

**Природни науки, Технически науки**

Иван Добревски, Класическият радиус на електрона – уникално отражение на единството на микро- и макросветовете	7
Веляна Георгиева, Светлана Гениева, Мариана Тавлиева, Изследване кристализационните полета на ванадий (V) оксоселенити в системата $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$	10
Анастас Дакашев, Красимира Станчева, Виктория Трифонова, Лиляна Маркова, Визуално колориметричен анализ – една нова версия	16
Станчо Павлов, Анастас Дакашев, Красимира Станчева, Виктория Трифонова, Компютърна програма за проверка и оценка на тестове	20
Яна Колева, Изследване на структурното разнообразие и възможни механизми на действие на алдехидите в EINECS базата данни относно остра водна токсичност	25
Яна Колева, Предсказване на острата токсичност на $\alpha, \beta$ -ненаситените алдехиди в базата данни EINECS	31
Диляна Звездова, Стоянка Стоева, Получаване и охарактеризиране на хитин от черноморски суровинни източници	37
Мария Загорчева, Богдан Богданов, Калинка Гюрова, Валентин Велев, Антон Попов, Смеси на полиетиленоксида и захарозата	42
Мария Загорчева, Богдан Богданов, Калинка Гюрова, Валентин Велев, Антон Попов, Структура на смеси от полиетиленоксид и захароза	47
Стойко Петров, Милена Митева, Получаване на ултрафилтрационни мембрани от смес на полиакрилонитрил и бутадиенакрилонитрилов еластомер	51
Станислава Павлова, Стойко Петров, Отстраняване на органични вещества от природни води чрез ултрафилтрация	55
Йоана Александрова, Селективен пренос на метални йони през карбоксилна мембрана на основа ПВХ/поли (ММА-КО-ДВБ) полимерна система	59
Иван Чобанов, Радостин Куцаров, Уравнение за частния коефициент на масопренасяне при изпарение от открити водни повърхности	63
Никола Тодоров, Пенчо Пенчев, Елена Моллова, Донка Тодорова, Оползотворяване на деполимеризиран полиетилентерефталат като инградиент в каучукови смеси	68
Йорданка Ташева, Петко Петков, Милен Димов, Възможности за приложение на продуктите, получени от термичен крекинг на протекторни вулканизати	74
Йорданка Ташева, Петко Петков, Милен Димов, Оползотворяване на отпадъчни протекторни вулканизати чрез термичен крекинг	78
Димитър Русев, Йовка Николова, Използване на информационна система за разработване на техническа документация	82

Магдалена Дюлгерова, Васил Василев, Емил Богословов, Румяна Матева, Методика за обезпечаване на компютърно учебно място по дисциплината „Основи на автомобилната техника”	86
Неделчо Неделчев, Евдокия Сотирова, Идентификация на неустойчиви процеси в едноконтурни и каскадни САР с използване на синусоидален контролер. Част 2. Експериментални данни и резултати	90
Александър Димитров, Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Петко Петков, Осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд при строително-монтажни работи в нефтопреработвателни заводи. Част 3. План за безопасност и здраве	98
Диана Инджелиева, Идентифициране, анализ и оценка на опасностите при добив на месо	105
Драгомир Добруджалиев, „Теоретична инженерна химия. Моделиране и симулиране” от проф. Христо Бояджиев. Рецензия	108
Венко Бешков, Петко Петков, Изпълнение на проект „Програми и инструменти за повишаване на научния потенциал на докторанти, постдокторанти и млади учени в областта на химичната и биохимичната технология и опазването на околната среда”, за периода юни 2010 – октомври 2010	110

КЛАСИЧЕСКИЯТ РАДИУС НА ЕЛЕКТРОНА – УНИКАЛНО ОТРАЖЕНИЕ НА  
ЕДИНСТВОТО НА МИКРО- И МАКРОСВЕТОВЕТЕ

Иван Добревски

THE CLASSICAL RADIUS OF THE ELECTRON – UNIQUE EXPRESSION OF MICRO-  
AND MACRO- WORLDS’ UNITY

Ivan Dobrevski

E-mail: ivdobrevski@gmail.com

ABSTRACT

*The hypothesis that the value of the classical radius of electron in hydrogen atom is a function of both values of protons and Universe’s geometrized masses’ is confirmed. The established equation of this function is a unique expression of the micro- and macro- worlds’ unity. The equation allows also the correct calculation of the Mass of Universes –  $M_U$  value without astronomical data usage.*

**Key words:** Geomrized masses, Universe’s mass, Classical radius of electron in hydrogen atom

В основата на настоящото изследване е положен подходът на Уилер [1], според който масата  $M_X$ , на който и да е обект  $X$ , количествено изразена в единици маса –  $g$ , може да бъде геометризирана, т.е., количествено изразена в единици дължина –  $cm$ , с помощта на израза:

$$L_X = \frac{G}{c^2} M_X \quad (1)$$

където:

$M_X$  – масата на обекта  $X$ , количествено изразена в грамове –  $g$ ;

$L_X$  – масата на същия обект  $X$ , количествено изразена в сантиметри –  $cm$ ;

$G$  – гравитационната константа –  $G = 6,679.10^{-8} \text{ cm}^3.s^{-2}.g^{-1}$ ;

$c$  – скоростта на светлината във вакуум,  $2,9979.10^{10} \text{ cm}.s^{-1}$

Например: геометризираната маса на протона, ползвайки израза (1), е:

$$L_p = \frac{G}{c^2} m_p \quad (2)$$

където:

$m_p = 1,6726.10^{-24} \text{ g}$  е масата на протона;

$L_p = 1,2419.10^{-52} \text{ cm}$  е геометризираната маса на протона.

В изследването са използвани и следните общоизвестни изрази и данни за:

а) Класическия радиус на електрона във водородния атом, а именно:

$$m_e c^2 l = e^2 \quad (3')$$

респективно

$$l = \frac{e^2}{m_e c^2} \quad (3'')$$

където:

$l = 2,81794.10^{-13} \text{ cm}$  е класическият радиус на електрона във водородния атом;

$e^2 = 23,0712.10^{-20}$ , а “ $e$ ” е елементарният електрически заряд;

$m_e = 9,1096.10^{-28} \text{ g}$  е масата на електрона

$c$  – скоростта на светлината във вакуум.

б) Голямото число  $A$  [2], което отразява отношението между електростатичното и гравитационното привличане между протона и електрона във водородния атом:

$$A = \frac{e^2}{G m_p m_e} = 2.2671.10^{39} \quad (4)$$

където:

величините и стойностите на  $G$ ,  $c$ ,  $m_p$ ,  $m_e$ ,  $e^2$  са както в изразите (1), (2), (3).

От израза (4) следва, че

$$e^2 = A.G.m_p.m_e \quad (5)$$

В следващото разглеждане изразът (3'') се трансформира в израза (6), използвайки израза (5):

$$l = \frac{e^2}{m_e c^2} = \frac{AGm_p m_e}{m_e c^2} = A \frac{G}{c^2} m_p \quad (6')$$

Ползвайки израза (2) и израза (6'), е очевидно, че:

$$l = AL_p \quad (6'')$$

т.е. стойността **l** на класическия радиус на електрона във водорния атом е функция от стойността на геометризираната маса на протона **L<sub>p</sub>**.

Тази съществена констатация, както и установената възможност [3], масата на Вселената – **M<sub>U</sub>**, заедно с масата **M<sub>X</sub>** на съответния обект **X** да са фактори, определящи характерни дължини (радиуси) в сферичното симетрично поле, създавано от масата **M<sub>X</sub>**, са основанието за следното допускане, а именно, че стойността **l** на класическия радиус на електрона във водородния атом е средно-геометрична от стойностите на геометризираните маси на протона **L<sub>p</sub>** и на Вселената, т.е.

$$l = \sqrt{L_U L_p} \quad (7)$$

където:

$$L_U = \frac{G}{c^2} M_U \quad (8)$$

като:

**M<sub>U</sub>** – масата на Вселената, **g**

**L<sub>U</sub>** - геометризираният радиус на Вселената, **cm**.

Обстоятелството, че стойността на масата на Вселената - **M<sub>U</sub>**, определяна чрез астрономически данни, се разглежда като ориентири-

вечно известна, е *трудност*, която би направила доказването на израза (7) невъзможно.

В настоящото изследване въпросната трудност е преодоляна чрез подходяща трансформация на израза (7). Същността на тази трансформация е изразяването на геометризираната маса на Вселената **L<sub>U</sub>** като функция от геометризираната маса на протона **L<sub>p</sub>**, а именно:

$$L_U = L_U \frac{L_p}{L_p} = \frac{L_U}{L_p} L_p = FL_p \quad (9)$$

където величината **F**, е:

$$F = \frac{L_U}{L_p} \quad (10)$$

Очевидно е, че изразът (7) е идентично равен на израза:

$$l = \sqrt{FL_p L_p} \quad (11)$$

Изразът (11) позволява да се установи, че

$$l = L_p \sqrt{F} \quad (12)$$

т.е. че стойността на класическия радиус на електрона във водорния атом е функция на геометризираната маса на протона **L<sub>p</sub>**

Сравняването на изразите (12) и (6'') показва, че:

$$l = L_p \sqrt{F} = AL_p \quad (13)$$

т.е., че

$$\sqrt{F} = A \quad (14)$$

и че

$$F = A^2 \quad (15)$$

Изложението позволява изразът (11) да се представи като:

$$l = \sqrt{A^2 L_p L_p} \quad (16)$$

Следователно

$$L_U = A^2 L_p = 6,3885.1026 \text{ cm} \quad (17)$$

От израза (8), дефинираш **L<sub>U</sub>**, следва, че

$$L_U = \frac{G}{c^2} M_U = A^2 \frac{G}{c^2} m_p \quad (18)$$

Последният израз предлага уникалната възможност масата на Вселената  $M_U$  да се изчисли с голяма точност без помощта на астрономически данни:

$$M_U = A^2 m_p = 8,5967.105 \text{ } 4g \quad (19)$$

От изразите (17) и (6'') следва още, че  $L_U = A \cdot l$  или:

$$l = \frac{L_U}{A} \quad (20)$$

Изразите (20) и (6'') потвърждават заключението [4], че "A" е универсалният мащабен множител в макро- и микро- света.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С доказването на верността на допускането, че:

$$l = \sqrt{L_U L_p}$$

т.е., че стойността на класическия радиус на електрона във водородния атом е средногеометрична от стойностите на геометризираните маси на протона  $L_p$  и на Вселената  $L_U$ , стана възможно да се установи, че класическият радиус на електрона във водородния атом е онази изключително важна величина, която е отражение на уникалната връзка между макро- и микро- светове в нашата Вселена, явявайки се една от конкретните прояви на тази връзка.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Misner. Ch. W., K. S. Thorne, J. A. Wheeler, "Gravitation", W.H. Freeman and Co, San Francisco, 1973
2. R. Feymann, "The Character of Physical Law", Cox and Wymen Ltd., London 1965
3. Ив. Д. Добревски, Годишник на Университет "Проф. д-р Асен Златаров", Бургас, т. XXXIV (1), 2005, с. 11-15, (Съкратен вариант на тази статия е представен и като: Iv. D. Dobrevski, "The Universe's Global Gravitational Field", 6th International Conference of the Balkan Physical Union, 22-26 August 2006, Istanbul, Turkey)
4. Iv. D. Dobrevski "One the universal scale multiplier in the micro- and macro- word", Bulgarian Chemical Communications, **28**, 3/4, 1995, pp. 475-482.

## ИЗСЛЕДВАНЕ КРИСТАЛИЗАЦИОННИТЕ ПОЛЕТА НА ВАНАДИЙ(V) ОКСО СЕЛЕНИТИ В СИСТЕМАТА $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$

Веляна Георгиева, Светлана Гениева, Мариана Тавлиева

### STUDY OF THE CRYSTALLIZATION FIELDS OF VANADIUM(V) OXO-SELENITES IN THE SYSTEM $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$

Velyana Georgieva, Svetlana Genieva, Mariana Tavlieva  
E-mail: velyana\_topalska@yahoo.com

#### ABSTRACT

*The solubility of  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$  system in the temperature region 50 – 300°C was studied. The phase diagram of vanadium(V) oxo selenites was drawn and the crystallization fields for the different phases were determined. Depending on the conditions of the hydrothermal synthesis,  $V_2Se_2O_9$  and  $V_2Se_3O_{11}$  were obtained. The different phases were proved and characterized by chemical, thermal and powder X-ray diffraction analyses, as well as IR spectroscopy.*

**Key words:** hydrothermal synthesis, solubility diagrams, IR spectroscopy, powder X-ray diffraction

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Високата химична реактивоспособност, променливата степен на окисление на ванадий(II, III, IV и V) и способността да образува комплексни съединения, са причина за синтезирането на огромен брой ванадиеви съединения. В литературата са описани редица неорганични ванадиеви [1–5] и органованадиеви съединения [6–9], като интересът към тях непрекъснато се засилва, поради установяване на антидиабетичните им свойства [10] и антитуморния им ефект [11]. В частност, ванадий(V) оксо селенитите намират приложение като прекурсори за получаване на селениди за нуждите на полупроводниковата техника и микроелектроника, като препарати за растителна защита и оцветяващи агенти в керамичната и стъкларската промишленост и др.

Използвайки методите на твърдофазния синтез, в литературата [12–18] е описано получаването на различни ванадий(V) оксо селенити –  $4SeO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 4H_2O$ ,  $V_2Se_2O_9$ ,  $V_2Se_3O_{11}$ ,  $\{VO(OH)(H_2O)(SeO_3)\}_4 \cdot 2H_2O$ , както на амониени и биметални ванадий(V) оксо селенити –  $AV_3Se_2O_{12}$ , където  $A = NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ;  $AVSeO_5$ , където  $A = Cs^+$ ,  $Rb^+$ ;  $Cd(VO_2)_4(SeO_3)_3 \cdot H_2O$ ;  $Ba_{2.5}(VO_2)_3(SeO_3)_4 \cdot H_2O$  и  $Ba(VO_2)_2(SeO_3)_2 \cdot H_2O$  [19–25]. За разлика от твърдофазния, хидротермалният синтез изис-

ква сравнително ниски температури и зависи от много променливи величини – концентрация, съотношение на изходните вещества, pH, температура и др. В много случаи, прилагането на хидротермалния синтез води до получаване на метастабилни материали с нови структури и необичайни физични свойства [20,26].

Целта на настоящата работа е да се определи вида и броя на фазите, намиращи се в равновесие в системата  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$ , при различни температури и концентрации на  $SeO_2$ .

#### ЕКСПЕРИМЕНТ

**Синтез.** Хидротермалният синтез на ванадий(V) оксо селенитите е проведен при температура 50, 100 и 150°C в запоеани дебелостенни стъклени ампули и в метало-тефлонови автоклави с обем  $20 \text{ cm}^3$  при температура 200, 250 и 300°C.

Предварително, в дестилирана вода, е приготвена серия от 14 разтвора на  $H_2SeO_3$  с концентрация на  $SeO_2$  от 5 до 70 mass%. В стъклените ампули и метало-тефлоновите автоклави е поставен приблизително по 1 g  $V_2O_5$  и са прибавени  $10 \text{ cm}^3$  от съответния разтвор на  $H_2SeO_3$  с дадената концентрация. Запоените ампулите и автоклави са поставени при съответната температура на хидротермалния синтез за време от 10 до 90 дни. След изтича-

не на периода, ампулите и металотермофловите автоклави бързо се охлаждат до стайна температура и се отварят, като твърдата и течна фаза се разделят чрез центрофугиране. Използвайки комбинация от окислително-редукционни титриметрични методи [27], е определено съдържанието на Se(IV) и V(V) във филтратата и непромитата твърда фаза. Резултатите са използвани за построяване на изотермата на разтворимост на системата  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$  по метода на Шрайнемаркерс. Част от твърдата фаза е промита с дестилирана вода, изсушена при  $105^\circ C$  за 24 часа и охарактеризирана чрез физикохимични методи на анализ.

**Рентгеноструктурен анализ.** Праховите дифрактограми на твърдите фази, получени при хидротермалния синтез на ванадий(V) оксо селенитите, са снети на широкоъгълен рентгенов дифрактометър с гониометър URD-б (Германия). Използван е алуминиев държател на пробата с диаметър 12 mm, при  $CuK_\alpha$  лъчение ( $\lambda = 1.541870 \text{ \AA}$ ) и никелов филтър за  $\beta$ -емисия.

