знанията на студентите. Чрез използване на DM техниките обучаващите могат асинхронно да анализират и разбират различни характеристики на обучаемите и на материалите за обучение. Това ще помогне да предвиди учебното съдържание и необходимите дейности за усвояването му. Анализите на резултатите от работата на моделите [17, 14, 21, 25] могат да служат за изготвяне на оптимални учебни планове и учебни графици, както и да се прогнозира тяхното качество [22]. Разбирайки кои дисциплини и специалности са желани могат да се предвидят бъдещите приходи, по-ефективно да се планират средствата и съответно необходимия персонал;

3.5. Оценяване преподаватели и служители.

В [13] е разгледан процеса на оценяване на преподавателите в цифров университет. Оценката на преподавателя е функция на усреднената оценка на студентите от изпита за курса, усреднената оценка от студентските отговори на анкетите за преподавателя и

оценка за научната дейност на преподавателя. Прилагането на DM техника върху получените оценки може да спомогне за изграждане на представа за цялостното развитие. Оценяване на удовлетвореността на преподавателите е представена в [26], като анализът е извършен чрез техниката “дърво на решенията”, реализирана чрез Java DM [5]. В случая целевия атрибут, чиято стойност ще се предвижда е: “удовлетвореност на преподавателя”. Стойността му може да бъде: удовлетворен или неудовлетворен от своята работна позиция. Използвайки класификационна функция може да се определи профила на преподавателите. По-доброто разбиране на поведението им, позволява на организацията да разработи бизнес план за повишаване на тяхната удовлетвореност.

3.6. Компютърна безопасност и защита на информацията

Целта на компютърната безопасност е да се обезпечи конфиденциалност и цялостност на данните. Средствата на DM могат да се приложат за моделиране и анализ на външни и вътрешни атаки. Напр. чрез класификация може да се построи модел на видовете атаки. При наличие на някаква заплаха за сигурността на информационната система средствата на DM могат да подпомогнат локализирането на проблема и след това вземането на решение как да се реагира. В [29] е реализирана невронна мрежа, която извършва анализ и филтрация на електронната поща и Web трафика за спам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В материала се дискутират някои възможности за приложение на технологията Data Mining в електронен университет. Представени са различни типове DM техники и са дадени примери за конкретното им използване.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chattamvelli, *Data Mining Methods*, Narosa Book Distributors, Pvt, Ltd, 2008.
2. Dimitrakiev, D., S. Sotirov, E. Sotirova, D. Orozova, A. Shannon, Hr. Panayotov, *Generalized Nets and Related Topics. Foundations*. Vol. II, System Research Institute, Polish Academy of Sciences, Warsaw, 2008, p. 57.
3. Fayyad, Piatetsky-Shapiro, Smyth, and Uthurusamy, *Advances in Knowledge Discovery and Data Mining*, AAAI/MIT, 1996.

4. Hamalainen, W., Suhonen, J., Sutinen, E., & Toivonen, H., *Data mining in personalizing distance education courses*. In World conference on open learning and distance education, Hong Kong. 2004.
5. Hornick M., E. Marcade, S. Venkayala, *Java Data Mining: Strategy, Standard, and Practice, A Practical Guide for Architecture, Design, and Implementation, Elsevier, 2007.*
6. Hwang, W., C. Chang and G. Chen, *The relationship of learning traits, motivation and performance-learning response dynamics*, Computers & Education Journal 42 (2004) (3), p. 267.
7. Melo-Pinto, P., T. Kim, K. Atanassov, E. Sotirova, A. Shannon and M. Krawczak, *Issues in the Representation and Processing of Uncertain and Imprecise Information*, Warszawa, 2005, p. 241.
8. Moore, M.G. and Anderson, W., Eds. *Handbook of Distance Education*. Philadelphia: Lawrence Erlbaum Associates, Inc., 2003.
9. Parsaye K., *A Characterization of Data Mining Technologies and Processes, The Journal of Data Warehousing*. 1998.
10. Price, S., et al, *Review of the impact of technology-enhanced learning on roles and practices in Higher Education*, <http://www.lonklab.ac.uk/kscope/impact/dmdocuments/Reviewdocument.pdf>
11. Sotirov, S., D. Orozova, E. Sotirova, *SIELA, XVI-th International Symposium on Electrical Apparatus and Technologies*, 2009.
12. Sotirov, S., E. Sotirova, D. Orozova, *Intuitionistic Fuzzy Sets*, Thirteen Int. Conf., Sofia, 2009.
13. Shannon A., D. Dimitrakiev, E. Sotirova, M. Krawczak, T. Kim, *Cybernetics and Information Technologies, Vol 9, No 2*. Sofia, 2009, p. 69.
14. Shannon A., D. Langova-Orozova, E. Sotirova, I. Petrounias, K. Atanassov, P. Melo-Pinto and T. Kim, *Advanced Studies in Contemporary Mathematics*, S.Korea, 8 (2004), No 1, p. 23.
15. Shannon, A., E. Kerre, E. Szmidt, E. Sotirova, I. Petrounias, J. Kacprzyk, K. Atanassov, M. Krawczak, P. Melo-Pinto, S. Mellani, T. Kim, *Advanced Studies in Contemporary Mathematics, Vol 9, No 1*, 2004, p. 41.
16. Shannon, A., E. Sotirova, N. Ralev, I. Petrounias, Kr. Atanassov, M. Krawczak, P. Melo-Pinto, V. Taseva, *Proc. of the International Workshop on Generalized nets*, Sofia, 2003, p. 1.
17. Shannon, A., B. Riecan, D. Orozova, E. Sotirova, K. Atanassov, M. Krawczak, P. Georgiev, R. Nikolov, S. Sotirov, T. Kim, *Intuitionistic Fuzzy Sets*, Twelfth Int. Conf. Vol. 14, Sofia, 2008 2, p. 84.
18. Shannon, A., D. Langova-Orozova, E. Sotirova, K. Atanassov, P. Melo-Pinto, T. Kim, *Advanced Studies in Contemporary Mathematics Vol 10, No 2*, 2005, p. 175.
19. Shannon, A., D. Langova-Orozova, E. Sotirova, K. Atanassov, P. Melo-Pinto, T. Kim, *Computational Intelligence, Theory and Applications, Computer Science I, Springer*, (2005), p. 291.
20. Shannon, A., D. Orozova, E. Sotirova, K. Atanassov, M. Krawczak, P. Melo-Pinto, R. Nikolov, S. Sotirov, T. Kim, *IEEE "Intelligent Systems"*, (2008), p.16-25.
21. Shannon, A., D. Orozova, E. Sotirova, K. Atanassov, M. Krawczak, P. Chountas, P. Georgiev, R. Nikolov, S. Sotirov, T. Kim, *Proc. of the Nine International Workshop on Generalized Nets, Sofia*, Vol. 2, 2008, p.71.
22. Shannon, A., D. Orozova, E. Sotirova, M. Hristova, K. Atanassov, M. Krawczak, P. Melo-Pinto, R. Nikolov, S. Sotirov, T. Kim, *Springer*, (2009) (in press).
23. Shannon, A., E. Sotirova, J. Kacprzyk, M. Krawczak, N. Ralev, *Proc. of the International Workshop on Intuitionistic Fuzzy Sets and Generalized Nets*, Warszawa, 2002, p. 43.
24. Shannon, A., E. Sotirova, K. Atanassov, M. Krawczak, N. Ralev, *Proc. of the International Workshop on Intuitionistic Fuzzy Sets and Generalized Nets*, Warszawa, 2001, p. 41.
25. Shannon, A., E. Sotirova, K. Atanassov, M. Krawczak, P. Melo-Pinto, S. Sotirov, T. Kim, *Proceedings of the Seven International Workshop on Generalized Nets*, Sofia, 2006, p. 25.
26. Sotirova, E., D. Orozova, *System Research Institute, Polish Academy of Sciences*, Warsaw, 2009 (in press).
27. Stepaniuk, J., Rough, *Granular Computing in Knowledge Discovery and Data Mining*, Studies in Computational Intelligence, Springer, Vol. 152, (2008).
28. Sumathi, S., S.N. Sivanandam, *Introduction to Data Mining Principles and its Applications*