**ИЧ-спектроскопия.** ИЧ-спектър на всеки образец е снет на спектрофотометър Spеcорd-75 IR (Carl Zeiss, Jena, Германия) в интервала  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . Анализът е проведен при стайна температура, като са използвани таблетки от спектрално чист KBr (Merck). Получените ИЧ-спектри са обработени чрез програма Jasc Paint Shop Pro 8.0, позволяваща сравняването и тълкуването на съответните абсорбционни ивици.

**Таблица 1.** Състав на течните и омокрените твърди фази (mass %) в системата  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$  при  $50^\circ C$

Течна фаза			Омокрена твърда фаза			Равновесна твърда фаза
$V_2O_5$	$SeO_2$	$H_2O$	$V_2O_5$	$SeO_2$	$H_2O$	
0.10	0.90	99.00	31.83	39.10	29.08	$V_2Se_2O_9$
0.30	6.74	92.97	31.49	40.36	28.16	$V_2Se_2O_9$
0.47	10.74	88.80	29.74	39.78	30.48	$V_2Se_2O_9$
0.68	16.91	82.42	30.11	42.15	27.73	$V_2Se_2O_9$
0.80	21.96	77.23	28.08	42.31	29.61	$V_2Se_2O_9$
0.87	25.92	73.22	28.21	43.89	27.89	$V_2Se_2O_9$
0.93	34.54	64.54	26.89	46.56	26.56	$V_2Se_2O_9$
<b>0.93</b>	<b>34.54</b>	<b>64.54</b>	<b>26.83</b>	<b>51.50</b>	<b>21.68</b>	<b><math>V_2Se_2O_9</math> и <math>V_2Se_3O_{11}</math></b>
0.93	34.54	64.54	24.99	55.61	19.39	$V_2Se_3O_{11}$
0.91	38.59	60.49	25.70	57.38	16.92	$V_2Se_3O_{11}$
0.79	47.45	51.75	20.96	57.50	21.54	$V_2Se_3O_{11}$
0.72	50.76	48.52	21.21	59.00	19.80	$V_2Se_3O_{11}$
0.57	55.73	43.69	21.86	61.21	16.93	$V_2Se_3O_{11}$
0.37	61.12	38.52	20.76	63.19	16.05	$V_2Se_3O_{11}$
0.37	67.84	31.80	22.30	65.85	11.85	$V_2Se_3O_{11}$

**Термичен анализ.** 100 mg от фино стритата в ахатова вибрационна мелница изследвана проба са претеглени и поставени в платинов тигел с диаметър 7 mm и височина 14 mm. Термичният анализ е проведен на дериватограф система Paulik – Paulik – Erdey (OD-102, MOM, Унгария) в динамична въздушна среда ( $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) при скорост на нагряване  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$  от стайна температура до  $900^\circ C$ . За стандарт е използван  $\alpha-Al_2O_3$ , накален до  $1100^\circ C$ . Резолюцията, при която са регистрирани термичните криви, е 1/5 за ДТА кривата, 1/15 за ДТГ кривата и 1 mg за ТГ кривата.

**Електронна микроскопия.** Микрокристалите от хидротермалния синтез на ванадий(V) оксо селенити, получени за определено време при съответна температура, след промиване с дестилирана вода и изсушаване при  $105^\circ C$  за 24 часа, са металозирани с алуминий (дебелина на покритието  $200 \text{ \AA}$ ) във вакуумна камера Edward 306 (Великобритания). Електронно-микроскопските изследвания на пробите са проведени на сканиращ електронен микроскоп Tesla BS-340 (Чехословакия) в режим на вторични електрони при ускорение от 20 kV.

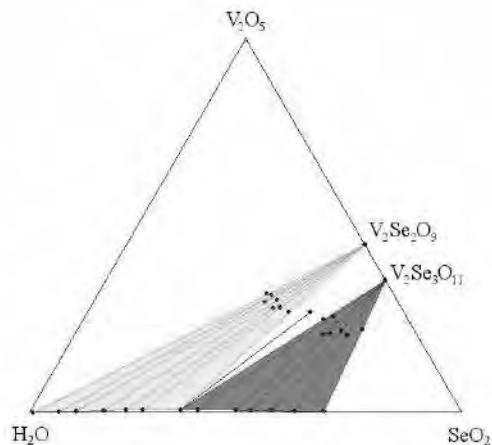
## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В табл. 1 са представени данните от проведения химичен анализ на получените при хидротермалния синтез течни фази и част от омокрените твърди фази.

От табл. 1 се вижда, че в системата  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$  при  $50^\circ C$  кристализират две твърди фази:  $V_2Se_2O_9$  и  $V_2Se_3O_{11}$ . Перитоничната точка, съответстваща на смес от двете фази, отговаря на следния състав на течната фаза: 0.93 mass%  $V_2O_5$ , 34.54 mass%  $SeO_2$  и 64.54 mass%  $H_2O$ .

Данните от проведените химични анализи са използвани за построяването на шест изотерми на разтворимост на системата. За целта по метода на Гибс-Розебоом са нанесени точките, отговарящи на количествения състав на спрегнатите фази от филтратата и омокрената твърда фаза. През тези точки се прекарват съответните ноди. Пресечната точка на продължението на тези ноди отговаря на състава на твърда фаза, която е равновесната термодинамично стабилна фаза при съответните условия. Точките, изразяващи състава на течните фази за дадена температура се свързват с плавна линия и се получава съответната бинодална крива. По този начин са построени изотермите на разтвори-мост при 50, 100, 150, 200, 250 и  $300^\circ C$ .

На фиг. 1 е представена изотермата на разтворимост при  $50^\circ C$ .



Фиг. 1. Изотерма на разтворимост на системата  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$  при  $50^\circ C$ .

От фиг. 1 се вижда, че при тази температура се очертават две полета на кристализация – на  $V_2Se_2O_9$  и  $V_2Se_3O_{11}$ . Хетерогенната област е отделена от хомогенната посредством бинодалната крива. Вижда се, че последната лежи много близо до основата на триъгълника, което се обяснява с изключително ниската разтворимост в тази система.

Данните от химичния анализ и диаграмите на разтворимост при различните температури дават информация за броя и състава в перитоничните точки на системата, както и за

вида на равновесните твърди фази, обобщени в табл. 2.

Таблица 2. Видове твърди фази в перитоничните точки на изотермите на трикомпонентната системата  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$  в температурния интервал  $50 - 300^\circ C$  и съответстващия им състав на течната фаза в mass%

$t^\circ C$	Компонент, mass%			Равновесни твърди фази в перитоничните точки	
	$V_2O_5$	$SeO_2$	$H_2O$	Фаза 1	Фаза 2
50	0.93	34.54	64.54	$V_2Se_2O_9$	$V_2Se_3O_{11}$
100	1.11	38.45	60.45	$V_2Se_2O_9$	$V_2Se_3O_{11}$
150	1.90	41.75	56.35	$V_2Se_2O_9$	$V_2Se_3O_{11}$
200	1.25	46.98	51.78	$V_2Se_2O_9$	$V_2Se_3O_{11}$
250	1.35	49.92	48.72	$V_2Se_2O_9$	$V_2Se_3O_{11}$
300	1.56	53.72	44.72	$V_2Se_2O_9$	$V_2Se_3O_{11}$

Получените експериментални резултати показват, че в системата  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$  в зависимост от температурата на хидротермалния синтез и концентрацията на  $SeO_2$  са изолирани две твърди фази –  $V_2Se_2O_9$  и  $V_2Se_3O_{11}$ . Те са охарактеризирани с помощта на химичния и рентгеноструктурния анализ, както и ИЧ-спектроскопия.

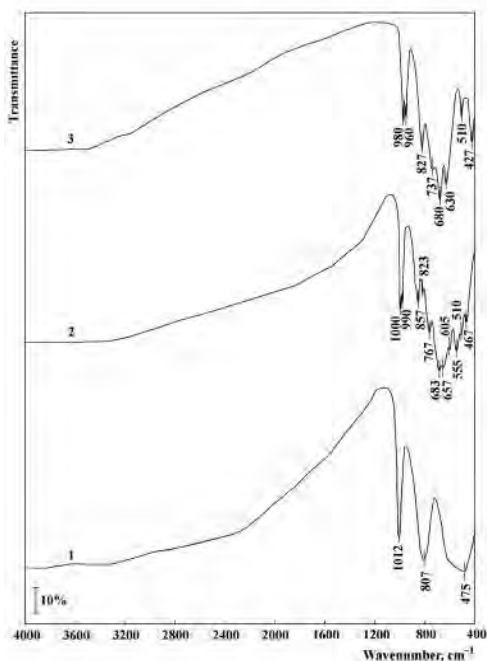
Въз основа на праховите дифрактограми са определени междуплоскостните разстояния  $d$ , Å и относителните интензитети, % на най-интензивните линии на чистите твърди фази от  $V_2Se_2O_9$  и  $V_2Se_3O_{11}$ . В табл. 3 са представени изчислените параметри на кристалната решетка на изследваните образци, които се оказват почти идентични с тези, посочени от други автори [14–18].

Таблица 3 Кристалографски параметри на ванадий(V) оксо селенити

Параметър	$V_2Se_2O_9$	$V_2Se_3O_{11}$
Цвят	тъмно червен	оранжев
Простр. група	$P2_1/n$	$P2_1/a$
$a$ , Å	8.0490	9.1465
$b$ , Å	10.3746	6.3401
$c$ , Å	8.4345	14.9288
$\alpha$ , °	–	–
$\beta$ , °	102.808	93.531
$\gamma$ , °	–	–
$Z$	4	4
$V$ , Å <sup>3</sup>	686.80	864.11
$d_R$ , g cm <sup>-3</sup>	3.904	3.955

Синтезираните твърди фази са обследвани и с помощта на ИЧ-спектрофотометрия. На фиг. 2 са представени ИЧ-спектри на изходния  $V_2O_5$  и на чистите твърди фази от  $V_2Se_2O_9$  и  $V_2Se_3O_{11}$ .





**Фиг. 2.** ИЧ-спектри на изходния  $V_2O_5$  и на ванадий(V) оксо селенити при  $25^\circ C$ : 1 –  $V_2O_5$ , 2 –  $V_2Se_2O_9$ , 3 –  $V_2Se_3O_{11}$ .

От фиг. 2 вижда се, че и при трите образца се регистрират абсорбционни ивици на поглъщане само в нискочестотната област на ИЧ-спектър, като с най-малък брой ивици на поглъщане се характеризира  $V_2O_5$ . Те се дължат на симетрични валентни трептения на връзките  $V=O$  и  $O-V-O$ .

В спектъра на  $V_2Se_2O_9$  (фиг. 2, спектър 2) се наблюдава дублет при  $1000$  и  $990\text{ cm}^{-1}$ , който съответства на симетрични валентни трептения на връзката  $V=O$  и триплет при  $683$ ,  $657$  и  $605\text{ cm}^{-1}$ , дължащ се на симетрични и асиметрични валентни трептения на връзката  $Se-O$  в  $SeO_3^{2-}$  йон. Тъй като в литература [15] е отбелязано, че в ИЧ-спектър на посоченото съединение липсва ивица на поглъщане, която да съответства на трептене на връзката  $Se=O$ , може да се предположи, че наблюдаваната ивица при  $555\text{ cm}^{-1}$  се дължи на деформационно трептене на връзката  $V-O-V$ . Това е показателно, че съединението не съдържа диселенитен йон.

В спектъра на  $V_2Se_3O_{11}$  (фиг. 2, спектър 3) се наблюдава отново дублет при  $980$  и  $960\text{ cm}^{-1}$ , дължащ се на симетрични валентни трептения на връзката  $V=O$ . Ивиците на поглъщане при  $827$ ,  $510$  и  $427\text{ cm}^{-1}$  характеризират симетричните валентни трептения на връзката  $O-V-O$ . Наблюдаваните в спектъра абсорбционни ивици при  $737$ ,  $680$  и  $630\text{ cm}^{-1}$

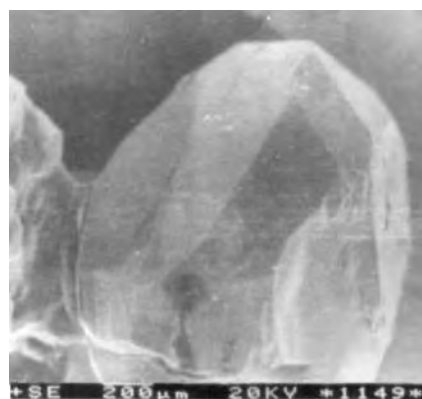
съответстват на симетричните и асиметрични валентни трептения на връзката  $Se-O$ . Характеристичните ивици на поглъщане в ИЧ-спектри на представените ванадий(V) оксо селенити са интерпретирани като са взети под внимание резултатите и на други автори, изследващи различни селенити [15,28–34]. Всички абсорбционни ивици на поглъщане в ИЧ-спектри на получените ванадий(V) оксо селенити и на изходния  $V_2O_5$ , както и тяхната интерпретация са обобщени в табл. 4.

**Таблица 4.** Абсорбционни ивици на поглъщане  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , в ИЧ-спектри на ванадий(V) оксо съединения

$V_2O_5$	$V_2Se_2O_9$	$V_2Se_3O_{11}$	Принадлежност на ивицата
1012vs	1000vs 990vs	980vs 960vs	$\nu(V=O)$
	857s		$\nu(O-V-O)$
807vs	823m 767m	827vs 737sh	$\nu_{as}(Se-O)$
	683s	680vs	$(SeO_3^{2-})$
	657s	630s	$\nu_s(Se-O)$
	605w		$(SeO_3^{2-})$
	555s		$\delta(V-O-V)$
	510w	510vs	$\nu_s(O-V-O)$
475b	467m	427vs	$\nu_s(O-V-O)$

vs – много силна, s – силна, m – средна, w – слаба, b – широка, sh – рамо,  $\nu$  – валентни,  $\nu_s$  – симетрични валентни,  $\nu_{as}$  – асиметрични валентни и  $\delta$  – деформационни

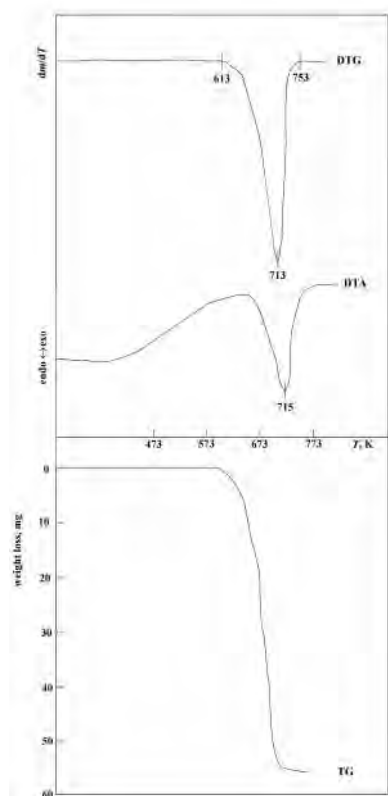
Електронномикроскопските изследвания на синтезираните твърди фази показват, че единствено при  $V_2Se_2O_9$  се получават добре оформени монокристали. На фиг. 3 е представена електронна микрофотография на  $V_2Se_2O_9$  монокристал в режим на вторични електрони.



**Фиг. 3.** Сканираща електронна микрофотография на  $V_2Se_2O_9$  монокристал.

От фиг. 3 се вижда, че монокристалът е с добре изградени стени, ръбове и ъгли. Най-добре изградените стени, явяващи се и с най-висока ретикулярна плътност, са успоредни на направлението на най-бързото нарастване на кристала.

Проведени са термогравиметрични изследвания на  $V_2Se_2O_9$ , като получените ТГ, ДТА и ДТГ криви са представени на фиг. 4.



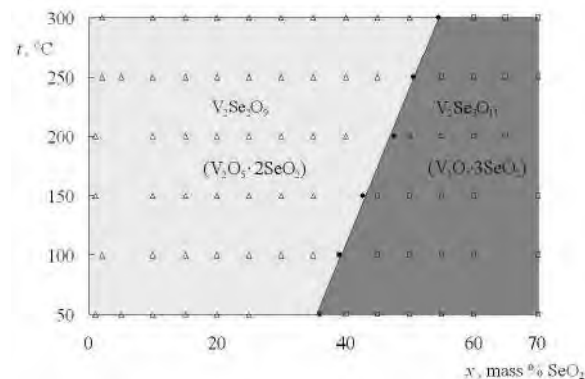
Фиг. 4. ТГ, ДТА и ДТГ криви на  $V_2Se_2O_9$ .

От фиг. 4 се вижда, че процесът на термичното разлагане протича едностадийно, като започва при 613 К и завършва при 753 К. Загубата на маса при нагряването възлиза на 55 mass%, а химичният анализ на останалата твърда фаза показва, че това е  $V_2O_5$ . От рентгеноструктурният анализ става ясно, че получената твърда фаза  $V_2O_5$  е аморфна.

Въз основа на данните, снети от ТГ кривата и прилагайки метода на *Coats – Redfern* [35], са изчислени стойностите на активиращата енергия  $E_A$  и предекспоненциалния множител  $A$  в уравнението на *Аренюс*, съответно  $187.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  и  $2.94 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ .

Въз основа на резултатите, получени от използваните физикохимични методи, както и

въз основа на данните от изотермите на разтворимост, на фиг. 5 е представена политермата на разтворимост на системата  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$ . В нея са очертани полетата на кристализация на съответните получени и охарактеризирани ванадий(V) оксо селенити.



Фиг. 5. Политерма на разтворимост на системата  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$ .

От фиг. 5 се вижда, че в изследвания температурен и концентрационен интервал се оформят две полета на кристализация, като по-голямо е полето на  $V_2Se_2O_9$ . И двата ванадий(V) оксо селенита се получават при всички изследвани температури, като с повишаване концентрацията на  $SeO_2$  се преминава от  $V_2Se_2O_9$  към  $V_2Se_3O_{11}$ . Може да се каже, че както повишаването на температурата, така и нарастването на концентрацията на  $SeO_2$  водят до формирането на термодинамично стабилни фази с по-високо съдържание на  $SeO_2$  в състава на ванадий(V) оксо селенитите. При по-ниски концентрации на  $SeO_2$  ( $< 30 \text{ mass\%}$ ), с повишаването на температурата, кристализира само  $V_2Se_2O_9$ , докато при по-високи концентрации на  $SeO_2$  ( $> 40 \text{ mass\%}$ ) се наблюдава следния преход:  $V_2Se_2O_9 \rightarrow V_2Se_3O_{11}$ . При дадена температура намаляването на концентрацията на  $SeO_2$  изтегля равновесието към селенита с по-ниско съдържание на селенов диоксид в състава си.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение може да се каже, че въз основа на данните от химичния, рентгеноструктурния и термичния анализи и ИЧ-спектроскопия и прилагайки метода на *Шрайнемаркерс* са построени изотермите на разтворимост на системата  $V_2O_5 - SeO_2 - H_2O$  в широк температурен и концентрационен интервал,

като са очертани и полетата на кристализация на синтезираните ванадий(V) оксо селенити.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ozeki T., H. Ichida and Yu. Sasaki, *Acta Cryst.*, **C43** (1987), p. 1662.
2. Oka Y., T. Yao and N. Yamamoto, *J. Solid State Chem.*, **152** (2000), p. 486.
3. Shpanchenko R., V. V. Chernaya, E. Antipov, J. Haderman, E. E. Kaul and C. Geibel, *J. Solid State Chem.*, **173** (2003), p. 244.
4. Mitiaev A., A. Mironov, R. Shpanchenko and E. Antipov, *Acta Cryst.*, **C60** (2004), p. i56.
5. Jiang H., F. Kong, Y. Fan and J. Mao, *Inorg. Chem.*, **47** (2008), p. 7430.
6. Shi Zh., D. Zhang, Sh. Feng, G. Li, Zh. Dai, W. Fu, X. Chen and J. Hua, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **9** (2002), p. 1873.
7. Dai Zh., G. Li, Zh. Shi, W. Fu, W. Dong, J. Xu and Sh. Feng, *Solid State Sciences*, **6** (2004), p. 91.
8. Xiao D., H. An, E. Wang, Ch. Sun and L. Xu, *J. Coord. Chem.*, **59** (2006), p. 827.
9. Lian Zh., J. Zhang, Y. Gu, T. Wang and T. Lou, *J. Mol. Struct.*, **919** (2009), p. 122.
10. Srivastava A. K., *Molecular and Cellular Biochemistry*, **206** (2000), p. 177.
11. Evangelou A. M., *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, **42** (2002), p. 249.
12. Praudtl W. and F. Lustig, *Z. anorg. Chem.*, **53** (1907), p. 393.
13. Dai Zh., Zh. Shi, G. Li, X. Chen, X. Lu, Ya. Xu and Sh. Feng, *J. Solid State Chem.*, **172** (2003), p. 205.
14. Halasyamani P. Sh. and D. O'Hare, *Inorg. Chem.*, **36** (1997), p. 6409.
15. Bart J. C. J. and G. Petrini, *Z. anorg. allg. Chem.*, **422** (1976), p. 179.
16. Millet P., J. Gally and M. Johnsson, *Solid State Sci.*, **1** (1999), p. 279.
17. Lee K.-S. and Y.-U. Kwon, *J. Korean Chem. Soc.*, **40** (1996), p. 379.
18. Dimitriev Y., I. Ivanova, St. Iordanov and L. Lackov, *J. Mat. Sci. Lett.*, **6** (1987), p. 724.
19. Vaughey J., W. T. A. Harrison, L. L. Dussack and A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **33** (1994), p. 4370.
20. Kwon Y.-U., K.-S. Lee and Y. H. Kim, *Inorg. Chem.*, **35** (1996), p. 1161.
21. Harrison W. T. A., L. L. Dussack and A. J. Jacobson, *Acta Cryst.*, **C 51** (1995), p. 2473.
22. Harrison W. T. A., *Acta Cryst.*, **C 56** (2000), p. e422.
23. Kim Y. T., Y.-H. Kim, K. Park, Y.-U. Kwon and V. G. Young, *J. Solid State Chem.*, **161** (2001), p. 23.
24. Lincoln F. J., K. L. Kilminster, B. W. Skelton and A. H. White, *Acta Cryst.*, **A58** (2002), p. C316.
25. Sivakumar T., K. M. Ok and P. Sh. Halasyamani, *Inorg. Chem.*, **45** (2006), p. 3602.
26. Gopalakrishnan J., *Chem. Mater.*, **7** (1995), p. 1265.
27. Vlaev L., V. Georgieva and E. Popova, *Bulg. Chem. Ind.*, **75** (2004), p. 28.
28. Verma V. P. and A. Khushu, *J. Thermal Anal.*, **35** (1989), p. 1157.
29. Verma V. P., *Thermochim. Acta*, **327**, (1999), p. 63.
30. Vlaev L. T., S. D. Genieva and G. G. Gospodinov, *J. Thermal Anal. Cal.*, **81** (2005), p. 469.
31. Vlaev L. T., S. D. Genieva and V. G. Georgieva, *J. Thermal Anal. Cal.*, **86** (2006), p. 449.
32. Vlaev L. T. and M. P. Tavlieva, *J. Thermal Anal. Cal.*, **90** (2007), p. 385.
33. Arndt A. A. and M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007), p. 4335.
34. Frost R. L. and Keeffe E. C., *J. Raman Spectrosc.*, **39** (2008), p. 1789.
35. Vlaev L. and V. Georgieva, *Oxidation Comm*, **29**, № 2 (2006), p. 397.

## ВИЗУАЛНО КОЛОРИМЕТРИЧЕН АНАЛИЗ – ЕДНА НОВА ВЕРСИЯ

Анастас Дакашев, Красимира Станчева, Виктория Трифонова, Лиляна Маркова

### A NEW VERSION OF VISUAL COLORIMETRIC ANALYSIS

Anastas Dakashev, Krasimira Stancheva, Victoria Trifonova, Liliana Markova  
E-mail: adakashev@btu.bg

#### ABSTRACT

*A visual colorimetric method of analysis in two modifications is developed. The colour of the solution under investigation is visually compared with the colour of a single standard solution. Then a standard solution is added to the more deluted solution of the two (method of concentrating), or water is added to the more concentrated solution (method of delution), until the colours of the two solutions are equalized. The two modifications of the method are compared with each other and with a respective spectrophotometric method using as a calibration solution the same standard solution that served as a standard solution to compare with when visual colorimetric analysis is performed.*

**Key words:** visual colorimetric analysis

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Визуално колориметричният анализ е известен още от 19 век и е първият по рода си химичен метод на анализ, наречен по-късно спектрофотометричен анализ. Първоначално визуално колориметричният анализ се осъществявал, като се сравнява на око интензивността на оцветяването на изследвания разтвор с това на разтвори с позната концентрация. Анализът се извършвал и с апарати, наречени колориметри, но и с тях сравняването е ставало пак на око. Именно субективността на метода и произтичащата от това неголяма точност, е причина визуалната колориметрия да не получи особено развитие. В днешно време визуално колориметричният анализ се използва за приблизително определяне концентрацията на някои химични елементи или йони. Фирмите Merck [1], Nach [2], Chemtech [3] и други произвеждат продукти за бърз анализ. В тях се съдържат сухи вещества, смеси или разтвори, които прибавени към изпитваните течности създават цветни съединения. Концентрацията се определя визуално, използвайки стандартни цветни скали, сравнителни материали, микрофотометри и др. Следи от антимоно (V) са анализирани визуално колориметрично, след предварителна твърдофазна екстракция с органично съеди-

нение на кобалт (III) върху политетрафлуоретиленов мембранен филтър [4]. Визуално колориметрично е анализирано желязо (II) с фенантролин [5], като цветното съединение е предварително концентрирано върху полиуретанова пяна. Визуалната колориметрия се прилага още и под формата на хартиени лентички за тестване на съдържанието на различни съединения, елементи или йони, например за амоний, анилин, фенол, активен хлор, хром (VI), никел, нитрити и рН на натурални води [6]. От направения преглед на приложението на визуалната колориметрия се вижда, че и в днешно време методът има не малко приложение, но не в неговия първоначален вид. Затова целта на настоящата работа е не само да се изкара от архива първоначалния вариант на метода и да се напомни за него, а и да се доразвие така, че да стане търсен метод и в днешно време. Привлекателността на метода на визуалната колориметрия е в простата процедура и лесното извършване на анализа, както и в това, че за провеждане на анализа не е нужен апарат. Като се има предвид цените на съвременните апарати, може да се очаква някаква реабилитация на метода на визуалната колориметрия, а и положените усилия по разработването този метод да не се окажат напразни.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

**Разтвори.** Всички използвани реактиви са с аналитична квалификация за чистота. Разтворите са приготвени с бидестилирана вода.

**Апаратура.** Използван е UV-VIS спектрофотометър Carry 50 Scan (Varian, Australia), контролиран чрез Cary WinUV software. Абсорбцията е измервана при дължина на вълната  $\lambda_{max} = 500 \text{ nm}$  за желязо (III) и при  $\lambda_{max} = 525 \text{ nm}$  за манган (VII).

Изследвани са първоначалните варианти на метода на визуалната колориметрия и е създаден нов метод в две модификации.

**Метод на концентрирането.** В мерителна колба се поставя точно измерен (с пипета) обем от изследвания разтвор. Добавят се реагенти съгласно процедурата за провеждане на спектрофотометричен анализ във видимата част на спектъра на изследвания елемент. Мерителната колба се долива до марката с вода или разтворител. От разтвора в мерителната колба се взема точно измерен (с пипета) обем и се поставя в суха чаша. В друга суха чаша от същия размер и вид се поставя същия обем, измерен с пипета, от стандартен разтвор на изследваното цветно съединение, което се анализира. Към по-разредения от двата разтвора, който се познава по по-светлия цвят на разтвора, се прибавя от бюрета, на порции, стандартен разтвор на цветното съединение. След всеки прибавен обем стандартен разтвор, цветовете на разтворите в чашите се сравняват “на око”. Чашите се разполагат една до друга в редица. Сравняването на двата разтвора в чашите става като чашите се поставят на височината на очите. Светлината трябва да пада насреща. Прибавянето на стандартния разтвор продължава докато двата разтвора станат еднакво оцветени. В случая когато стандартният разтвор се оказва с по-ниска концентрация от тази на изследвания разтвор, концентрацията на изследвания разтвор  $C_x$  се изчислява по уравнението:

$$C_x = C_{st} + (V_{ad} C_{ad}) / (V_{st} + V_{ad}), \quad (1)$$

където  $C_{st}$  и  $V_{st}$  са съответно концентрацията и обема на стандартния разтвор, а  $C_{ad}$  и  $V_{ad}$  са съответно концентрацията и обемът на добавения стандартен разтвор. В случая когато изследвания разтвор се оказва с по-ниска концентрация от тази на стандартния разтвор, концентрацията на изследвания разтвор  $C_x$  се изчислява по уравнението:

$$C_x = C_{st} - V_{ad} C_{ad} / (V_x + V_{ad}) \quad (2)$$

където  $V_x$  е обемът на изследвания разтвор.

**Метод на разреждането.** В мерителна колба се поставя точно измерен (с пипета) обем от изследвания разтвор. Добавят се реагенти съгласно процедурата за провеждане на спектрофотометричен анализ във видимата част на спектъра на изследвания елемент. Мерителната колба се долива с вода или разтворител до марката. От разтвора в мерителната колба се взема точно измерен (с пипета) обем и се поставя в суха чаша. В друга суха чаша от същия размер и вид се поставя същия обем, измерен с пипета, от стандартен разтвор на изследваното цветно съединение, което се анализира. Към по-концентрираният от двата оцветени разтвора, който се познава по по-тъмния цвят на разтвора, се прибавя от бюрета, на порции, дестилирана вода. След всеки прибавен обем вода, цветовете на разтворите в чашите се сравняват “на око”. Прибавянето на дестилираната вода продължава докато двата разтвора станат еднакво оцветени. В случая когато стандартният разтвор се оказва с по-висока концентрация от тази на изследвания разтвор, концентрацията на изследвания разтвор  $C_x$  се изчислява по уравнението:

$$C_x = C_{st} V_{st} / (V_{st} + V_w), \quad (3)$$

където  $V_w$  е обема на прибавената дестилирана вода. В случая когато изследваният разтвор се оказва с по-висока концентрация от тази на стандартния разтвор, концентрацията на изследвания разтвор  $C_x$  се изчислява по уравнението:

$$C_x = C_{st} (V_x + V_w) / V_x \quad (4)$$

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Има два начина за провеждане на визуално колориметричния анализ. Единият е като се използва серия от оцветени стандартни разтвори. Визуално се определя изследваният разтвор с кой от стандартните разтвори съвпада по цвят. Ако оцветяването на изследвания разтвор е между два стандартни разтвора, приема се, че концентрацията на изследвания разтвор е средната от двата стандартни разтвора. Или се приготвят няколко стандартни разтвора с междинни концентрации между двата стандартни разтвора и се определя с кой от разтворите с междинна концентрация изследвания разтвор съвпада по цвят. Другият начин за извършване на визуално колори-

метричния анализ е като към вода или разтворител се прибавя стандартен разтвор на анализираното цветно съединение, докато полученният разтвор стане еднакво оцветен с изследвания разтвор.

В настоящата работа се предлага метод за извършване на визуално колориметричен анализ, при който по своеобразен начин се обединяват основните черти на двата известни метода на визуално колориметричен анализ, а именно сравняване със стандартни оцветени разтвори и прибавяне на стандартен оцветен разтвор. В резултат на подходящо съчетаване на тези два елемента на анализа, новополученият метод превъзхожда както единия така и другия от старите методи без да ги дублира.

Принципът на предлагания тук метод е следния: Сравнява се визуално изследваното цветно съединение с един стандартен разтвор, чиято концентрация е близка до тази на изследвания разтвор. Признак за това дали стандартният и изследвания разтвор са с близки концентрации, е сходството в оцветяванията на двата разтвора. Ако двата разтвора са оцветени в един и същ цвят, те са с еднакви концентрации и анализът се счита за завършен. Ясно е, че този случай е малко вероятен. На практика стандартният разтвор ще е или с по-висока или с по-ниска концентрация. Принципът на предлагания визуално колориметричен анализ е да се изравнят по цвят стандартният и изследвания разтвори и следователно да се изравнят по концентрация. Отдавна е било установено, че човешкото око сравнително точно може да прецени кога два разтвора са еднакво оцветени. Изравняването на двете концентрации може да стане или като се прибави стандартен оцветен разтвор към по-малко оцветения от двата разтвор, т. е. към разтвора с по-ниска концентрация, или като се разрежи по-тъмно оцветения разтвор (разтвора с по-висока концентрация). Така се оформят два варианта на метод на визуално колориметричен анализ, които нарекохме съответно Метод на концентрирането и Метод на разреждането.

Двата разработени в настоящата работа метода превъзхождат известните методи на визуално колориметричен анализ по това, че се използват по-кратки процедури за извършване на анализа, с по-малко на брой операции като прибавяне на стандартен разтвор или дестилирана вода, с приготвяне на по-малко на брой стандартни разтвори. Тъй като

грешката при извършването на анализа е сума от грешките на отделните операции от анализа следва, че представените тук методи по принцип имат по-малка грешка на анализа.