- tions, Studies in Computational Intelligence, Springer, Vol. 29, (2006).
29. Sotirov, S., *Issue on Intuitionistic Fuzzy Sets and Generalized Nets, Vol 4*, Warszawa, 2007, п. 43.
30. Tang and McCalla, 2002 Tang, T., & McCalla, G. *Eighteenth national conference on artificial intelligence*, Menlo Park, CA, USA (2002), p. 967.
31. Zaïane, O., & Luo, J. *Proceedings of conference on advanced technology for education*, Banff, Alberta, 2001, p. 60.

Представена за печат на 30.09.2009 г.

ПОЛОЖЕНИЕТО НА ТЕЖКА НИШКА СЪС ЗАКАЧЕНА ТЕЖЕСТ
 ПОД ВЪЗДЕЙСТВИЕТО НА СИЛОВО ПОЛЕ

Станчо Павлов, Станчо Едрев

THE SHAPE OF HEAVY THREAD WITH ATTACHED LOAD UNDER THE
 INFLUENCE OF A STRENGTH FIELD

Stancho Pavlov, Stancho Edrev
 E-mail: stancho_pavlov@yahoo.com

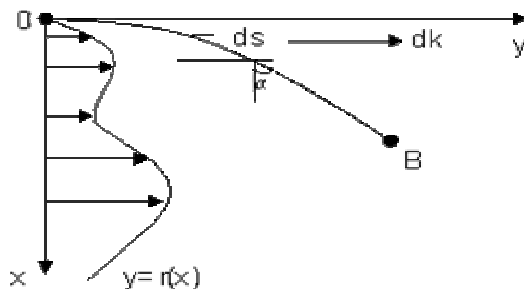
ABSTRACT

The article treats the question of the thread shape influenced by a strength field of an attached load. Differential equations have been received for defining the shape of the thread depending on the outside field.

Key words: thread, field, shape, influence

ВЪВЕДЕНИЕ

Ще разгледаме механична система, състояща се от нишка със закачена на нея тяло – В подложена на въздействието на поле. Избрана е координатна система, посочена на фиг. 1.



Фиг. 1. Постановка на задачата.

Предполагаме, че силовите линии на полето са успоредни на оста Оу и се задават с функцията $y=r(x)$.

Нека полето действа върху малък линеен участък на нишката – ds със сила dk , пропорционална на $\sin\alpha \cdot ds = dx$, където α е ъгълът на наклона на ds :

$$dk = r(x) \cdot dx \quad (1)$$

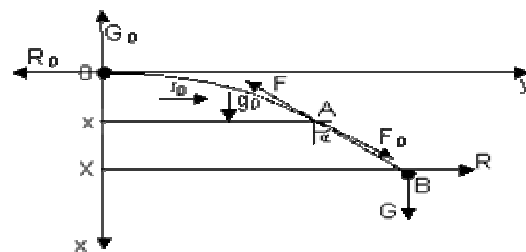
Нека формата на нишката е определена с уравнение $y=y(x)$, а на участъка ds действа силата на тежестта $\rho ds = \rho \sqrt{1 + y'^2} dx$.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Върху тежестта В действат силите G и R , където силата R отразява действието на полето върху В (фиг. 2).

Така поставен проблема е с приложение при изследване на формата на въже с тежест, спуснато от движеща се лодка. Очевидно $r(x)=\text{const}$ е съпротивителната сила на средата и тази среда може да се счита за нехомогенна с хоризонтално разположени слоеве.

Този модел се прилага и за изследване на формата на закрепена тежка нишка, висяща във въздуха и подложена на силата на вятъра.



Фиг. 2. Означения.

В участъка ОА от нишката действа силата на опън в точката О с компоненти G_0 и R_0 , силата предизвикана от силовото поле r_0 и силата на тежестта на нишката в този участък.

След проектиране по осите Ох и Оу получаваме съответно:

$$F \sin \alpha = R_0 - \int_0^x r(x) dx \quad (2)$$

$$F \cos \alpha = G_0 - \rho \int_0^x \sqrt{1 + y'^2} dx$$

За участъка АВ получаваме за същите стойности:

$$F \sin \alpha = R + \int_x^x r(x) dx \quad (3)$$

$$F \cos \alpha = G + \rho \int_x^x \sqrt{1 + y'^2} dx$$

От тези две уравнения получаваме естествените равенства:

$$R_0 - R = \int_0^x r(x) dx \quad (4)$$

$$G_0 - G = \rho \int_0^x \sqrt{1 + y'^2} dx = \rho L$$

където L е дължината на нишката.

Интегралната функция $\int_0^x r(x) dx$ ще считаме за известна и ще я означаваме с R(x).

Тъй като R_0 и R са известни, от първото равенство можем да определим X.

За да получим диференциално уравнение на формата $y = y(x)$ ще разделим почленно уравненията от (2) получаваме:

$$y' = \frac{R_0 - R(x)}{G_0 - \rho \int_0^x \sqrt{1 + y'^2} dx} \quad (5)$$

Означаваме изведената функция от числителя с $f(x)$ и получаваме:

$$G_0 - \rho \int_0^x \sqrt{1 + y'^2} dx = \frac{f(x)}{y'}$$

С диференциране на двете страни получаваме диференциалното уравнение на формата на нишката при известни R_0 и G_0 .

$$\rho \sqrt{1 + y'^2} = - \left(\frac{f(x)}{y'} \right)' \quad (6)$$

За получаване на параметричното уравнение на нишката: $x=x(s)$; $y=y(s)$, ще използваме естествената параметризация с

параметър $s = \int_0^x \sqrt{1 + y'^2} dx$ който е текущата дължина на нишката.