Визуално колориметричният анализ може да се приложи за всички примери на молекулно абсорбиционен спектрофотометричен анализ във видимата част на спектъра или иначе казано - за всички оцветени разтвори. При анализа обикновено се изисква време, най-често от порядъка на 10-15 минути, за протичане на реакцията, при която се получава цветното съединение. За да се избегне ненужното удължаване на времето, когато се прибавя на порции стандартният разтвор, при провеждане на предлагания в статията визуално колориметричен анализ, се използва стандартен разтвор не на анализираното вещество, а стандартен разтвор на оцветеното съединение.

От провеждане на експериментите се установи, че за получаване на по-добри резултати от визуално колориметричния анализ, е необходимо анализът да се провежда в еднакви по форма, размери и материал съдове (чаши, епруветки). Така се спазва закона на Буге и Ламберт, според който абсорбцията на светлината, а следователно и цвета на разтвора, зависи от дебелината на поглъщащия светлина слой. По същата причина разположените в редица съдове, с разтворите за визуално сравнение, трябва да са поставени винаги на височината на очите когато се извършва визуалното сравнение. Необходимо е още светлината да пада насреща. Когато светлината пада странично, единия съд хвърля сянка върху другия и разтвора в него изглежда по-тъмен отколкото в действителност е. При естествена светлина добри резултати се получават ако прозорците са само на едната стена на стаята и анализа не се извършва на директна слънчева светлина. При изкуствена светлина е добре визуалното сравнение да се извършва като съдовете с разтворите за сравнение се поставят между източника на светлина и очите на провеждащия анализа. Подходяща за анализа е разсеяната изкуствена светлина.

Методът на концентрирането в статията е илюстриран с примера на визуално колориметричния анализ на Fe(III) със сулфосалицилова киселина, а Методът на разреждането с анализа на разтвори на  $\text{KMnO}_4$ . И при двата примера стандартният разтвор или водата се прибавят към анализирания разтвор. Двата метода на визуална колориметрия са сравне-

ни със съответните спектрофотометрични методи за същите аналитични обекти. За да стане сравнението при еднакви условия, спектрофотометричният анализ е проведен с един стандартен разтвор, същият който се използва за съответния колориметричен анализ.

От таблица 1 и таблица 2, където са представени резултатите от визуално колориметричния и спектрофотометричния анализи се вижда, че както Методът на концентрирането така и Методът на разреждането показват не много по-лоши резултати от спектрофотометричния метод, по отношение на точността и възпроизводимостта на анализа.

**Таблица 1.** Визуално колориметричен анализ на разтвори на  $\text{KMnO}_4$  по Метода на концентрирането

№	Взето Mn (VII) $\mu\text{g} / \text{cm}^3$	Получено Mn (VII), $\mu\text{g} / \text{cm}^3$	
		Визуално колориметричен метод	Спектрофотометричен метод
1	16.0	15.3	15.4
2	16.0	15.7	15.8
3	16.0	16.1	16.0
4	16.0	16.8	16.5
5	16.0	16.8	16.5

За визуално колориметричния метод резултатът е  $16.1 \pm 0.8$  ( $\bar{x} \pm tS / \sqrt{n}$ ),  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ , а относителното стандартно отклонение е  $S_r = 4.13\%$ .  $S_r = (S / \bar{x}) \cdot 100$ . За спектрофотометричния метод резултатът е съответно  $16.0 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ , а относителното стандартно отклонение е  $S_r = 2.94\%$ , където  $n$  е броят паралелни определяния,  $n=5$ ;  $t$  е критерият на Стюдънт при 95% статистическа вероятност;  $S$  е стандартното отклонение;  $\bar{x}$  е средната стойност.

Двата предлагани методи на визуално колориметричен анализ са приблизително равностойни, с малък превес на Метода на разреждането поради това, че при него се използва един стандартен разтвор по-малко, което опростява анализа. Избягва се също така грешката от приготвянето на този стандартен разтвор.

**Таблица 2.** Визуално колориметричен анализ на  $\text{Fe(III)}$  по Метода на разреждането

№	Взето $\text{Fe(III)}$ $\mu\text{g} / \text{cm}^3$	Получено $\text{Fe(III)}$ , $\mu\text{g} / \text{cm}^3$	
		Визуално колориметричен метод	Спектрофотометричен метод
1	5.00	5.03	4.98
2	5.00	5.04	5.00
3	5.00	5.03	4.95
4	5.00	5.04	5.00
5	5.00	4.80	4.99

За визуално колориметричния метод резултатът е  $4.99 \pm 0.09 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  и относителното стандартно отклонение е  $S_r = 1.43\%$ . За спектрофотометричния метод резултатът е  $4.98 \pm 0.03 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ , а относителното стандартно отклонение  $S_r = 0.42\%$ .

По принцип визуалната колориметрия е приложима и за по-високи концентрации от тези анализирани със спектрофотометричния метод, защото при визуалната колориметрия не се използва закона на Беер. Тъй като визуалното сравнение се извършва по-добре при ниски концентрации, Методът на разреждането е за предпочитане когато се анализират високи концентрации. Тогава стандартният разтвор за сравнение има по-ниска концентрация от анализирания разтвор, който при анализа се разрежда и сравнението се извършва при ниска концентрация.

## ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.merck.com/>
2. <http://www.hach.com/>
3. <http://www.chemtech.net.au/>
4. Mizuguchi H., Matsuda, Y., Mori, T., Uehara, A., Ishikawa, Y., Endo, M. and J. Shida. *Anal. Sci.* **24**, (2008), p. 219.
5. Zenki, M., Ito, H., Himeno S. and T. Yokoyama. *Bunseki Kagaku* **52**, (2003), p. 201.
6. Amelin V. G. *J. Anal. Chem.* **57**, (2002), p. 867.

## КОМПЮТЪРНА ПРОГРАМА ЗА ПРОВЕРКА И ОЦЕНКА НА ТЕСТОВЕ

Станчо Павлов, Анастас Дакашев, Красимира Станчева, Виктория Трифонова

## COMPUTER PROGRAM FOR VERIFICATION AND EVALUATION OF TESTS

Stancho Pavlov, Anastas Dakashev, Krasimira Stancheva, Viktoria Trifonova  
E-mail: adakashev@btu.bg

### ABSTRACT

*A method for recognition of standard test answers is developed. A program is made, working on this method. The test is performed manually on a paper strip. Test data are introduced in the computer by scanning the test strip. When the test form is filled accurately and program is operated carefully, program results are excellent.*

**Key words:** recognition, patterns, test, evaluation.

### ВЪВЕДЕНИЕ И ПРЕДИСТОРИЯ

Използването на тестове за проверка знанията на студентите в процеса на тяхното обучение не е новост за нашата образователна система. Бившият министър на образованието доц. Вълчев в свои изказвания застъпваше тезата, че трябва учениците да се изпитват само с тестове. Това становище за нас е твърде крайно, но трябва да се отбележи, че тестовете са навлезли дълбоко в учебния процес. Конкретно за дисциплината Аналитична химия, тест за оценка знанията на студентите бе направен непосредствено след създаването на катедра със същото име, т.е. през седемдесетте години на миналия век. Въпросите и отговорите на този тест, както и графи за отбелязване на верния отговор, са напечатани на картонен лист. Студента отбелязва с кръстче в съответната графа верния отговор, а графата на неверния отговор остава празна. Тестовите се проверяват с шаблон. Шаблона представлява същия напечатан картон на теста, на който в графите на верния отговор са перфорирани кръгли отвори. Проверката на теста се извършва като шаблона се налага върху теста и се определя броят на верните отговори, а от там и оценката. Недостатък при работа с този тест е необходимостта от голям брой напечатани на картон тестове. Предимството е в това, че проверката на теста се извършва лесно с шаблон. Преди около 20 години, за дисциплините Аналитична химия, Инструментален анализ, Органичен анализ на студентите

от специалност Химия бяха създадени тестове, проверката на които става без шаблон. Неизползването на шаблон тук е оправдано, тъй като тестовете са предназначени за малък брой студенти. В същото време за големия брой студенти от всички останали химически специалности на Университета, за дисциплините Аналитична химия и Физични методи на анализ, бяха създадени нови тестове. Те се базират на стария тест за дисциплината Аналитична химия. Въпросите и отговорите вече не са напечатани на картон, а на обикновен лист. Като се използва компютър, става възможно лесно да се направят многобройни варианти на въпросите на теста. Отбелязването на верните отговори с кръстче вече става не на листите с въпросите, а на книжни лентички с три колонки: за поредния номер на въпроса в съответния тест и две колонки за отбелязване с кръстче на верните отговори. Във всеки тест броят на дадените отговори са два, но броят на възможните отговори е три, съответно на единия, втория или и на двата едновременно. Тъй като броят на възможните отговори не е голям, за да се намали елемента на налучкване при решаването на теста, броят на въпросите е голям (64 въпроса). Проверката на теста е с картонен шаблон с размера и формата на книжната лента на теста. Предимствата на този тест в сравнение с предишния са в това, че лесно се подготвя - сменят се само лентичките на теста, но не и листите с въпросите и отговорите на теста. Теста е удобен за провеждане с голям брой хора. Неу-

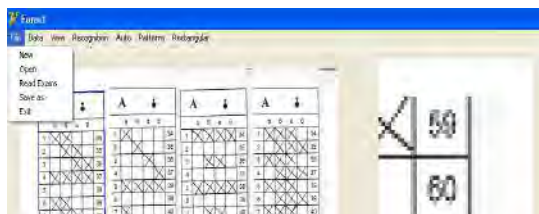


добството при работата с този тест е, че тъй като лентичката на решения тест е тясна, дълга и мека, извършването на проверката на резултатите от теста с шаблона е затруднено. Големият брой на въпросите на теста изисква внимателно определяне на верния брой отговори, при което грешки не са изключени.

### ПРОГРАМА ЗА КОМПЮТЪРНА ПРОВЕРКА НА РЕЗУЛТАТИТЕ ОТ ТЕСТА. ОПИСАНИЕ И ОБСЪЖДАНЕ

Провеждането на тест с помощта на компютър обикновено се извършва като в компютъра са показани въпросите на теста и отговорите на въпросите. Полагащият теста отбелязва, например чрез кликуване, на верните отговори. Тези отговори се сравняват с въведените верни отговори, намира се броя на верните отговори в решения тест и се изчислява оценката. Този начин за провеждане на теста е много лесен и удобен. За едновременно провеждане на тест от голям брой хора, каквато е практиката на учебния процес, този начин за провеждане на теста е неподходящ, поради необходимостта от голям брой компютри. Създадената и описана по-долу в текста компютърна програма не включва провеждането на самия тест, а само проверката на резултатите от теста. Теста се решава без компютър, но толкова бързо колкото и с компютър. Така става възможно едновременно провеждане на тест от много хора. Проверката на резултатите тук става по-бавно, поради необходимостта от въвеждането в компютъра на резултатите от теста. Предимството на тук предлагания начин за провеждане на теста е в това, че провеждането на тест от много хора е възможно само с един компютър.

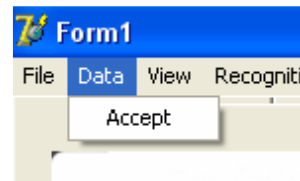
Тази програма е предназначена за обработка на попълнен тест с 65 въпроса с 4 възможни отговора. Отговорите се попълват на специална бланка със стандартни размери. Образци от нея, с попълнени отговори са представени на фигура 1.



Фиг. 1. Образци на попълнени бланки

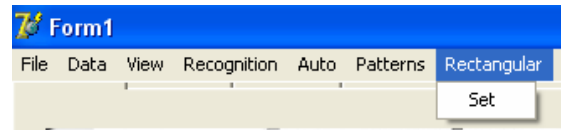
Размера на бланката е 0,25 от размера на лист с формат А4. Четири или по-малко такива бланки се сканират едновременно и се записват във формат „ВМР”. Така сканираните изображения се намаляват на 20% и отново се запазват в същия формат. Получените изображения са изходните данни за разпознаващата програма. Файла с четирите изображения се отваря по стандартния начин чрез менюто. Изображението се появява на съответния контрол, като предварително се преобразува в „черно-бяло”. От менюто се избира съответния изпит, данните за който съдържат правилните отговори на текущия тест. Също от там, с последователността Data -> Accept изображението се преобразува в числов вид, представляващ масив от байтове, отразяващи нюансите на сивия цвят. Цветовете се елиминират. Изображението се съхранява за понататъшна обработка в променлива от тип запис:

```
type TbPict = record
  m_Pict:
  array[0..nDimSmallPict,0..nDimSmallPict] of
  Byte;
  m_Height,m_Width:integer;
end;
```



Фиг. 2. Приемане на изображението и преобразуването му в монохроматично

След изпълнението на тази операция, при движението на „мишката”, отдясно се появява уголемен образ на областта около нейния показалец (Фиг. 1). След това трябва да се маркира областта на една бланка. Това става като се премине в състояние „маркиране на правоъгълник” (Фиг. 3).



Фиг. 3. Преминане в режим на „маркиране на правоъгълник”.

Целта е да се маркира областта на една бланка. Правоъгълника на бланката след сканирането обикновено не е точно ориентиран. Той е произволно разположен в неговите рамки. Правоъгълникът се отбелязва с „миш-

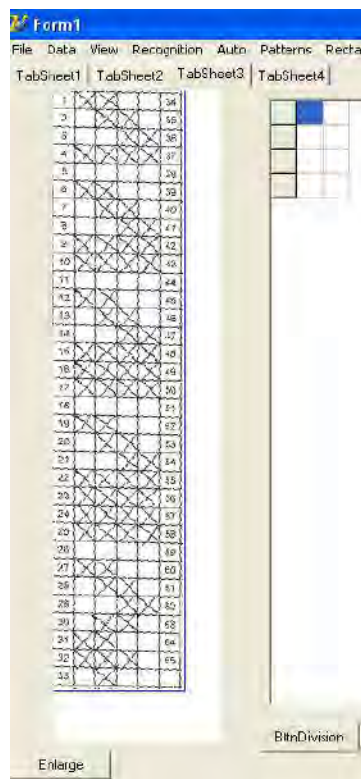
ката” в последователност: горен ляв ъгъл - долен десен - горен десен - долен ляв.

Самият правоъгълник е очертан в син цвят. Ако синият правоъгълник не съвпадне с правоъгълника на бланката, поради неправилно опериране, операцията трябва да се повтори. Изображението, ограничено от синия правоъгълник на бланката, се извежда от общото изображение и се изобразява в друга форма, като предварително се завърта във вертикално положение).



Фиг. 4. Маркиране на правоъгълника на бланката

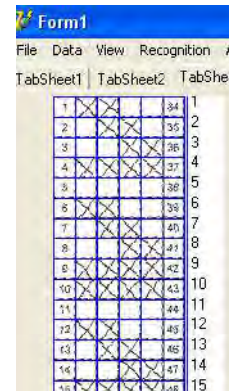
На следващата фигура е представена правилно ориентираната бланка.



Фиг. 5. Правилно ориентиран правоъгълник на бланката

От изображението, което е вече с правилна ориентация се пристъпва към същинското разпознаване.

Чрез бутона, означен с BtnDidision изображението се разделя на редове и колони единствено в случай, че документа е стандартен.



Фиг. 6. Изглед на разделен правоъгълник на бланката на редове и колони

Чрез това разделяне на бланката, се ограничават точно квадратчета със значима информация. Крайните две колони отляво и отдясно на бланката, съдържащи номерата на въпросите не се отчитат при разпознаването, защото информацията съдържаща се в тях се отчита от съответния ред. За средните четири квадратчета се отчита средния цвят. Възможните стойности са в интервала 0 - 255 като двете крайни стойности са съответно: за 0 - напълно черно квадратче и за 255 - напълно бяло. В първия случай се предполага, че студента е запълвал цялото квадратче с плътен, тъмен цвят. Средния цвят на едно квадратче се определя с функцията:

```
CalcMeanQuick(bPicF:TbPic;  
RRectF:TRRect):real;
```

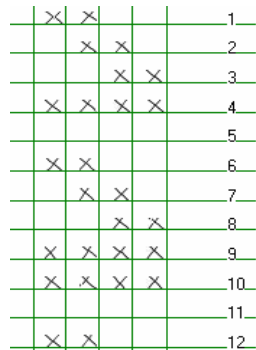
Нейният първи аргумент е представяне на изображение с нюанси на сивото. Вторият аргумент е правоъгълник - част от изображението, за което се отчита средния цвят. Възможните стойности на функцията в този случай са реални числа в същия интервал от 0 до 255. Преобразуването им в цели числа се осъществява чрез закръгляне след изпълнение на функцията. В масива iMeansL се съхранява броя на квадратчетата, имащи съответната средна стойност на цвета. Този масив е от типа:

```

type TiArr=record
  Arr:Array[0..255] of integer;
end;

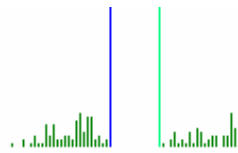
```

Той може да се представи като таблица „цвет - брой квадратчета“. Графичното му изображение е в контрола, в който са показани изолираните квадратчета за да може при неправилен избор на бланката операцията да се повтори.