Производните на x и y спрямо параметъра s означаваме с точки.

$$\frac{dx}{ds} = \dot{x}; \quad \frac{dy}{ds} = \dot{y}$$

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 = 1$$

От равенството (5) получаваме:

$$y' = \frac{f(x)}{G_0 - \rho s} \text{ и привеждаме във вида}$$

$$\frac{\dot{y}}{\dot{x}} = \frac{f(x)}{G_0 - \rho s}$$

След повдигане на квадрат и прибавяне на единица получаваме:

$$\frac{1}{\dot{x}^2} = \left(\frac{f(x)}{G_0 - \rho s} \right)^2 + 1$$

Последното е едно обикновено диференциално уравнение от първи ред, решимо с използване на числени методи.

Аналогично се получава и второто уравнение от системата:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\dot{x}^2} &= \left(\frac{f(x)}{G_0 - \rho s} \right)^2 + 1 \\ \frac{1}{\dot{y}^2} &= \left(\frac{G_0 - \rho s}{f(x)} \right)^2 + 1 \end{aligned} \right. \quad (7)$$

Уравненията (4) могат да послужат за проверка на получените резултати.

Системата (7) е решима числено, но не е посочено кои са наличните или крайните условия за окончателно получаване на решението.

ЛИТЕРАТУРА

1. Габрюк В.И. Крючковых рыболовных систем. Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет. www.rae.ru/use/pdf/2005/11/2.
2. Суслов Г. К., *Основи на аналитичната механика*, С. Наука и изкуство, 1976, 285с.

Представена за печат на 10.10.2009 г.

**ВЪЗДЕЙСТВИЕ НА МНОГОЛЪЧЕВОТО ЪГЛОВОТО РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА
МОЩНОСТТА ВЪРХУ КАПАЦИТЕТА НА РАДИОКАНАЛ С ПРОСТРАНСТВЕНА
ДИВЕРСИФИКАЦИЯ**

Димитър Вълчев

**IMPACT OF THE MULTIPATH ANGULAR POWER DISTRIBUTION ON THE RADIO
CHANNEL CAPACITY WITH SPATIAL DIVERSITY**

Dimitar Valchev

E-mail: dvalchev@ece.neu.edu

ABSTRACT

This paper presents a study of the impact of the angular power distribution in multipath channels on the capacity of these channels. This dependence is experienced through the spatial-cross correlation of the received signal envelope at two positions in space. This study provides an insight of the receive diversity techniques necessary to achieve a given capacity gain given the angular multipath power distribution and the carrier frequency.

Key words: *Channel capacity, fading, multipath channels, propagation, scattering*

INTRODUCTION

An important phenomenon observed in wireless communication channels is the small-scale (or multipath) fading due to the interference of numerous waves incident to the receiver in a local area. The fading causes a degradation in capacity. One way to overcome this degradation is to use a spatial diversity at the receiver. Studies show [1] that capacity increases linearly with the increase of the number of receive branches provided that the fading at the different branches is uncorrelated. However, in realistic channels there is a non-zero cross-correlation between two receiver branches placed at a limited distance. If the fading at two branches is highly correlated, a less diversity gain is achieved. Therefore it is important to study the impact on the capacity using receiver branches with non-zero cross-correlation of the received faded signal envelope. In studying the multipath propagation in the classical literature [2, 3, 4], usually there is an assumption for isotropic scattering environment leading to a uniform angular multipath power distribution. This assumption is rather unrealistic except in a very densely populated area. More realistic

models have been presented for characterizing non-isotropic channels [5, 6, 7] in which the multipath is characterized by *directivity*.

The paper is organized as follows. Section II introduces a definition of ergodic capacity in a multipath fading channel and shows its dependence on the spatial cross-correlation of the received signal envelope. In Section III a simple and mathematically tractable approximate cross-correlation function based on the angular multipath power distribution is presented. This gives a way to explicitly evaluate the dependence of the ergodic capacity on the angular power distribution in the multipath channel. Finally, section IV concludes the paper.

**CAPACITY IN MULTIPATH FADING
CHANNELS**

A key difference from the additive white Gaussian noise (AWGN) channel is the multipath fading due to the constructive and destructive interference of numerous superimposed waves. This means that the signal-to-noise ratio (SNR) is no longer constant but becomes a random process. Therefore, the classical Shannon capacity given by

$$C = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{SNR}{\sigma^2} \right) \quad (1)$$

is itself a random process being a function of a random process. Two measures are defined for the capacity in this case: outage capacity and ergodic capacity. An $a\%$ outage capacity is defined as the data rate that can be supported with outage probability of $a\%$ - the probability that the mutual information drops below the cutoff rate of the channel. The ergodic capacity is the temporal average of the mutual information over the fading distribution of the channel, given by

$$\langle C \rangle = E \left\{ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{SNR}{\sigma^2} \right) \right\} \quad (2)$$

The fading distribution of the channel is assumed to be complex Gaussian, leading to Rayleigh distributed received signal envelope for a zero-mean Gaussian fading statistics, and Ricean distributed received signal envelope for a nonzero-mean Gaussian fading statistics. The ergodic capacity measure with Rayleigh distributed received signal envelope will be considered in this paper.

In [8] the authors derive closed form expressions for the ergodic capacity for a maximal-ratio combining receive diversity at four transmit adaptation policies: optimal power and rate adaptation (OPRA), optimal rate adaptation with constant power (ORA), truncated channel inversion with fixed rate (TIFR), and complete channel inversion with fixed rate (CIFR). For simplicity and to explicitly show the impact of the correlation between two adjacent branches, a two-branch receive diversity is considered here. In [8] the ergodic capacities for the four different transmit adaptation policies are given. The ergodic capacities for OPRA, ORA, TIFR and CIFR transmit adaptation policies, respectively, are

$$\frac{\langle C \rangle_{\text{OPRA}}}{B} = \frac{1 + \sqrt{\rho}}{2\sqrt{\rho}} \log_2(e) E_1 \left(\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 + \sqrt{\rho})} \right) - \frac{1 - \sqrt{\rho}}{2\sqrt{\rho}} \log_2(e) E_1 \left(\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 - \sqrt{\rho})} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\langle C \rangle_{\text{ORA}}}{B} = \frac{1 + \sqrt{\rho}}{2\sqrt{\rho}} \log_2(e) e^{\frac{1}{\bar{\delta}(1 + \sqrt{\rho})}} E_1 \left(\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 + \sqrt{\rho})} \right) - \frac{1 - \sqrt{\rho}}{2\sqrt{\rho}} \log_2(e) e^{\frac{1}{\bar{\delta}(1 - \sqrt{\rho})}} E_1 \left(\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 - \sqrt{\rho})} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\langle C \rangle_{\text{TIFR}}}{B} = \log_2 \left(1 + \frac{2\sqrt{\rho}\bar{\delta}}{E_1 \left(\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 + \sqrt{\rho})} \right) - E_1 \left(\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 - \sqrt{\rho})} \right)} \right) \times \left[\frac{1 + \sqrt{\rho}}{2\sqrt{\rho} \ln 2} \log_2(e) e^{-\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 + \sqrt{\rho})}} - \frac{1 - \sqrt{\rho}}{2\sqrt{\rho} \ln 2} \log_2(e) e^{-\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 - \sqrt{\rho})}} \right] \quad (5)$$