**Фиг. 7.** Изображение на изолираните квадратни полета

Изолираните полета, служат като изходна информация за това, дали полето е зачертнато или не.



**Фиг. 8.** Цветова хистограма

На тази фигура е показана хистограмата, отразяваща броя на квадратчетата от съответния сив цвят. Отляво надясно цвета варира от черен към бял.

Ядрото на проекта е намирането на критерий, позволяващ:

1. Определяне на това, дали квадратчето е зачертнато или не.
2. Оценяване на надеждността на този критерий.

Това е осъществено с процедурата:

```

procedure Get2Div( iArrF: TiArr;
  var Div1F,Div2F:integer);

```

Тя определя двата разделителя за зачертнати и незачертнати квадратчета, отразени на фигурата със син и светлзелен цвят. Вляво от синия разделител са данните за зачертнатите квадратчетата, а в дясно от зеления - за незачертнатите. Наличието на полета, между два-

та разделителя, неразпознати квадратчета. В крайния резултат белите квадратчета се означават с 0, зачертнатите с 1, а неразпознатите със звездичка. Програмата дава възможност оператора, работещ с нея, да повтори процедурата с избора на право-ъгълника или да направи ръчна корекция на неразпознатите полета. Опитът ни показва, че при старателно попълване на бланката и точни действия на оператора, работещ с програмата, случаите на неразпознаване са редки.

Поради важността на процедурата, определяща двата разделителя, нейната оригиналност и приложимост в подобни случаи, считаме за необходимо да я разясним по-подробно. Обхождайки масива, съдържащ броя на полетата с даден среден цвят отляво надясно, се намира тази граница, за която средния цвят на полетата отляво максимално се отличава от този на полетата отдясно. Така определяме левия разделител. Обхождайки масива в обратна посока - определяме десния.

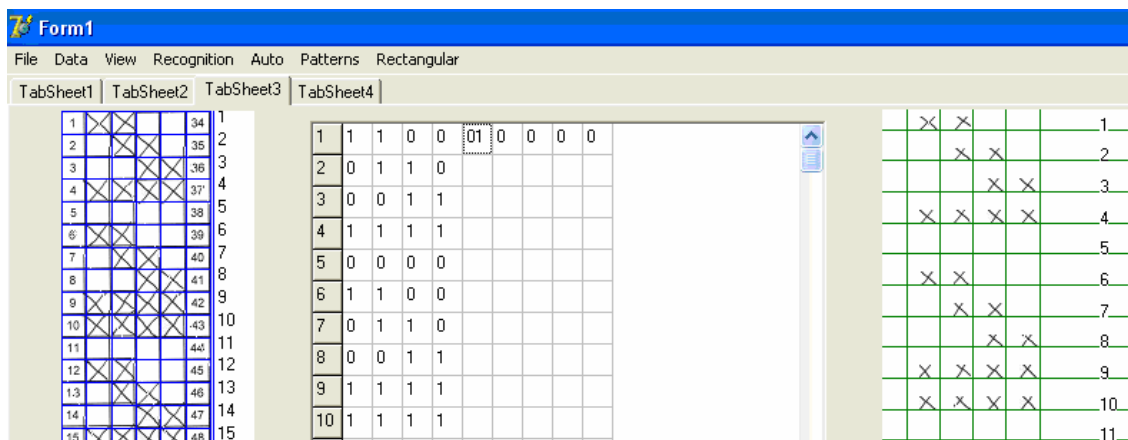
Ето и самата процедура. При реализацията двете обхожданията се извършват от програмата едновременно.

Кодът на процедурата Get2Div е следният:

```

var i,j,S,S1,S2,S3,Div1L,Div2L:integer;
Mid1L,Mid2L,Mid3L,CriteriaL,MaxCriteriaL:real;
begin
  S1:=0; S2:=0; S3:=0;CriteriaL:=0;
  for i:=0 to 255 do S:=S+iArrF.Arr[i];
  S3:=S; // S & S3 - sum of all
  MaxCriteriaL:=0;
  for Div1L:=0 to 255 do begin
    S1:=S1+iArrF.Arr[Div1L];
    Mid1L:=S1/(Div1L+1);
    S2:=0;
    S3:=S-S1;
    for Div2L:=Div1L+1 to 255 do begin
      S2:=S2+iArrF.Arr[Div2L];
      S3:=S3-iArrF.Arr[Div2L];
      Mid2L:=S2/(Div2L-Div1L+1);
      Mid3L:=S3/(255-Div2L+1);
      CriteriaL:=S1*(1-S2)*(Div2L-Div1L)*S3;
      if(MaxCriteriaL<CriteriaL) then
        begin
          MaxCriteriaL:=CriteriaL;
          Div1F:=Div1L;
          Div2F:=Div2L;
        end;
      end;
    end;
  end;
end;
end;
end;

```



Фиг. 9. Общ интерфейс на програмата

Оценката на теста се формира от получения при решаването на теста брой верни отговори и броя верни отговори на теста, съгласно формулата:

$$\text{Оценка} = 2 + \frac{4 \cdot \text{брой верни отговори, получени при решаването на теста}}{\text{брой верни отговори на теста}}$$

### ИЗВОДИ

Считаме, че предложеният подход може да се приложи при други стандартни тестове след необходимите промени в програмата.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Форсайт Д. А. и Д. Понс. *Компютърно зрение. Современный подход*. Вильямс, Москва, 2004, с. 928.
2. Стокман Д. и Л. Шапиро. *Компютърно зрение. Бином, Москва, Лаборатория знаний, 2006, с. 752.*
3. Горелик А. Л. и В. А. Скрипкин. *Методы распознавания. Высшая школа, Москва, 1989.*

ИЗСЛЕДВАНЕ НА СТРУКТУРНОТО РАЗНООБРАЗИЕ И ВЪЗМОЖНИ МЕХАНИЗМИ  
НА ДЕЙСТВИЕ НА АЛДЕХИДИТЕ В EINECS БАЗАТА ДАННИ ОТНОСНО ОСТРА  
ВОДНА ТОКСИЧНОСТ

Яна Колева

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL DIVERSITY AND POSSIBLE MECHANISMS  
OF ACTION OF THE ALDEHYDES IN EINECS DATABASE FOR ACUTE AQUATIC  
TOXICITY

Yana Koleva  
E-mail: ykoleva@btu.bg

ABSTRACT

*Aldehydes are carbonyl compounds, which 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 structural diversity of the aldehydes is major, suggesting a variety of possible mechanisms of action of acute aquatic toxicity. At the same time the experimental data for these compounds are limited, which reduces the ability to find all possible structure-activity relationships for the acute aquatic toxicity. In the present study the structural diversity of the aldehydes will be investigated with experimental data for acute aquatic toxicity and EINECS database. Also, the possible mechanisms of action and consequently the formation of reactive categories of the aldehydes will be explored with experimental data (*Tetrahymena pyriformis*) and database as EINECS.*

**Key words:** aldehydes, reactive category, acute aquatic toxicity, *Tetrahymena pyriformis*, EINECS database

INTRODUCTION

Aldehydes are used primarily as synthetic intermediates, but many are also used in significant quantities for applications that are expected to result in both human and environmental exposure. For example, aldehydes are used in the production of alcohols, carboxylic acids, agricultural chemicals, pharmaceuticals, disinfectants, dyes, detergents, food additives, catalysts for cross-linking polymers, and fragrance chemicals [1]. Therefore, they are among the most numerous chemicals in global inventories (EINECS, TSCA and others). 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 [2]. REACH requires industry to provide toxicity information for the chemicals listed on the European Inventory of Existing Chemical Substances (EINECS) [3], with annual production volumes of at least 1 ton. Due to the potentially large numbers of animals that may be

used to generate this information, REACH has provisions to use, amongst others, alternative testing strategies to fill in the toxicity data gaps. These alternative testing strategies include *in vitro*, *in chemico* and *in silico* methods. This is expected to reduce the number of experimental animals used, and also to save time and costs [2].

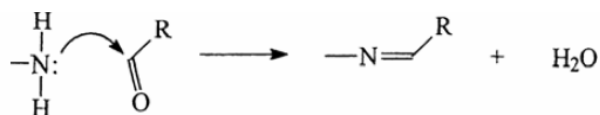
Aldehydes are of special interest to industrial and regulatory toxicologists, because at lower concentration they are more toxic than their non-reactive counterparts of equal hydrophobicity. Nucleophilic groups in proteins and nucleic acids are the most likely sites of their action. The covalent binding to biological macromolecules can explain the enhanced acute toxicity, skin sensitization, mutagenicity, and carcinogenicity [1].

A conceptual framework is shaping a study of toxicity pathways to develop a more useful distinction between the quantitative structure-activity relationships (QSAR), based on intrinsic chemical interactions with models of biological systems that link those interactions to downstream adverse effects [4]. The framework was developed from the realisation that the majority

of industrial chemicals are designed for purposes other than to exhibit potent biological activities. Except for reactive chemicals, industrial chemicals generally lack the structural attributes necessary to initiate specific toxicity pathways. Chemicals lacking the intrinsic capacity to bind selectively to critical biological receptors are not, however, inert. These chemicals, arguably the majority of industrial chemicals, interact with biological systems through much weaker and reversible hydrophobic interactions. Non-specific toxicity from hydrophobic interactions is called 'narcosis' [5] regardless of the chemicals causing it.

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 [6].

Whereas narcosis-type mechanisms are the result of reversible reactions with biomolecules because of weak interactions, aldehydes can elicit their toxic effects as electrophiles via covalent bond rearrangement, forming Schiff base with amino groups in biological macromolecules [7] (Scheme 1).



**Scheme 1.** Reaction of Schiff base formation

Depending on the presence of other adjacent groups, the mechanism of toxic action by alde-

hydes can be more complex (for example, Michael-type addition) [7] (Scheme 2).



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

**Scheme 2.** Reaction of Michael-type addition

The presence of halogen atoms at the  $\beta$ -position increases aldehyde reactivity [7] (Scheme 3). Furthermore, alteration of the outlined me-

chanisms of toxic action can be expected because of electronic effect or bulkiness of other adjacent groups [1].



**Scheme 3.** Reaction of Nucleophilic substitution.

The aim of this study was to research the structural diversity of the aldehydes with experimental data for acute aquatic toxicity (*Tetrahymena pyriformis*) and the EINECS database (without experimental data), and the possible mechanisms of action, respectively.

## EXPERIMENTAL

A list of aldehydes were extracted with experimental data (98 compounds) to *Tetrahymena pyriformis* for acute aquatic toxicity and without experimental data (the EINECS database) – 1082 compounds.

*Acute Aquatic Toxicity Data.* Toxicity values to *Tetrahymena pyriformis* for the aldehydes were obtained from the literature [8]. Population growth impairment was assessed after 40 h with the common ciliate *T. pyriformis*. This assay was conducted following the protocol described by Schultz [9].

*Log P.* Data for the logarithm of the 1-octanol-water partition coefficient (log P) were obtained from the KOWWIN software [10]. Where possible measured log P values were verified and used in preference to calculated values.

*Excess toxicity.* The aldehydes 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 [7]. The nonpolar narcosis baseline QSAR model (saturated alcohols and ketones) for the ciliate *Tetrahymena pyriformis* is [11]:

$$\log(1/IGC_{50}) = 0.78 \log P - 2.01 \quad (1)$$

where

$$n = 87, R^2 = 0.96, s = 0.20, \text{ and } F = 2131$$

and the extent of excess toxicity was determined as the toxic ratio (TR), which was calculated by the following equation [7, 12]:

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

*EINECS database.* The EINECS list contains 100 204 compounds and for each compound, the following information is included: name, chemical abstracts service (CAS) number, EINECS number, and molecular formula [13]. In the EINECS database was found 1082 compounds containing carbonyl group (aldehyde group (-CHO)) in the structure.

*(Q)SAR Application Toolbox.* The software used in this study for investigation of the structural diversity and possible mechanisms of action of the aldehydes is (Q)SAR Application Toolbox. The Toolbox is a software application intended to be used by governments, chemical industry and other stakeholders in filling gaps in (eco)toxicity data needed for assessing the hazards of chemicals. The Toolbox incorporates information and tools from various sources into a logical workflow. Crucial to this workflow is grouping chemicals into chemical categories. The crucial features of the Toolbox are: a) Identification of relevant structural characteristics and potential mechanism or mode of action of a target chemical. b) Identification of other chemicals that have the same structural characteristics and/or mechanism or mode of action. c) Use of existing experimental data to fill the data gap(s) [14].

*EcoSAR classification.* EcoSAR software is a user-friendly computer programme developed and routinely applied by the US EPA for predicting aquatic toxicity to fish, daphnids and algae [15]. This software was used for grouping of the chemicals.

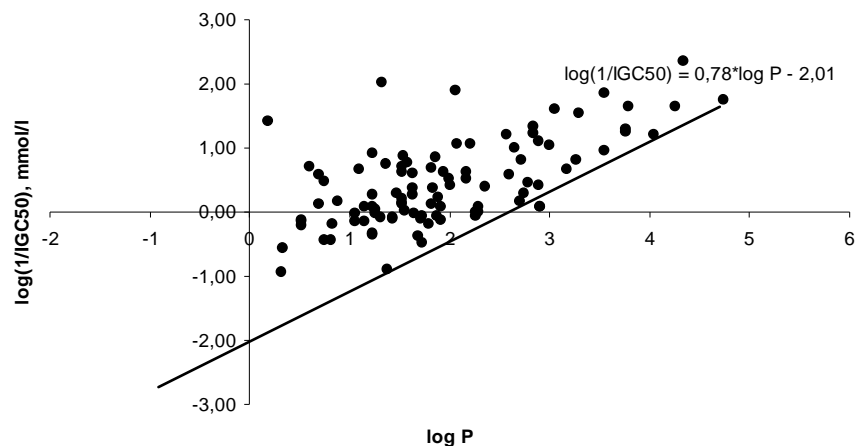
## RESULTS AND DISCUSSION

Aldehydes make up a group of relatively reactive organic compounds, characterized by the presence of a polarized carbon-oxygen double bond. Because of the marked difference in electronegativity between the oxygen and the carbon atom, the carbonyl carbon reacts easily with nucleophiles.

*EcoSAR classification of chemicals in the EINECS database.* The EcoSAR software classified the 100 204 compounds into classes. For compounds containing more than one functional group, EcoSAR lists all the functional groups that it can identify in a molecule and may assign more than one functional class to a specific molecule. This research study the structural diversity of aldehydes in database with experimental data (*Tetrahymena pyriformis*) and without experimental data (EINECS), and their probable mechanisms of action, respectively. Therefore, a further grouping of aldehydes will be necessary.

The number of aldehydes, which were found to *Tetrahymena pyriformis* for acute aquatic toxicity is 98 compounds. In the EINECS database was extracted 1082 aldehydes. The comparison between the two databases (with and without experimental data) found that 92 aldehydes are common. This shows that approximately 9 percent of the aldehydes in the EINECS database are found to *Tetrahymena pyriformis* for acute aquatic toxicity.

*Excess toxicity.* All organic chemicals have the potential to cause narcosis. There are several modes of action for acute aquatic toxicity. For example, narcosis is where the fish become lethargic and then comatose. For the reactive mode(s) of toxic action, where toxicity is observed to be in excess of narcosis, the mechanism is reaction chemistry-based, involving covalent modification of proteins [7, 16]. In general, chemicals which have a more specific mode of action, especially hydrophilic ones, produce greater toxicity than that expected from baseline non-polar narcosis. These chemicals often contain specific structural fragments responsible for their mechanism of action [6]. Toxicity of aldehydes (98 compounds) to *Tetrahymena pyriformis* varied uniformly over 3 orders of magnitude. The excess toxicity of these compounds is demonstrated clearly in Figure 1 where toxicity is observed to be not related to hydrophobicity and clearly in excess of baseline toxicity.



**Fig. 1.** Plot of toxicity to *Tetrahymena pyriformis* vs log *P* for aldehydes showing baseline toxicity.

*Classification of aldehydes by structural features.* Aldehydes are able to be divided in different structural groups according to their chemical features Tables 1 and 2.