$$\frac{\langle C \rangle_{\text{CIFR}}}{B} = \log_2 \left(1 + \frac{2\sqrt{\rho}\bar{\delta}}{\ln \left(\frac{1 + \sqrt{\rho}}{1 - \sqrt{\rho}} \right)} \right) \quad (6)$$

where B is the bandwidth, $E_n(\bullet)$ is the n -th order exponential integral function, $\bar{\delta}$ is the average received signal-to-noise ratio, δ_0 the cutoff signal-to-noise ratio below which no data is sent, and ρ is the correlation of the fading signal envelope at the two antenna elements. The value of δ_0 must satisfy [8]

$$\frac{1}{2\sqrt{\rho}\bar{\delta}} \left[E_0 \left(\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 + \sqrt{\rho})} \right) - E_0 \left(\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 - \sqrt{\rho})} \right) + E_1 \left(\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 - \sqrt{\rho})} \right) - E_1 \left(\frac{\delta_0}{\bar{\delta}(1 + \sqrt{\rho})} \right) \right] = 1 \quad (7)$$

Special attention shall be given to the envelope correlation for the fading signal, which determines the ergodic capacity in (3)–(6).

SPATIAL CROSS-CORRELATION OF THE RECEIVED SIGNAL ENVELOPE

The receiver is assumed mobile and its two receiver elements are assumed aligned to the travel direction. For a three-dimensional propagation and a three-dimensional travel direction of the receiver in [7] the authors derive the following approximate and mathematically tractable cross-correlation function

$$\rho(r, \theta, \phi) \approx e^{-15.33\sigma(\theta, \phi) \left(\frac{r}{\lambda} \right)^2} \quad (8)$$

where the quantity $\sigma(\theta, \phi)$ is termed *fading rate variance* of the received signal, directly proportional to the Doppler spread of the

received fading signal [5]. The increase of the fading rate variance as a measure of the fluctuation rate leads to a decreased width of the fading signal autocorrelation function. The fading rate variance can be expressed as [7]

$$\sigma(\theta, \phi) = Y^2 \begin{bmatrix} \frac{2}{3} + \xi \left(2 \sin^2 \phi - \frac{2}{3} \right) \\ + \chi \sin 2\phi \cos(\theta - \theta_{\phi 45^\circ}^{\max}) \\ + \zeta \cos^2 \phi \cos(\theta - \theta_{\phi 0}^{\max}) \end{bmatrix} \quad (9)$$

where the parameters Y , ξ , χ , ζ , $\theta_{\phi 45^\circ}^{\max}$ and $\theta_{\phi 0}^{\max}$ are termed *multipath shape factors* [5, 7] defined in terms of the multipath *angular power density* (APD) around the mobile receiver $p(\theta, \phi)$ and its spherical harmonic coefficients S_l^m of l -th degree and m -th order [9], as follows:

Angular Spread:

$$Y = \sqrt{1 - \frac{S_1^{0^2} + |S_1^1|^2}{S_0^{0^2}}}; \quad 0 \leq Y \leq 1 \quad (10)$$

Elevation Constriction:

$$\xi = \frac{1.5S_2^0 S_0^0 - (S_1^{0^2} - 0.5|S_1^1|^2)}{S_0^{0^2} - S_1^{0^2} - |S_1^1|^2}; \quad -0.5 \leq \xi \leq 1 \quad (11)$$

45°-Inclined Constriction:

$$\chi = \frac{2|S_2^1 S_0^0 - S_1^0 S_1^1|^2}{S_0^{0^2} - S_1^{0^2} - |S_1^1|^2}; \quad 0 \leq \chi \leq 1 \quad (12)$$

Azimuthal Constriction:

$$\zeta = \frac{2|S_2^2 S_0^0 - S_1^{1^2}|}{S_0^{0^2} - S_1^{0^2} - |S_1^1|^2}; \quad 0 \leq \zeta \leq 1 \quad (13)$$

Azimuth of Maximum Fading at 45° Elevation:

$$\theta_{\phi 45^\circ}^{\max} = \arg\{S_2^1 S_0^0 - S_1^0 S_1^1\}; \quad 0 \leq \theta_{\phi 45^\circ}^{\max} \leq 2\pi \quad (14)$$

Azimuth of Maximum Fading at Zero Elevation:

$$\theta_{\phi 0}^{\max} = \arg\{S_2^2 S_0^0 - S_1^{1^2}\}; \quad 0 \leq \theta_{\phi 0}^{\max} \leq \pi \quad (15)$$

The expressions for the necessary particular spherical harmonic coefficients S_l^m are

$$S_0^0 = \int_0^{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} p(\theta, \phi) \cos \phi d\phi d\theta, \quad (16)$$

$$S_1^0 = \int_0^{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} p(\theta, \phi) \sin \phi \cos \phi d\phi d\theta, \quad (17)$$

$$S_1^1 = \int_0^{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} p(\theta, \phi) \cos \phi e^{j\theta} \cos \phi d\phi d\theta \quad (18)$$

$$S_2^0 = \int_0^{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} p(\theta, \phi) \left(\sin^2 \phi - \frac{1}{3} \right) \cos \phi d\phi d\theta \quad (19)$$

$$S_2^1 = \int_0^{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} p(\theta, \phi) \cos \phi \sin \phi e^{j\theta} \cos \phi d\phi d\theta \quad (20)$$

$$S_2^2 = \int_0^{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} p(\theta, \phi) \cos^2 \phi e^{j2\theta} \cos \phi d\phi d\theta \quad (21)$$

It is seen that there is an explicit angular dependence in the expression for the autocorrelation of the received fading signal envelope in (8). This determines an explicit angular dependence in the expressions for the ergodic capacities for OPRA, ORA, TIFR and CIFR transmit adaptation policies after substituting (8) into (3)–(6). This introduces a directional spatial component in the calculation of the channel capacity in multi-element receiver antenna in multipath fading conditions.

For the angular spread $Y=0$ there is only one path incoming to the mobile receiver, the expression in (8) reduces to a constant one, implying no capacity gain when using a two-element antenna compared to a single element. For a positive angular spread the correlation and hence the ergodic capacity depends on the angular orientation of the two-element antenna.

CONCLUSION

This paper addresses the spatial dependence of the capacity in multipath fading channels. The results show that as the multipath power incoming to the receiver becomes more concentrated around a single direction, less capacity gain is obtained when using a receive diversity techniques. For a single faded path the receiver spatial diversity is useless. For a non-zero angular spread of the received multipath power, and for a desired capacity gain, the receiver elements spacing is determined by the spatial cross-correlation functions of the received signal envelope which depend on the angular distribution of the multipath power, and which influences the ergodic capacity of the spatially diversified channel.

REFERENCES

1. E. Telatar, "Capacity of multi-antenna Gaussian channels", AT&T Bell Labs, 1995. Available online: <http://mars.bell-labs.com/cm/ms/what/mars/papers/proof>.
2. R. H. Clarke, "A statistical theory of mobile radio reception", *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 47(6), pp. 957–1000, 1968.
3. M. J. Gans, "A power-spectral theory of propagation in the mobile radio environment", *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 21(1), pp. 28–38, 1972.
4. W. C. Jakes, ed., *Microwave Mobile Communications*, New York, IEEE Press, 1974.
5. G. D. Durgin and T. S. Rappaport, "Theory of multipath shape factors for small-scale fading wireless channels", *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 48(5), pp. 682–693, 2000.
6. D. G. Valchev and D. Brady, "Multipath directivity and spatial selectivity in three-dimensional wireless channels", *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 57(7), pp. 2147–2154, 2009.
7. D. G. Valchev and D. Brady, "Three-dimensional multipath shape factors for spatial modeling of wireless channels", *IEEE Trans. Wireless Commun.*, vol. 8(10), pp. 1–10, 2009.
8. J. W. Shao, M.-S. Alouini and A. J. Goldsmith, "Impact of fading correlation and unequal branch gains on the capacity of diversity systems", *IEEE 49th Veh. Technol. Conf.*, Houston, TX, pp. 2159–2163, 1999.
9. W. W. Bell, *Special Functions for Engineers*, Dover, 2004.

Представена за печат на 10.10.2009 г.

ЧИСЛЕНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА МНОГОЛЪЧЕВА НАСОЧЕНОСТ ЧРЕЗ КОРЕЛАЦИЯ НА СИГНАЛ В БЕЗЖИЧНИ КАНАЛИ С ФАДИНГ

Димитър Вълчев

NUMERICAL DETERMINATION OF A MULTIPATH DIRECTIVITY THROUGH A SIGNAL CORRELATION IN FADING WIRELESS CHANNELS

Dimitar Valchev

E-mail: dvalchev@ece.neu.edu

ABSTRACT

This paper presents a method for measuring the multipath directivity in a wireless channel through a fading signal correlation estimation. This numerical method can be implemented on a computational platform such as the Matlab environment. Multipath directivity measures are obtained for both the two-dimensional horizontal and the three-dimensional radio propagation model. As the multipath becomes more concentrated around a single direction, the correlation estimation becomes wider and the corresponding directivity metric decreases down to zero. On the opposite side, as the multipath becomes more uniform around the receiver, the correlation estimation becomes narrower and the corresponding directivity metric increases up to one.

Key words: fading, multipath channels, propagation, scattering

INTRODUCTION

The wireless communication channels are characterized by a multipath propagation mechanism. The multipath leads to interference of numerous radio waves incident to the receiver in a local area (volume) and causes small-scale fading. A key small-scale fading characteristic of the wireless channel is its spatial selectivity which impacts on the performance of the communication system and determines the spatial diversity strategy to increase that performance. The spatial selectivity is related to the multipath angular power density (APD) at the mobile unit [1]. In [2] and [3] the authors develop the concept of multipath angular spread as a measure of multipath directivity in two dimensions and in three dimensions, respectively, in order to characterize the spatial selectivity in any non-isotropic wireless channel with the isotropic channel as a special case. The angular spread in [2] is defined in terms of zeroth and first complex Fourier coefficients of the APD in the horizontal plane. The angular spread in [3] is defined in terms of zeroth-degree-

zeroth-order, first-degree-zeroth-order and first-degree-first-order spherical harmonic coefficients of the APD in the three-dimensional space. The statistical meaning of the angular spread is that it is a measure of the second-order fading statistics in a local area or local volume, averaged over all the possible travel directions of the mobile unit. Once having obtained the multipath directivity measure, the average second-order fading statistics, such as the level-crossing rate and the average fade duration [4] can be easily found.

The next section introduces to the angular spread metrics defined in [2] and [3]. Next, the method of determining the multipath directivity is developed in the two-dimensional horizontal channel model. Next, the method of determining the multipath directivity is developed in the three-dimensional channel model.

MULTIPATH DIRECTIVITY MEASURES

In [2] and [3] the authors define multipath directivity measures termed angular spreads in the two-dimensional horizontal model and the

three-dimensional model, respectively. The angular spreads in both models are scalar quantities, ranging from 0 to 1. Angular spread of 0 indicates only a single path coming to the receiver. A positive angular spread indicates a directional *bias* of the multipath, with the value of 1 indicating a uniform multipath distribution over all directions. Note that different multipath configurations are possible, either continuous or discrete. Based on those angular spreads, the authors derive approximate signal envelope normalized autocorrelation functions, averaged over all the directions. Then, the argument of the autocorrelation function at the de-correlation level of e^{-1} [2] is termed coherence distance d_c and also is expressed in terms of the corresponding angular spread as

$$d_{c(2D)} = \frac{\lambda}{\Lambda\sqrt{23}} \quad (1)$$

$$d_{c(3D)} = \frac{\lambda}{Y\sqrt{15.33}} \quad (2)$$

where λ is the signal carrier wavelength, Λ is the angular spread, defined in the two-dimensional horizontal channel model [2] and Y is the angular spread, defined in the three-dimensional channel model [3].

When the corresponding envelope correlation functions are estimated and at de-correlation level of e^{-1} the corresponding coherence distance estimates $\hat{d}_{c(2D)}$ and $\hat{d}_{c(3D)}$ are obtained, the corresponding angular spread estimates are found from the expressions

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\hat{d}_{c(2D)}\sqrt{23}} \quad (3)$$

$$\hat{Y} = \frac{1}{\hat{d}_{c(3D)}\sqrt{15.33}} \quad (4)$$

AUTOCORRELATION IN THE HORIZONTAL MODEL

The method of determining the multipath directivity in the two-dimensional horizontal channel model is based on the correlation along two perpendicular directions of the field created by a particular APD $p(\theta)$, with θ being the azimuth in the horizontal plane. The APD $p(\theta)$ is the input parameter for the analysis. It can be created by measuring the field around the mobile unit in a given location. Then it is discretized in order to be applicable for a computer-based numerical analysis. The basic method of

representing the discretized input parameter $p(\theta)$ is by a weighted sum of Kronecker delta functions:

$$p(\theta) = \sum_{i=1}^N P_i \delta\left(\theta - \frac{2\pi i}{N}\right) \quad (1)$$

where P_i and $2\pi i/N$ are the power and the azimuth, respectively, of the i -th path in the APD. Based on this description, APDs with arbitrary P_i can be put into (1) as the input parameter for the numerical analysis. Then, the autocorrelation function of the fading signal envelope R incident to the mobile receiver can be obtained as a function of the two-dimensional horizontal x - y plane using the expression

$$R(x, y) = \left| \frac{\sum_{i=1}^N \sqrt{P_i} \exp(j\Phi_i)}{\times \exp\left[-\frac{j2\pi}{\lambda} \left(x \cos \frac{2\pi i}{M} + y \sin \frac{2\pi i}{M}\right)\right]} \right| \quad (2)$$

for some conveniently chosen integer M . Eqn. (2) represents the envelope of the standing wave interference pattern caused by the superposition of N horizontal plane waves with random initial phases Φ_i , uniformly distributed over the interval $[0, 2\pi]$, and amplitudes equal to $\sqrt{P_i}$.