**Table 1.** Structural classification of aldehydes with experimental values (*Tetrahymena pyriformis*) and possible mechanisms of action for acute aquatic toxicity

EcoSAR class	Common structure of aldehyde	Functional groups in the common structure	Possible mechanism of action(s) [6,7, 14, 16-18]
Aldehydes	Aliphatic aldehydes	H-atom; Saturated hydrocarbon chain	Schiff base formation
Aldehydes		Saturated hydrocarbon chain and ether group	Schiff base formation
Aldehydes		$\alpha,\beta$ -Unsaturated aldehydes	Michael-type nucleophilic addition;
Aldehydes		Unsaturated carbonyl compounds (different from $\alpha,\beta$ -UCC)	Schiff base formation
Aldehydes	Aromatic aldehydes	Aromatic part and carbonyl group	Schiff base formation
Aldehydes		X= -F,-Cl,-Br,-I (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes		X= -OH (one or more)	Schiff base formation
Phenols			
Aldehydes		X= -NO <sub>2</sub> (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes		X= -CN (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes		X= -C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes		X= -OH (one or more)	Schiff base formation
Phenols		Y= -F,-Cl,-Br,-I (one or more)	
Aldehydes		X= -R(Ar)OR(Ar) (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes		X= -NO <sub>2</sub> (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes		Y= -F,-Cl,-Br,-I (one or more)	
Aldehydes		X= -NH <sub>2</sub> ; -NHR; -NR <sub>2</sub> (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes	X= -OH (one or more)	Schiff base formation	
Phenols	Y= -R(Ar)OR(Ar) (one or more)		
Aldehydes	X= -NO <sub>2</sub> (one or more)	Schiff base formation	
Phenols			



	Y= -OH (one or more)	
Aldehydes	X= -OH (one or more)	Schiff base formation
Phenols	Y= -R(Ar)OR(Ar) (one or more)	
	Z= -F,-Cl,-Br,-I (one or more)	

\*Substituents: X, Y, Z

*Classification of aldehydes by mechanism of toxic action.* Aldehydes elicit their toxic effect as electrophiles via covalent bond rearrangement (Tables 1-2).

**Table 2.** Structural classification of aldehydes without experimental values in EINECS database and possible mechanisms of action for acute aquatic toxicity

EcoSAR class	Common structure of aldehyde	Functional groups in the common structure	Possible mechanism of action(s) [6,7, 14, 16-18]
Aldehydes	Aliphatic aldehydes		
Aldehydes		H-atom; Saturated hydrocarbon chain	Schiff base formation
Aldehydes		Saturated hydrocarbon chain and hydroxyl group(s)	Schiff base formation
Aldehydes		Saturated hydrocarbon chain and halogen group(s)	Schiff base formation; Nucleophilic substitution
Aldehydes		Saturated hydrocarbon chain and ether group(s)	Schiff base formation
Aldehydes		Saturated hydrocarbon chain, hydroxyl and ether group(s)	Schiff base formation
Aldehydes		Saturated hydrocarbon chain and (carboxyl)ester group(s)	Schiff base formation
Aldehydes		Saturated hydrocarbon chain, hydroxyl and carboxyl group(s)	Schiff base formation
Aldehydes		Saturated hydrocarbon chain, epoxy group(s)	Schiff base formation
Aldehydes		$\alpha,\beta$ -Unsaturated aldehydes	Michael-type nucleophilic addition; Schiff base formation
Aldehydes		$\alpha,\beta$ -Unsaturated aldehydes, halogen and carboxyl group(s)	Michael-type nucleophilic addition; Schiff base formation
Aldehydes		$\alpha,\beta$ -Unsaturated aldehydes and carboxyl group(s)	Michael-type nucleophilic addition; Schiff base formation
Aldehydes		Unsaturated carbonyl compounds (different from $\alpha,\beta$ -UCC)	Schiff base formation
Aldehydes		Unsaturated carbonyl compounds (different from $\alpha,\beta$ -UCC) and ether group(s)	Schiff base formation
Aldehydes		Unsaturated carbonyl compounds (different from $\alpha,\beta$ -UCC) and hydroxyl group(s) etc	Schiff base formation
Aldehydes	Aromatic aldehydes		
Aldehydes		Aromatic part and carbonyl group	Schiff base formation
Aldehydes		X= -R(Ar)OR(Ar) (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes		X= -OH (one or more)	Schiff base formation
Phenols			
Aldehydes		X= -C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes		X= -F,-Cl,-Br,-I (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes		X= -F,-Cl,-Br,-I (one or more) Y= -SO <sub>3</sub> H (one or more)	Schiff base formation

Aldehydes	X= -SO <sub>3</sub> H (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes	X= -OH (one or more)	Schiff base formation
Phenols	Y= -F,-Cl,-Br,-I (one or more)	
Aldehydes	X= -NH <sub>2</sub> ; -NHR; -NR <sub>2</sub> (one or more) Y= -C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes	X= -OH (one or more)	Schiff base formation
Phenols	Y= -C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> (one or more)	
Aldehydes	X= -OH (one or more)	Schiff base formation
Phenols	Y= -NO <sub>2</sub> (one or more)	
Aldehydes	X= -NO <sub>2</sub> (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes	X= -NH <sub>2</sub> ; -NHR; -NR <sub>2</sub> (one or more)	Schiff base formation
Aldehydes	X= -COOH etc	Schiff base formation

\*Substituents: X, Y, Z

## CONCLUSIONS

The study shows that aldehydes are electrophilic compounds which are demonstrated great structural diversity in the database. They can react with several types of nucleophiles. Amino (-NH<sub>2</sub>), hydroxyl (-OH), and sulfhydryl (-SH) groups are the most important of these from a biological point of view because they are found in many biological macromolecules. Therefore, the interaction of the electrophiles (aldehydes) with the nucleophiles place several mechanisms of action for acute aquatic toxicity, depending on their structure – Michael-type nucleophilic addition, Schiff base formation and Nucleophilic substitution. Reactivity of aldehydes in these mechanisms may change, depending on the substituents in their structure. The examination of their reactivity and mechanism of action for acute aquatic toxicity is important to form reactive categories of aldehydes.

## REFERENCES

1. Dimitrov, S., et al., *Environmental Toxicology and Chemistry*, **23** (2004), p. 463.
2. 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.
3. EU, 1993. Council Regulation (EEC) No. 793/93 of 23 March 1993 on the evaluation and control of the risks of existing substances. Off. J. Eur. Union L 084, 1-75.
4. Schultz, T., et al., *SAR QSAR Environ. Res.*, **17** (2006), p. 413.
5. Overton, E., Studien uber die Narkose, Gustav Fischer, Jena, Germany, 1901.
6. Aptula, A. O., and D. W. Roberts, *Chem. Res. Toxicol.*, **19** (2006), p.1097.
7. Lipnick, R. L., *Sci. Total Environ.*, **109** (1991), p. 131.
8. Schultz, T. W., et al., *Chem. Res. Toxicol.*, **18** (2005), p.330.
9. Schultz, T. W., *Toxicol. Methods*, **7** (1997), p.289.
10. US EPA, KOWWIN; software available at <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>
11. Ellison, C.M., et al., *SAR QSAR Environ. Res.*, **19** (2008), p.751.
12. Nendza, M, and M. Müller, *SAR QSAR Environ. Res.*, **18** (2007), p.155.
13. EINECS database (European Inventory): <http://dev.infochimps.org/datasets/ex-european-chemicals-bureau-computational-toxicology---ec-inven>
14. 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](http://www.oecd.org/document/23/0,3343,en_2649_34379_33957015_1_1_1_1,00.html).
15. EPA website: <http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/21ecosar.htm>
16. Russom, C.L., et al., *Environmental Toxicology & Chemistry*, **16** (1997), p. 948.
17. Hermens, JLM., *Environ Health Perspec*, **87** (1990), p. 219.
18. Netzeva, T.I., and T.W. Schultz, *Chemosphere*, **61** (2005), p. 1632.

ПРЕДСКАЗВАНЕ НА ОСТРАТА ТОКСИЧНОСТ НА  $\alpha,\beta$ -НЕНАСИТЕНИТЕ АЛДЕХИДИ  
В БАЗАТА ДАННИ EINECS

Яна Колева

ACUTE TOXIC PREDICTION OF  $\alpha,\beta$ -UNSATURATED ALDEHYDES IN EINECS  
DATABASE

Yana Koleva  
E-mail: ykoleva@btu.bg

ABSTRACT

*The structure of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes indicates that they may react by nucleophilic addition, i.e. Michael-type nucleophilic addition as the initial molecular event to elicit acute aquatic toxicity. There is a limited number of experimental data on the endpoint (acute aquatic toxicity) of these compounds but they are among the most numerous compounds in the global inventories. Therefore, there is a growing need for use of non-testing, and in particular in silico, methods to provide information about the basic physicochemical properties as well as their ecological and human health effects. The aim of this study is to form a chemical category ( $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes) and the use of read-across method to fill data gaps for these compounds in the EINECS database to aid regulatory toxicological decision making.*

**Key words:**  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes, acute aquatic toxicity, *Tetrahymena pyriformis*, EINECS database

INTRODUCTION

Chemical category formation and subsequent read-across analysis have been suggested as being essential if the objectives of Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) are going to be achieved without the excessive use of animals [1]. In terms of the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) a chemical category has been defined as “a group of chemicals whose physicochemical and toxicological properties are likely to be similar or follow a regular pattern as a result of structural similarity, these structural similarities may create a predictable pattern in any or all of the following parameters: physicochemical properties, environmental fate and environmental effects, and human health effects [2-3].

The fundamental requirement for category formation is the ability to assess how similar a group of chemicals are that might form a category. Unfortunately no single measure of chemical similarity exists which can be universally applied across any endpoint. Instead one can con-

sider a number of general approaches that been suggested to be beneficial in the formation of a chemical category, with each one of them trying to ensure that for differing scenarios the resulting category contains chemicals acting via same mechanism of action [3].

A related approach to chemical similarity that has been suggested to form useful chemical categories is the “mechanism-based approach”, with it being suggested that a number of toxicological endpoints can be understood in terms of a common initialising event, usually a chemical reaction between an electrophilic chemical and a nucleophilic side chain in either amino or nucleic acids. A number of authors have documented such approaches [4-6].

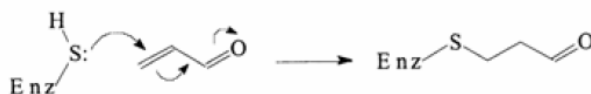
Electrophilic reactivity is an important issue to understand and describe interactions between xenobiotic toxicants and biochemical macromolecules.  $\alpha,\beta$ -Unsaturated aldehydes acting via Michael-type reactions are considered to be particularly reactive. They are capable of forming irreversible bonds with biological macromolecules, such as proteins or DNA molecules [7]. This covalent reactivity is known to result in a

number of toxic effects, including acute (aquatic, terrestrial and human) toxicity, allergenic reactions, mutagenicity, and carcinogenicity. Compounds with an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl fragment are very important industrial substances, for example in the manufacture of polymers, textiles, or auxiliary materials in medicine [8].

Type of chemical fragments associated with this mechanism are called the Michael acceptors,

which are characterised as having carbon-carbon double or triple bonds conjugated with electron withdrawing substituents (Scheme 1) [8].

The aim of this study was to form chemical category contains compounds ( $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes) of the EINECS database with Michael-type nucleophilic addition mechanistic domain and prediction for acute aquatic toxicity by the read-across method.



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

### Scheme 1. Reaction of Michael-type nucleophilic addition

## EXPERIMENTAL

A list of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes were extracted with experimental data (23 compounds) to *Tetrahymena pyriformis* and without experimental data (the EINECS database) for acute aquatic toxicity – 230 compounds.

*Acute Aquatic Toxicity Data.* Toxicity values to *Tetrahymena pyriformis* for the  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes were obtained from the literature [9]. Population growth impairment was assessed after 40 h with the common ciliate *T. pyriformis*. This assay was conducted following the protocol described by Schultz [10].

*EcoSAR classification.* EcoSAR software is a user-friendly computer programme developed and routinely applied by the US EPA for predicting aquatic toxicity to fish, daphnids and algae [11]. This software was used for grouping of the chemicals.

*Log P.* Data for the logarithm of the 1-octanol-water partition coefficient (log P) were obtained from the KOWWIN software [12]. Where possible measured log P values were verified and used in preference to calculated values.

*Excess toxicity.* The  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes 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 toxicity of nonpolar narcotics is related directly to the chemical's hydrophobicity as described by the logarithm of the 1-octanol-water partition coefficient (log P). Nonpolar type toxicity is also called baseline toxicity [13]. The nonpolar narcosis baseline QSAR model (saturated alcohols

and ketones) for the ciliate *Tetrahymena pyriformis* is [14]:

$$\log(1/IGC_{50}) = 0.78 \log P - 2.01 \quad (1)$$

where

$$n = 87, R^2 = 0.96, s = 0.20, \text{ and } F = 2131$$

and the extent of excess toxicity was determined as the toxic ratio (TR), which was calculated by the following equation [13, 15]:

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

*EINECS database.* The EINECS list contains 100 204 compounds and for each compound, the following information is included: name, chemical abstracts service (CAS) number, EINECS number, and molecular formula [16]. In the EINECS database was found 230 of 1082 aldehydes containing  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehyde fragment in the structure.

*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 [17].

*Electrophilicity index ( $\omega$ ).* The global electrophilicity index ( $\omega$ ) was then calculated for each optimized chemical as shown by eqs 3-5. The index is derived from chemical potential ( $\mu$ ) and chemical hardness ( $\eta$ ), 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) [18].

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

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

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

where  $E_{\text{HOMO}}$  and  $E_{\text{LUMO}}$  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 [19]. To make a prediction for a ‘test chemical’, undertaken were the following steps: 1) The electrophilic index ( $\omega$ ) was 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  $\omega$  (Table 1). 2) The two closest chemicals to the ‘test chemical’ in terms of electrophilicity ( $\omega$ ) were selected, one with a lower  $\omega$  value and the other with a higher  $\omega$  value. Given that the database was ranked by  $\omega$ , the closest chemical with lower electrophilicity will be the chemical immediately preceding the ‘test chemical’, while the closest chemical with greater electrophilicity will be the one immediately following the ‘test chemical’. 3) Linear extrapolation between  $\omega$  and measured values ( $\log(1/\text{IGC}_{50})$ ) using the two closest chemicals selected in step 1 allowed a prediction to be made for the ‘test chemical’ on the EINECS database. This step is equivalent to plotting  $\omega$  against measured values ( $\log(1/\text{IGC}_{50})$ ) for the two closest chemicals and using the  $\omega$  value of the ‘test chemical’ to predict its  $\log(1/\text{IGC}_{50})$  value.

## RESULTS AND DISCUSSION

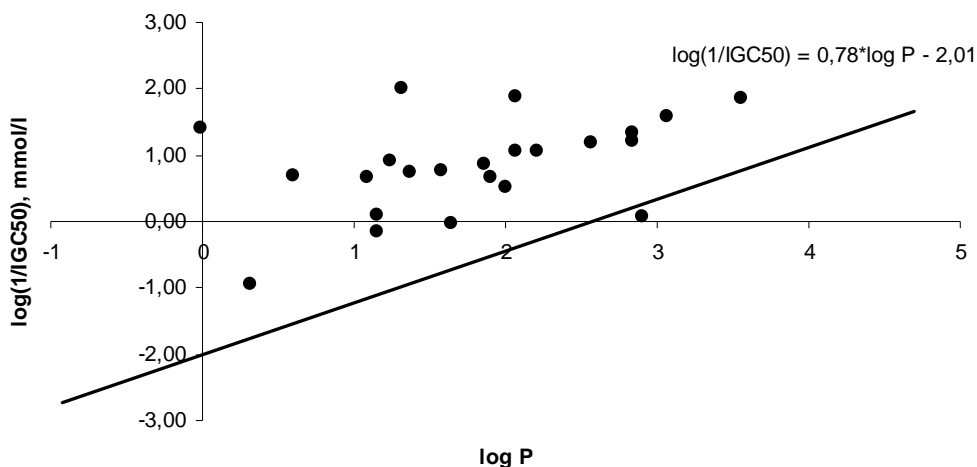
$\alpha,\beta$ -Unsaturated aldehydes belong to the Michael type acceptor mechanistic domain. These compounds are a group that contains a number of

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 ( $\alpha$  and  $\beta$ ) are conjugated with the carbonyl group, the  $\beta$ -carbon is positively polarized and become the preferred site of nucleophilic attack.