As an example, the autocorrelation of the signal envelope in (2) shall be computed to obtain the directivity measure for a particular APD: $p(\theta)$ being a constant within an azimuthal sector of particular width θ_s , starting at $\theta=0$, and zero outside the sector:

$$p(\theta) = \begin{cases} P & \text{for } 0 \leq \theta \leq \theta_s \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3)$$

Four sector widths θ_s are considered: $\pi/2$, π , $3\pi/2$ and 2π . Monte Carlo simulations of the multipath field are performed with $N=96$ for obtaining 96 equally spaced paths within the sector. For the four mentioned sector widths, $M=384$, 192, 144 and 96, respectively. The resulting envelope autocorrelation of the so formed field is estimated numerically. The results for the four sector widths are shown in Fig. 1. In each subfigure also is shown the decorrelation level of e^{-1} for determining the coherence distance.

It is seen from Fig. 1 that as the sector width increases from $\pi/2$ to 2π , the autocorrelation estimate becomes narrower to reach the minimum width in the case of a uniform APD. The decorrelation level of e^{-1} in each subfigure sets the coherence distance $d_{c(2D)}$. For the four sector widths $\theta_s = \pi/2$, π , $3\pi/2$ and 2π , the estimated

coherence distance is $\hat{d}_{c(2D)} \approx 0.93\lambda, 0.48\lambda, 0.22\lambda$ and 0.21λ , respectively. From the so determined coherence distance, the estimate of the angular spread $\hat{\Lambda}$ is obtained as

$$\hat{\Lambda} = \frac{1}{\hat{d}_{c(2D)}\sqrt{23}} \quad (5)$$

and is $\hat{\Lambda} \approx 0.22, 0.43, 0.95$ and 1 , for $\theta_s = \pi/2, \pi, 3\pi/2$ and 2π , respectively, in agreement with the results in [2].

AUTOCORRELATION IN THE THREE-DIMENSIONAL MODEL

Similarly to the two-dimensional horizontal model, the method of determining the multipath directivity in the three-dimensional channel model is based on the correlation along three perpendicular directions of the field created by a particular APD $p(\theta, \phi)$, with θ being the azimuth in the horizontal plane and ϕ being the elevation. Here, the APD $p(\theta, \phi)$ is also the input parameter for the analysis. It can be created by measuring the field in azimuth and elevation around the mobile unit in a given location. Again, it is discretized in order to be applicable for a computer-based numerical analysis. The basic method of representing the discretized input parameter $p(\theta, \phi)$ is by a weighted sum of bivariate Kronecker delta functions:

$$p(\theta, \phi) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N P_{ik} \delta\left(\theta - \frac{2\pi i}{N}, \phi - \frac{2\pi k}{N}\right) \quad (6)$$

where P_{ik} , $2\pi i/N$ and $2\pi k/N$ are the power, the azimuth and the elevation, respectively, of the ik -th path in the bivariate discretized APD. Based on this description, APDs with arbitrary P_{ik} can be put into (6) as the input parameter for the numerical analysis. Then, the autocorrelation function of the fading signal envelope R incident to the mobile receiver can be obtained as a function of the three-dimensional x - y - z space plane using the expression

$$R(x, y, z) = \left| \sum_{i=1}^I \sum_{k=-K}^K \sqrt{P_{i,k}} e^{j\left(\Phi_{i,k} - \frac{2\pi}{\lambda}\right)} \times \exp \begin{pmatrix} x \cos \frac{\pi i}{M} \cos \frac{\pi k}{M} \\ + y \sin \frac{\pi i}{M} \cos \frac{\pi k}{M} \\ + z \sin \frac{\pi k}{M} \end{pmatrix} \right| \quad (6)$$

with $I \leq 2M$ and $L \leq M/2$ for some conveniently chosen integer M , where $\Phi_{i,k}$ is the random initial phase of the i, k -th path, which phase is uniformly distributed over the interval $[0, 2\pi]$. Eqn. (6) represents the envelope of the standing wave interference pattern caused by the superposition of $(I+1) \times (2L+1)$ three-dimensional plane waves with random initial phases and amplitudes equal to $\sqrt{P_{i,k}}$.

As an example, the autocorrelation of the signal envelope in (6) shall be computed to obtain the directivity measure for a particular APD: $p(\theta, \phi)$ being a constant within an azimuthal-elevational sector of particular width θ_s and height ϕ_s starting at $\theta = 0$ and at $\phi = -\phi_s/2$, and zero outside the sector:

$$p(\theta) = \begin{cases} P & \text{for } 0 \leq \theta \leq \theta_s \text{ and } -\frac{\phi_s}{2} \leq \phi \leq \frac{\phi_s}{2} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3)$$

Four sector sizes (θ_s, ϕ_s) are considered: $(\pi/2, \pi/4)$, $(\pi, \pi/2)$, $(3\pi/2, 3\pi/4)$ and $(2\pi, \pi)$. Monte Carlo simulations of the multipath field are performed with $I=48$, $L=12$ for obtaining 1225 paths, equally spaced both in azimuth and elevation within the sector. For the four mentioned sector sizes, $M=96, 48, 32$ and 24 , respectively. The resulting envelope correlation of the so formed multipath field is estimated numerically. The results for the four sector sizes are shown in Fig. 2. In each subfigure also is shown the decorrelation level of e^{-1} for determining the coherence distance.

It is seen from Fig. 2 that as the sector size increases from $(\pi/2, \pi/4)$ to $(2\pi, \pi)$, the autocorrelation estimate becomes narrower to reach the minimum width in the case of a spherically uniform APD. The decorrelation level of e^{-1} in each subfigure sets the coherence distance $d_{c(3D)}$. For the four sector sizes $(\theta_s, \phi_s) = (\pi/2, \pi/4)$, $(\pi, \pi/2)$, $(3\pi/2, 3\pi/4)$ and $(2\pi, \pi)$, the estimated coherence distance is $\hat{d}_{c(3D)} \approx 0.54\lambda, 0.33\lambda, 0.26\lambda$ and 0.25λ , respectively. From the so determined coherence distance, the corresponding angular spread estimate \hat{Y} is obtained as

$$\hat{Y} = \frac{1}{\hat{d}_{c(3D)}\sqrt{23}} \quad (5)$$

and is $\hat{\Lambda} \approx 0.48, 0.82, 0.97$ and 1 , for $(\theta_s, \phi_s) = (\pi/2, \pi/4)$, $(\pi, \pi/2)$, $(3\pi/2, 3\pi/4)$ and $(2\pi, \pi)$, respectively, in agreement with the results in [3].