*EcoSAR classification of chemicals in the EINECS database.* The EcoSAR software classified the 100 204 compounds into classes. For compounds containing more than one functional group, EcoSAR lists all the functional groups that it can identify in a molecule and may assign more than one functional class to a specific molecule. This research study the  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes in database with experimental data (*Tetrahymena pyriformis*) and without experimental data (EINECS). Therefore, a further grouping of aldehydes will be necessary.

Number of Michael acceptors ( $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes) found in the database with experimental data for *Tetrahymena pyriformis* are 23 of 98 aldehydes and 230 unsaturated aldehydes of 1082 aldehydes in the EINECS database.

*Excess toxicity.* All organic chemicals have the potential to cause narcosis. There are several modes of action for acute aquatic toxicity. For the reactive mode(s) of toxic action, where toxicity is observed to be in excess of narcosis, the mechanism is reaction chemistry-based, involving covalent modification of proteins [13, 20]. In general, chemicals which have a more specific mode of action, especially hydrophilic ones, produce greater toxicity than that expected from baseline non-polar narcosis. These chemicals often contain specific structural fragments responsible for their mechanism of action [4]. Toxicity of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes (23 compounds) to *Tetrahymena pyriformis* varied uniformly over 2.5 orders of magnitude. The excess toxicity of these compounds is demonstrated clearly in Figure 1 where toxicity is observed to be not related to hydrophobicity and clearly in excess of baseline toxicity.



**Fig. 1.** Plot of toxicity to *Tetrahymena pyriformis* vs log P for  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes showing baseline toxicity.

*Read-across predictions.* A number of authors have demonstrated the use of mechanistic categories (rather than chemical class-based categories) for acute aquatic toxicity [20, 21]. Five principle organic chemistry mechanisms can be used as the basis for categorisation [22]. A possible mechanism of action of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes which will be researched in this study for acute aquatic toxicity is Michael-type nucleophilic addition. Methods to enable chemicals to be assigned to these so-called reactive mechanisms have been published in the literature [19, 20] and included in the OECD (Q)SAR Application Toolbox which is freely available from the OECD website [23]. Addi-

tional studies have highlighted the ability of read-across method to fill data gaps within this reactive mechanism for acute aquatic toxicity [21]. The current study (some examples) demonstrated the ability of a computational measure of electrophilicity in making quantitative read-across prediction for a series of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes on the EINECS database within the Michael mechanistic domain by experimental data of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes to *Tetrahymena pyriformis*.

Examples of the acute toxic predictions on the EINECS database for  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes are shown in Table 1.

**Table 1.** Some examples of acute toxic prediction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes on the EINECS database by the read-across method

NAME	EcoSAR classification	log P	$\omega$ , [eV]	Exp. <i>T. pyriformis</i> log(1/IGC <sub>50</sub> ), [mmol/l]	Totic Ratio (TR)	$\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes in EINECS database	Pred. <i>T. pyriformis</i> log(1/IGC <sub>50</sub> ), [mmol/l]
3-Phenyl-2-propenal	Aldehydes	1.818	2.098	0.68	1.28	available	NP
2,4-Hexadienal	Aldehydes	1.369	1.98	0.754	1.70	available	0.744
2,4-Heptadienal	Aldehydes	1.86	1.96	0.862	1.43	available	0.917
3-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)-2-	Aldehydes	1.163	1.857			available	0.879

propenal								
2-(Phenylmethylene)hexanal	Aldehydes	3.839	1.85			available	0.88	
2-(Phenylmethylene)octanal	Aldehydes	4.821	1.844			available	0.882	
2-Propenal	Aldehydes	0.189	1.843	1.873	3.28	available	0.8817	
(Phenylmethylene)heptanal	Aldehydes	4.33	1.839			available	1.851	
2,6,6-Trimethylcyclohexa-1,3-dienylmethanal	Aldehydes	2.9	1.796			available	1.612	
2-Methylenebutanal	Aldehydes	1.227	1.67	0.911	1.96	not available	0.928	
2-Butenal	Aldehydes	0.601	1.658	0.7	2.25	available	0.751	
2-Pentenal	Aldehydes	1.092	1.621	0.66	1.83	not available	0.744	
2-Hexenal	Aldehydes	1.584	1.608	0.76	1.54	available	NP	
4-Methyl-2-pentenal	Aldehydes	1.51	1.603			available	NP	
2-Octenal	Aldehydes	2.57	1.597			available	NP	

NP means a prediction has not been made as there is not a chemical more electrophilic (larger  $\omega$ ) or less electrophilic (smaller  $\omega$ ) in this example database.

This study was to assess the ability of electrophilicity index ( $\omega$ ) to offer a quantitative, chemically interpretable, electrophilic ranking of a series of Michael acceptors ( $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes) with measured or nonmeasured value for acute aquatic toxicity. The ability of this ranking to be used as a method to perform mechanistic read-across was investigated for acute aquatic toxicity on the EINECS database (some examples are given in Table 1).

### CONCLUSIONS

The use of calculated electrophilicity to make read-across prediction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated al-

dehydes on the EINECS database demonstrated that for good quality, interpretable predictions to be made requires subtle mechanistic understanding and appropriate categories to be formed. The determination of mechanism of electrophilic compounds ( $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes) in the acute aquatic toxicity is an important step to allow for the correct application of mechanism-based read-across on an inventory.

### REFERENCES

1. Niska, H., et al., *SAR QSAR Environ. Res.* **19** (2008), p. 263.
2. van Leeuwen, C. J., et al., *Intelligent testing strategies*. In: (van Leeuwen, C. J., and Vermeire, T. G., eds.) *Risk Assessment of*

- Chemicals: An Introduction*. 2<sup>nd</sup> ed. Springer, The Netherlands (2007), p. 467.
3. Jaworska, J., and N. Nikolova-Jeliazkova, *SAR QSAR Environ. Res.*, **18** (2007), p. 195.
  4. Aptula, A. O., and D. W. Roberts, *Chem. Res. Toxicol.*, **19** (2006), p.1097.
  5. Roberts, D.W., et al., *Chem. Res. Toxicol.*, **19** (2006), p. 1228.
  6. Schultz, T.W., et al., *Identification of mechanisms of toxic action of phenols to Tetrahymena pyriformis from molecular descriptors*. In: Chen F, Schuurmann G (eds), *Quantitative Structure-Activity Relationships in Environmental Sciences VII*, SETAC, Florida, USA (1997), p.329.
  7. Hermens, J.L.M., *Environ Health Perspec*, **87** (1990), p. 219.
  8. Dimitrov, S., et al., *Environmental Toxicology and Chemistry*, **23** (2004), p. 463.
  9. Schultz, T. W., et al., *Chem. Res. Toxicol.*, **18** (2005), p.330.
  10. Schultz, T.W., *Toxicol. Methods*, **7** (1997), p.289.
  11. EPA website:  
<http://www.epa.gov/oppt/newchemicals/tools/21ecosar.htm>
  12. US EPA, KOWWIN; software available at <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>
  13. Lipnick, R.L., *Science of the Total Environment*, **109** (1991), p. 131.
  14. Ellison, C.M., et al., *SAR QSAR Environ. Res.*, **19** (2008), p.751.
  15. Nendza, M., and M. Müller, *SAR QSAR Environ.Res.*, **18** (2007), p.155.
  16. EINECS database (European Inventory): <http://dev.infochimps.org/datasets/european-chemicals-bureau-computational-toxicology---ec-inven>
  17. Frisch, M., et al., *Gaussian03*, Revision B.04, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003.
  18. Domingo, L.R., et al., *Tetrahedron*, **60** (2004), p. 6585.
  19. Roberts, D., et al., *Chemical Research in Toxicology*, **20** (2007), p. 44.
  20. Russom, C.L., et al., *Environmental Toxicology&Chemistry*, **16** (1997), p. 948.
  21. Seward, J.R., et al., *Chemosphere*, **47** (2002), p. 93.
  22. Aptula, A.O., et al., *Chemical Research in Toxicology*, **18** (2005), p. 1420.
  23. 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](http://www.oecd.org/document/23/0,3343,en_2649_34379_33957015_1_1_1_1,00.html).



## ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ХИТИН ОТ ЧЕРНОМОРСКИ СУРОВО- ВИННИ ИЗТОЧНИЦИ

Диляна Звездова, Стоянка Стоева

## ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF CHITIN FROM MARINE SOURCES IN BLACK SEA

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

### ABSTRACT

*Chitin has been extracted from different marine crustacean from the Black Sea. The content of the various exoskeletons has been analyzed and the percent of inorganic salts, proteins and chitin were determined. The experimentally prepared chitins were characterized by FTIR spectroscopy. It was found that the secondary amide groups in the biopolymer were associated with trans-configuration of the corresponding structural fragments.*

**Key words:** Chitin , demineralization, deprotenization, FTIR spectroscopy

### INTRODUCTION

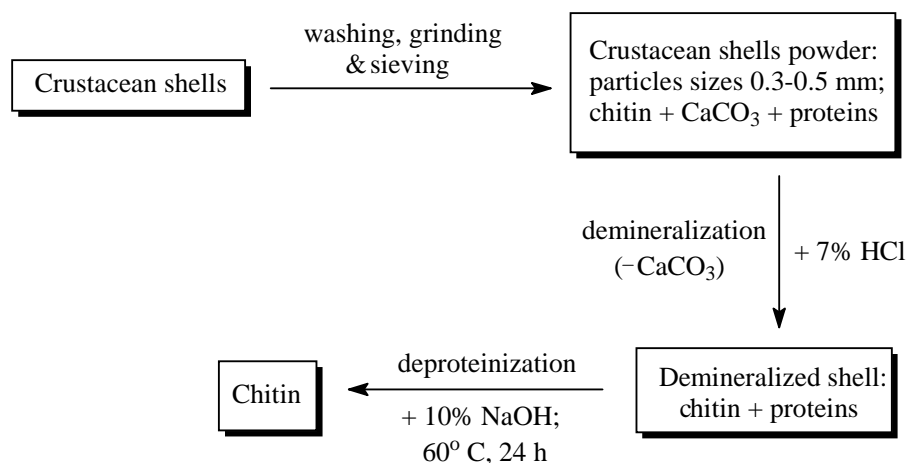
About 45% of processed seafood consists of shrimp, the waste of which is composed of exoskeleton [1]. The accumulation of latter poses some environmental problems. This waste represents 50–70% of the weight of the raw material; however it contains valuable components such as protein and chitin (CH) [2]. Chitin, next to cellulose, is the second most common polysaccharide on Earth, with a yearly production of approximately 1010–1012 tons. This biopolymer consists of a linear chain of linked 2-acetoamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranose units.

Chitin is usually isolated from the exoskeletons of crustacean, mollusks, insects and certain fungi. Three different polymorphs of chitin are found in nature; the  $\alpha$ -chitin, being the most common structure and corresponding to tightly compacted orthorhombic cells formed by alternated sheets of antiparallel chains [3]; the  $\beta$ -chitin, adopts a monoclinic unit cell where the polysaccharide chains are disposed in parallel fashion [4]; and  $\gamma$ -chitin, in which, an arrangement of two parallel and one antiparallel sheets has been proposed [5]. Roberts [2] has suggested that  $\gamma$ -chitin can be a combination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -structures rather than as a different polymorph.

$\alpha$ -Chitin is usually isolated from the exoskeleton of crustaceans and, more particularly, from shrimps and crabs.  $\beta$ -Chitin can be obtained from squid pens, while  $\gamma$ -chitin exists in fungi and yeast. Since chitin has a compact structure, it is insoluble in most solvents. Therefore, the chemical modifications of chitin should be performed. The most common derivative is chitosan, derived by partial deacetylation of chitin. When the degree of deacetylation reaches higher values than 50%, chitosan becomes soluble in acidic aqueous solutions, due to the presence of amino groups, and it behaves as a cationic polyelectrolyte.

Potential and usual applications of chitin and its derivatives, mainly chitosan, have been estimated [6]. These polymers possess antimicrobial activity, and are biocompatible and biodegradable [7]. They display a wide range of applications in different fields, e.g. in cosmetics, agriculture, food, pharmacy, biomedical, paper industry and also as absorbent materials for wastewater treatment [8-10]. Chitosan has been used to modify the surface of nonwoven fabrics and polypropylene films to improve antimicrobial properties [11,12].

Several techniques to extract chitin from different sources have been reported. The most common method is referred to the chemical procedure (Scheme 1). The chemical method for



**Scheme 1.** Isolation of chitin from marine sources

isolation of chitin from crustacean shell biomass involves major steps such as elimination of inorganic matter (mainly calcium carbonate) in dilute acidic medium (demineralization). Usually demineralization is accomplished by using HCl followed by extraction of protein matter in alkaline medium (deproteinization). The latter is traditionally done by treating shell waste with aqueous solutions of NaOH. The effectiveness of alkaline deproteinization depends on the process temperature, the base concentration, and the ratio of its solution to the shells. As an alternative to the chemical process, a biological process using microorganisms has been valued for the demineralization [13] and the deproteinization [14]. Recovery of the protein fraction in the shrimp waste by enzymatic hydrolysis has been widely investigated [15-17].

The aim of the present work was to isolate the useful polymer chitins from the marine sources in the Black Sea shelf of Bulgaria. The experimentally prepared chitins were characterized by means of FTIR spectroscopy.

## METHODS

### 1. Extraction of chitin

#### 1.1. Raw materials preparation

The different local resources used to extract chitin are described in Table 1. The shells of these species were scraped free of loose tissue, washed, dried, and grounded to pass through a 0.315-0.5 mm sieve. Then they were subjected to demineralization and deproteinization (Scheme 1).

#### 1.2. Demineralization

Demineralization was carried out in dilute HCl solution. The mineral content in the exoskeleton of crustacean is not the same for each species treatments. All species were treated with 7% HCl solution at ambient temperature with a solution to solid ratio of 10 ml/g. The resulting solid fraction was washed with distilled water until neutral pH was achieved. Then the demineralized samples were dried and weighed. The treatments with hydrochloric acid and their durations (24-72 h) depend on the nature of species. The emission of CO<sub>2</sub> gas was found to depend upon the mineral content of different species and the penetration in shell's mass. The CO<sub>2</sub> emission was higher in the case of rapana, mussel and snail rather than with other species because the mineral content in the former was larger.

**Table 1.** Crustaceans form of the Black Sea (Bulgaria)

Chitin source (Latin name)	English name	Average length (cm)
<i>Liocarcinus vernalis</i>	Crab shell (CH-Cr)	15
<i>Caridea</i>	Shrimp shell (CH-Ss)	4
<i>Rapana thomasi</i>	Rapana (CH-Rt)	8
<i>Mytilus edulis</i>	Mussel (CH-M)	7
<i>Helix pomatia</i>	Snail (CH-Sn)	1.5

### 1.3. Deproteinization

Deproteinization of chitin was carried out using 10% NaOH at 60 °C. The treatment was repeated several times. The absence of proteins was indicated by the absence of color of the medium at the last treatment, which was left overnight. Then the resulting solution was washed with water to neutrality and with hot ethanol (10 ml/g). The purified chitin was dried at 50 °C to constant weight. The protein content was determined from the weight differences of demineralized sample and that of the chitin obtained after alkaline treatments.

## 2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

IR spectra of chitins obtained from different sources were recorded with a *Tensor 27* Fourier transform infrared spectrometer (Germany). The spectral region between 4000 and 400 cm<sup>-1</sup> was scanned. Specimens prepared as KBr pellets were used. Dried, powdery chitin was mixed thoroughly with KBr and then pressed in vacuo to homogeneous disc with a thickness of 0.5 mm. The chitin concentration in the samples was 2%, which was calculated with respect to KBr.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Chemical composition of raw material of crustacean shells

Chitin was isolated from five sources (crab shell, shrimp shell, rapana, mussel and snail), all from the Bulgarian shelf of Black Sea. The experimentally established chemical composition of the source materials is shown in Table 2.