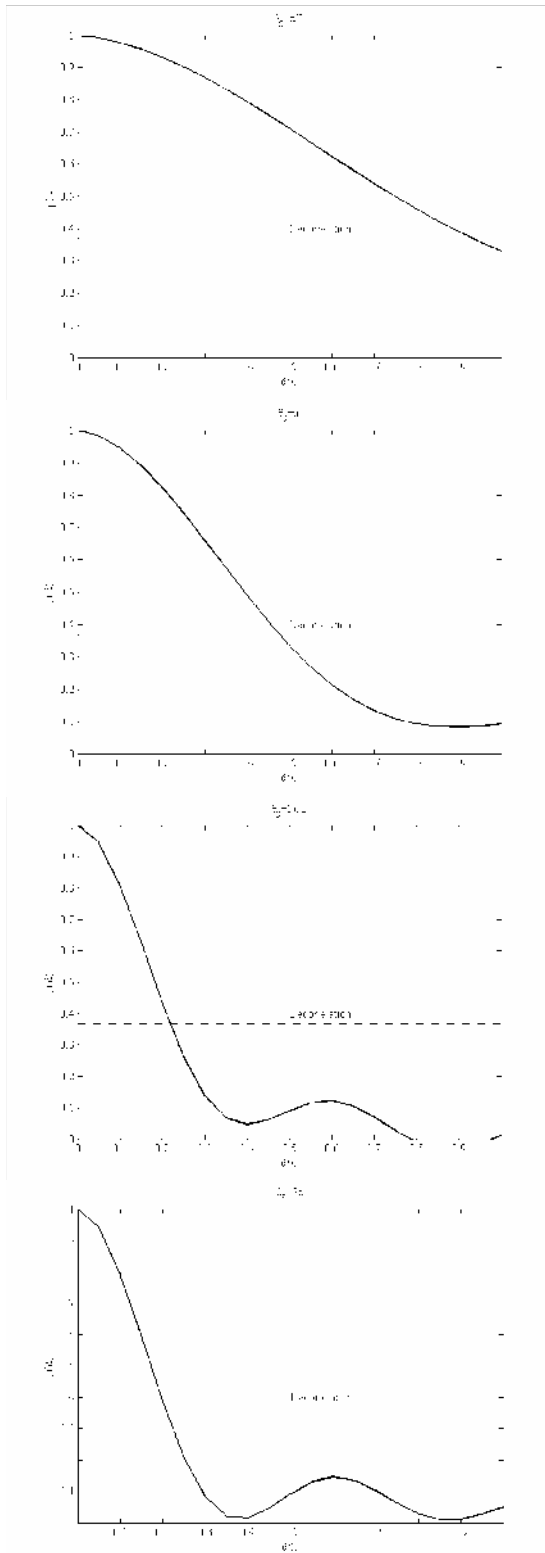


Fig. 1. Autocorrelation estimates of the signal envelope in the 2D model.

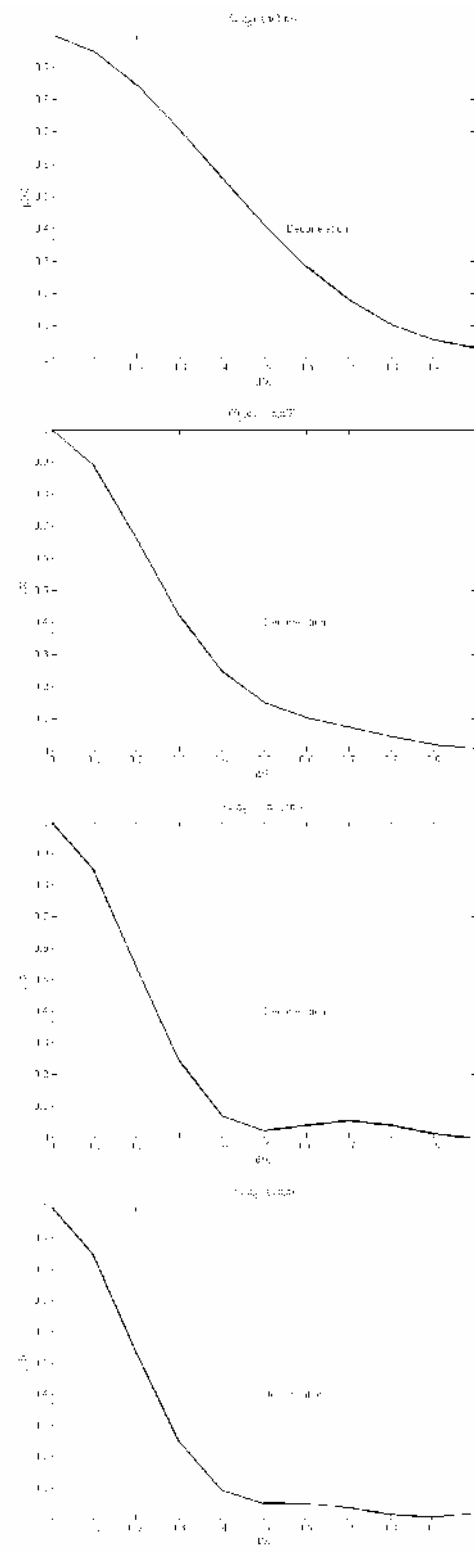


Fig. 2. Autocorrelation estimates of the signal envelope in the 3D model.

CONCLUSION

This paper addresses the estimation of the multipath directivity in the two-dimensional horizontal model and the three-dimensional model. The results show an agreement with the theoretical basis. The approach here is convenient when there is a measured discrete multipath angular power density which is an input parameter for the present analysis. As an output, the corresponding angular spread measures are obtained for the two-dimensional horizontal model and the three-dimensional model.

REFERENCES

1. M. J. Gans, "A power-spectral theory of propagation in the mobile radio environment", *IEEE Trans. Veh. Technol.*, vol. 21(1), pp. 28–38, 1972.
2. G. D. Durgin and T. S. Rappaport, "Effects of angular spread on the spatial cross-correlation of received voltage envelopes", *IEEE 49th Veh. Technol. Conf.*, Houston, TX, pp. 996–1000, 1999.
3. D. G. Valchev and D. Brady, "Multipath directivity and spatial selectivity in three-dimensional wireless channels", *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 57(7), pp. 2147–2154, 2009.
4. G. D. Durgin and T. S. Rappaport, "Theory of multipath shape factors for small-scale fading wireless channels", *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 48(5), pp. 682–693, 2000.

Представена за печат на 10.10.2009 г.

СТАТИСТИЧЕСКИ МЕТОДИ ЗА КОНТРОЛ НА КАЧЕСТВОТО НА СОРТОВ ПРОКАТ

Мария Арнаудова, Станчо Едрев

STATISTIC METHOD OF QUALITY ROLLED METAL CONTROL

Maria Arnaudova, Stancho Edrev

ABSTRACT

Mechanical experiments have been done of a statistic extract of reinforcement steel for reinforced concrete constructions 35 GS №22 class A-III, rolled in "Promet" - Burgas. A regression analysis has been carried out and regression equations of multiple regression have been obtained. The regression equations comprise the relation between the quantity of carbon, manganese, silicon as well as tensile strength, tensile elongation. The obtained equations give an opportunity the fracture method control of the rolled metal quality to be replaced by the non fracture control.

Key words: rolled metal; quality; mechanical characteristics; chemical quantity; regression analysis.

ВЪВЕДЕНИЕ

Замяната на разрушителен с безразрушителен контрол на качеството на продукта предизвиква все по-силен интерес сред производителите, тъй като се намаляват разходите за проверка на съответствие на качеството със стандартизационните изисквания.

Някои от стандартите за приемателен контрол на металопродукцията в дребносредносортан стан 300 допускат прилагането на статистически методи.

Обект на настоящото изследване е прилагането на статистически методи за контрол на качеството на арматурна стомана, валцувана в дребносредносортан валцов стан 300 – гр. Бургас.

Стан 300 произвежда широк асортимент от маркопрофилоразмери сортов прокат. Най-голям е обема на произвежданата продукция от периодичен профил за армиране на стомано-бетонни конструкции. Проверката на съответствието на качеството на арматурна стомана със стандартизационните изисквания се извършва според БДС EN 10080:2003, който дефинира следните изисквания относно механични свойства:

Якост на опън R_m , MPa/ - не по-малко от 590MPa.

Граница на провлачане R_e , MPa/ - не по-малко от 390MPa

Относително удължение A , %/ - не по-малко от 14%.

Стандартизационните изисквания за химичен състав на изследваната стомана са:

Съдържание на въглерод C , %/ - 0,30 - 0,37

Съдържание на силиций Si , %/ - 0,60 - 0,90

Съдържание на манган Mn , %/ - 0,80 - 1,20

Контролът на механичните свойства се осъществява чрез изпитване на стоманата на опън, т.е чрез разрушителен контрол. На изпитване се подлагат 3 броя пробни образци с $l=300mm$ и средноаритметичната стойност от трите замервания е окончателната оценка на механичните характеристики.

ЕКСПЕРИМЕНТ

За целите на статистическото изследване е определена представителна извадка от образци $/n=200/$ от генералната съвкупност /партида/ съгласно БДС 8090:1982. Образците от извадката са подложени на изпитване на якост на опън и са определени механичните характеристики якост на опън $R_m/$, граница на провлачане $R_e/$ и относително удължение $A/$.

За установяване на зависимостта между независимите променливи /съдържанието на C , Mn , Si / и зависимите променливи R_m , R_e и A / е проведен регресионен анализ[1]. За преодоляване на трудностите, свързани с из-

числителната работа е съставена компютърна програма за провеждане на регресионен анализ.

Определена е линейна зависимост между изследваните величини, които се описват с линейни регресионни уравнения [2].

За намиране на уравнението на линейна множествена регресия се изхожда от следния линеен полином:

$$x_1 = a + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4, \quad (1)$$

където x_1 е резултативния признак /зависимата променлива/;

x_2, x_3, x_4 са факторите признаци /независимите променливи/.

Коефициентът a е свободен член и в графичната зависимост показва точката, в която регресионната линия пресича ординатната ос, а коефициентът b /регресионен коефициент/ изразява зависимостта на x_1 от съответните факторни признаци при положение, че влиянието на останалите е елиминирано.

Параметрите на регресионните уравнения са намерени чрез решаване на системи от четири нормални уравнения:

$$\begin{aligned} \sum x_1 &= Na + b_{12.34} \sum x_2 + b_{13.24} \sum x_3 + b_{14.23} \sum x_4; \\ \sum x_1 x_2 &= a \sum x_2 + b_{12.34} \sum x_2^2 + b_{13.24} \sum x_2 x_3 + b_{14.23} \sum x_2 x_4; \\ \sum x_1 x_3 &= a \sum x_3 + b_{12.34} \sum x_2 x_3 + b_{13.24} \sum x_3^2 + b_{14.23} \sum x_3 x_4; \\ \sum x_1 x_4 &= a \sum x_4 + b_{12.34} \sum x_2 x_4 + b_{13.24} \sum x_3 x_4 + b_{14.23} \sum x_4^2. \end{aligned} \quad (2)$$

В система от уравнения (2) индексите към частните регресионни коефициенти b посочват влиянието на даден фактор, а останалите елиминирани фактори, включени в модела са означени след точката в индекса към регресионния коефициент.

Намерени са коефициентите $a, b_{12.34}, b_{13.24}, b_{14.23}$ и са съставени регресионни уравнения от вида:

$$x_1 = a + b_{12.34} x_2 + b_{13.24} x_3 + b_{14.23} x_4, \quad (3)$$

където x_1 са оценките на действителните стойности на x .

Разликите между емпиричните и изчислените стойности на x_1 по регресионното уравнение са конкретните грешки на оценките. Общата стандартна грешка на оценката (S_{x_1}) е

изчислена като средна квадратична величина от тези разлики.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получени са следните уравнения, които отразяват зависимостта между механичните характеристики и химическия състав на сортовия прокат:

$$y_1 = 482,88 + 305,25 x_1 + 92,73 x_2 + 25,15 x_3, \quad (4)$$

$$y_2 = 372,32 + 147,99 x_1 + 35,90 x_2 + 25,60 x_3, \quad (5)$$

$$y_3 = 41,86 - 23,52 x_1 - 6,25 x_2 - 6,24 x_3, \quad (6)$$

където y_1, y_2 и y_3 са съответно якост на опън (R_m, MPa), граница на провлачане (R_e, MPa) и относително удължение ($A, \%$);

x_1, x_2 и x_3 са съответно съдържание на въглерод ($C, \%$), съдържание на манган ($Mn, \%$), и съдържание на силиций ($Si, \%$).

Получените регресионни уравнения (4), (5) и (6) дават възможност за приемателен контрол на качеството на периодичен профил за армиране на стоманобетонни конструкции и са предложени на дребносредносорттов стан 300 -Промет АД.

Разработената компютърна програма за регресионен анализ може да се използва за съставяне на регресионни уравнения за статистически приемателен контрол на качеството, който се допуска при валцуване и на други маркопрофилоразмери от асортимента на валцов стан 300.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гатев К., Д. Косева, А. Спасов. *Обща теория на статистиката*. Наука и изкуство, София, 1991, стр.18-21.
2. Съйкова, И. *Статистически анализ на връзки и зависимости*. Наука и изкуство, София, 1981, стр.37-48.
3. БДС EN 10080:2005. *Стомани за армиране на бетон. Заваряема армировъчна стомана. Общи положения*.
4. БДС 8090:1982. *Статистически контрол на качеството. Методи за вземане на случайни извадки от дискретна продукция*.

Представена за печат на 10.10.2009 г.