**Table 2.** Content of mineral substances, proteins and chitin in raw shells from local crustaceans (Black Sea)

Chitin source	CaCO <sub>3</sub> %	Proteins %	Chitin %
CH-Cr	45.85	16.31	37.84
CH-Ss	48.47	27.40	24.13
CH-Rt	96.08	0.74	3.18
CH-M	94.92	0.52	4.56
CH-Sn	97.14	0.45	2.41

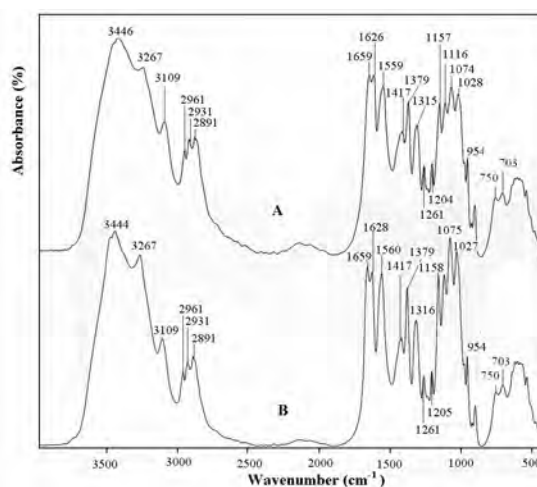
The percentage of inorganic matter, mainly consisting of CaCO<sub>3</sub>, was found to be the lowest in CH-Cr (45.85%), also in CH-Ss (48.47%) and the highest in CH-Sn (97.14%). On the other

hand, *Mytilus edulis* (CH-M) and *Helix pomatia* (CH-Sn) were found to have the lowest levels of proteins (0.52% and 0.45%, respectively). As can be seen from Table 2, the lower the content of inorganic matter in raw shells, the higher was the yield of experimentally prepared chitin, i. e. 37.84% and 24.13%, respectively. The lowest yield of chitin was obtained from the snail species (2.41%).

### 3.2. Chitin characterization

Various absorption bands within the 4000-400 cm<sup>-1</sup> range were recorded in the FTIR spectra of chitin, prepared from shrimp shell (CH-Ss) and crab shell (CH-Cr) [18-25]. These bands were compared with those of standard chitins (CH-Ss and CH-Cr) from Sigma-Aldrich. As can be seen from Table 3, the absorption bands of experimentally prepared chitins are identical to those of standard chitins.

Different stretching vibration bands were observed in the range 3450-2890 cm<sup>-1</sup> related to  $\nu(\text{N-H})$  in secondary amides, i. e. in  $\text{NHCOCH}_3$  groups (Figure 1, Table 3) [21-23]. The band at 3445-3448 cm<sup>-1</sup> could be assigned to  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{O-H})$  and  $\nu(\text{NH}_2)$  which functionalities were present in chitin in different relative content; the primary amino groups were found to be of the least concentration. The band at 3265-3267 cm<sup>-1</sup> is associated with  $\nu(\text{N-H})$  in secondary amides only with *trans*-configuration and usually is due to the formation of linear associates [22]. *trans*-Configuration of NH-CO group in chitins was confirmed additionally by the lower - intensity



**Fig. 1.** FTIR spectra of experimental chitins prepared from Shrimp shell-CH-Ss (A) and from Crab shell-CH-Cr (B)

**Table 3.** Characteristic absorption bands in the FTIR spectra of standard and experimentally prepared chitins

№	Wave number, $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				Vibration modes
	Chitin from CH-Ss		Chitin from CH-Cr		
	Standard	Experimental	Standard	Experimental	
1	3445	3446	3448	3444	$\nu(\text{NH})$ non assoc. in sec. amides $\nu(\text{NH}_2)$ assoc. in primary amines $\nu(\text{OH})$ assoc. in pyranose ring
2	3265	3267	3267	3267	$\nu(\text{NH})$ assoc. in <i>trans</i> -secondary amides
3	3106	3109	3110	3109	$\nu(\text{NH})$ assoc. in <i>cis</i> - and <i>trans</i> -secondary amides
4	2961	2961	2961	2961	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ in $\text{NHCOCH}_3$ group
5	2932	2931	2929	2931	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ in $\text{CH}_2\text{OH}$ group
6	2891	2891	2891	2892	$\nu(\text{C-H})$ in pyranose ring
7	1661-1629 1629 (shoulder)	1659-1626 (doublet)	1657-1627 1627 (shoulder)	1659-1628 (doublet)	$\nu(\text{C=O})$ in $\text{NHCOCH}_3$ group (Amide I band)
8	1559	1559	1559	1560	$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{N-H})$ in $\text{NHCOCH}_3$ group (Amide II band)
9	1418	1417	1418	1417	$\delta(\text{CH}_2)$ in $\text{CH}_2\text{OH}$ group
10	1379	1379	1379	1379	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ in $\text{NHCOCH}_3$ group
11	1315	1315	1316	1316	$\delta(\text{C-H})$ in pyranose ring
12	1261;1205	1261;1204	1262;1205	1262;1205	complex vibrations of $\text{NHCO}$ group (Amide III band in sec. amides only)
13	1158	1157	1157	1158	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O-C})$ (glycosidic linkage)
14	1117	1116	1116	1117	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ (glycosidic linkage)
15	1074	1074	1073	1075	$\nu(\text{C-O})$ in secondary OH group
16	1027	1028	1029	1027	$\nu(\text{C-O})$ in primary OH group
17	952	954	952	954	pyranose ring skeletal vibrations
18	751	750	751	751	$\delta(\text{NH})$ out of plane
19	701	703	703	704	$\delta(\text{OH})$ out of plane

band at 3106-3110  $\text{cm}^{-1}$ . The presence of methyl groups in  $\text{NHCOCH}_3$ , methylene groups in  $\text{CH}_2\text{OH}$  and methyne groups in pyranose ring was proved by the corresponding stretching vibrations of these groups in the range 2961-2891  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 1, Table 3).

In the FTIR spectra of chitins, two characteristic bands for  $\text{NHCOCH}_3$  group were registered. The first one, known as Amide I band, shows a well defined peak at about 1660  $\text{cm}^{-1}$  with a minor peak (or shoulder) at 1626-1629  $\text{cm}^{-1}$ . The

doublet mode of Amide I band is attributed to the occurrence of intermolecular hydrogen bonds from the type  $\text{C=O}\dots\text{HN}$  and, also, intramolecular ones such as  $\text{C=O}\dots\text{HOCH}_2$  [18,19,22]. In the experimentally prepared chitin, this doublet was more pronounced than in the standard one, which proves the higher degree of morphological arrangement (higher degree of crystalline order) in the former [24]. The second band (Amide II) is located at 1559  $\text{cm}^{-1}$ , which corresponds to the statement that, for the *trans*-secondary amides,

this band can be detected within the 1570-1530  $\text{cm}^{-1}$  interval, depending on the degree of intermolecular association between C=O and N-H groups [22]. Moreover, within the 1300-1200  $\text{cm}^{-1}$  region, the absorption bands at 1261  $\text{cm}^{-1}$  and 1205  $\text{cm}^{-1}$  were observed, which could be assigned to complex vibrations of NHCO, with characteristic frequencies for secondary amides only [22].

The absorption bands within the 1420-700  $\text{cm}^{-1}$  region confirmed the presence of  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  and CH groups as well as the primary and secondary OH groups, attached to the pyranose ring, and the oxygen atoms in ether groups (Figure 1, Table 3).

#### 4. CONCLUSIONS

Chitin is prepared by using different local marine sources from Black Sea as starting materials, and applying an appropriate treatment with diluted HCl and NaOH. The relative content of mineral substances, proteins and chitin in these sources is determined. The most convenient raw material sources for preparation of chitin are found to be crab shell (CH-Cr) and shrimp shell (CH-Ss). By employing FTIR spectroscopy, all functional groups in chitin macromolecules are elucidated. It is found that the secondary amide groups in the biopolymer are associated with *trans*-configuration of the corresponding structural fragment.

#### REFERENCES

- Venugopal, V., F. Shahidi, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **35**, (1995), p. 431.
- Roberts, G. A. F., *Chitin Chemistry (1st ed.)*, Macmillan, London, 1992.
- Minke, R., J. Blackwell, *Journal of Molecular Biology*, **120**, (1978), p. 167.
- Gardner, K. H., J. Blackwell, *Biopolymers*, **14**, (1975), p. 1581.
- Rudall, K. M., *Advances in Insect Physiology*, **1**, (1963), p. 257.
- Brzeski, M., *Infofish International*, **5**, (1987), p. 31.
- Ravi Kumar, M. N. V., *Reactive and Functional Polymers*, **46**, (2000), p. 1.
- Bautista-Bacos, S., A. N. Hernandez-Lauzardo, M. G. Velazquez-del Valle, M. Hernandez-Lypez, E. Ait Barka, E. Bosquez-Molina, *Crop Protection*, **25**, (2006), p. 108.
- Rashidova, S. Sh., R. Yu. Milusheva, N. L. Voropaeva, S. R. Pulatova, G. V. Nikonovich, I. N. Ruban, *Chromatographia*, **59**, (2004), p. 783.
- Sashiwa, H., S. Aiba, *Progress in Polymer Science*, **29**, (2004), p. 887.
- Abdou, E. S., S. S. Elkholy, M. Z. Elsabee, E. Mohamed, *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, (2008), p. 2290.
- Elsabee, M. Z., E. S. Abdou, K. S. A. Nagy, M. Eweis, *Carbohydrate Polymers*, **71**, (2008), p. 187.
- Shirai, K., D. Paella, Y. Castro, I. Guerrero-Legarreta, G. Saucedo-Castaneda, S. Huerta-Ochoa, G. M. Hall, *Advances in Chitin Science*, **3**, (1998), p. 103.
- Jung, W. J., G. H. Jo, J. H. Kuk, K. Y. Kim, R. D. Park, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **71**, (2006), p. 234.
- Gildberg, A., E. Stenberg, *Process Biochemistry*, **36**, (2001), p. 809.
- Mizani, M., M. Aminlari, M. Khodabandeh, *Food Science and Technology International*, **11**, (2005), p. 49.
- Synowiecki, J., N. A. Al-Khateeb, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **43**, (2003), p. 145.
- Focher, B., A. Naggi, G. Torri, A. Cosani, M. Terbojevich, *Carbohydrate*, **18**, (1992), p. 43.
- Rinaudo, M., *Progress in Polymer Science*, **31**, (2006), p. 603.
- Kurita, K., K. Sugita, N. Kodaira, M. Hirakawa, J. Yang, *Biomacromolecules*, **6**, (2005), p. 1414.
- Duncan, A. B. F., W. Gordy, R. N. Jones, F. A. Matsen, C. Sandorfy, W. West, *Chemical Application of Spectroscopy*, Interscience Publ., London, 1956, pp. 448-466.
- Spasov, S., A. Arnaudov, *Application of Spectroscopy in Organic Chemistry*, Nauka i Izkustvo, Sofia, 1978, pp. 107-115, 151-156.
- Shigemasa, Y., H. Matsuura, H. Sashiwa, H. Saimoto, *International Journal of Biological Macromolecules*, **18**, (2006), 237.
- Brugnerotto, J., J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, M. Rinaudo, *Polymer*, **42**, (2001), 3569.
- Pawlak, A., M. Mucha, *Thermochimica Acta*, **396**, (2003), 153.

## СМЕСИ НА ПОЛИЕТИЛЕНОКСИДА И ЗАХАРОЗАТА

М. Загорчева, Б. Богданов, К. Гюрова, А. Попов, В. Велев, Х. Узов

### MIXTURES OF THE POLY(ETHYLENE OXIDE) AND THE SUCROSE

M. Zagorcheva, B. Bogdanov, K. Gyurova, A. Popov, V. Velev<sup>1</sup>, H. Uzov  
Central Research Laboratory, Asen Zlatarov University, 8010 Bourgas, Bulgaria  
<sup>1</sup>Konstantin Preslavski University, 9712 Shumen, Bulgaria  
E-mail: kgurova@btu.bg , v.velev@shu-bg.net

### ABSTRACT

*It is investigated the possibility for composites obtaining on the basis of the polyethene oxide and sucrose depending on the quantitative proportion, mixing conditions and additionally modification of the blends with different background. Through diffraction, thermal, spectroscopic and microscopic control of number fundamental structure sensitive parameters it is studied the systems phase structure.*

*There is established number of peculiarities in the studied samples behaviour as well as specific structural changes depending on the specimen modification conditions during the experiment. It is supposed the existing of equimolar uncrystallizable composite between polyethene oxide and sucrose that is stable in known temperature interval.*

*It is suggested a wide range of analyses intended for detail investigation of the possibility for obtaining of similar composites, as well as for detail investigation of their characteristics, stability and structure.*

**Key words:** polyethene oxide, sucrose, blends, complex formation.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Смесите на ниско- и високомолекулни съединения, техни комплекси или сложни композиции откриват неподозирани възможности за получаване на нови материали с атрактивни свойства и приложение. При много от тях е възможно реализиране на предварително планирани желани изменения на проблематични свойства или поведение при определени условия.

При полиетиленоксида (ПЕО) и захарозата един от важните решавани проблеми е силното снижаване на вискозитета, термичното и механично поведение на смеси с незначителни количества полимер в сравнение с чистата захароза. Дори само този факт решава редица технологични проблеми и е еднозначна обосновка за едно всеобхватно и детайлно изучаване на поведението техните бинерни смеси, възможността за получаване на различни комплекси и композиции между тях или с тяхно участие.

Основание за провеждане на подобно многообещаващо изследване е пълната им раз-

воримост във вода и съвместимостта на водните им разтвори в целия възможен концентрационен и температурен интервал. Това позволява детайлно изследване и на възможността за комплексобразуване посредством образуване на водородни връзки (Н-връзки) между етерния кислороден атом от полимерната верига и протонизираните водородни атоми на захарозата [1-6].

Силният стеричен фактор, поради неправилната форма на захарната молекула, силно затруднява пълната възможна реализация на Н-връзките и образуването на добре подреден кристализиращ комплекс. Това усложнява силно експеримента в методологично и методично отношение, както и изпълнението на главната цел по евентуалното получаване и охарактеризиране на молекулни комплекси между ПЕО и захарозата

### ЕКСПЕРИМЕНТ

Основен проблем в методично отношение при тези изследвания е малката вероятност за получаване на по-лесните за изследване крис-

тализиращи обекти. Това означава понижаване на ефективността на използване на основните при структурното охарактеризиране дифракционни методи и методики. Липсата на възможността за директно качествено и количествено регистриране на температурните зависимости на фазовите и структурни изменения при нагряване и охлаждане на смеси на ПЕО и захарозата с удобната високотемпературна рентгенова прахова дифрактометрия (ВТРПД) затруднява изучаването на механизма и кинетиката на процесите на структурна реорганизация. Налага се визуално контролиране поведението на предварително разпознатите компоненти посредством високотемпературна поляризационна микроскопия (ВТПМ), чието използване позволява прецизно измерване и на изменението на интегралния интензитет на поляризованата светлина от кристалната фаза. Определянето, взаимното потвърждение и прецизирането на температурно-временната суперпозиция на фазовите изменения на компонентите и смеси с ВТПМ и ДСК, в широк температурен и концентрационен интервал, позволява планирането на рентгеновия високотемпературен експеримент. ДСК позволява идентифицирането на фазовия състав на некристализиращата маса от смеси, а РСА – измененията в кристалната фаза на компонентите, посредством не по-малко информативните индиректни изследвания на ъгловите девиации и изменение на интензитетните съотношения на отделни дифракционни отражения. Умелото използване на такива специфични изменения в геометрията на интензитетното разпределение на дифракционната картина с резултатите от други структурноаналитични изследвания може да ги направи полезни и за идентифициране и структурно охарактеризиране и на некристализиращи обекти.

Това е възможно при използването на конкретни специфични методики, подходи и прийоми, позволяващи използването на информацията за намалението на кристалната фаза на компонентите за сметка на образуването на некристализиращи съвместни или самостоятелни продукти. Такава съвместна информация от ниско- и високотемпературни микроскопски, дифракционни, термични, спектроскопски, термомеханични и др. структурни изследвания може да бъде извънредно полезна.

За максимално възможно пълното изследване на хомогенизацията на компонентите за

получаване на различни смеси и евентуални комплекси от тях различни видове ПЕО и захароза бяха смесвани при различни условия в разтворено, сухо състояние и в стопилка. Явленията на микролокално обратимо разделяне (ликвация) и смесване (взаимно разтваряне) могат да бъдат интерпретирани директно от данните на калориметричните и микроскопски изследвания в процеса на температурна модификация

Микроскопските изследвания бяха провеждани на снабден с нагревна масичка микроскоп Amplival-Pol, Karl Zeiss, Jena, Germany, TEM Opton – 10B, Oberkochen, Germany, SEM BS – 340, Tesla, Czech Republic.

Рентгенодифрактометричните изследвания са провеждани на TUR – 61M и „ИРИС” – 3M с URD – 6 (снабден с приложен пакет програми АРХ – 60), Freiburg Precisionmechaniks, Freiburg, Germany, ДРОН – 3 с ниско и високотемпературни камери УВД-2000 и УРНТ-200, Буревестник, Санкт – Петербург, Русия

Микрокалориметричните изследвания са провеждани на ДСК Setaram – 111, „Comef” – France и F3 STA “Netzsch”, Germany.

Спектроскопските изследвания са провеждани на инфрачервен спектрофотометър M – 80 с високо температурна камера и поляризационна приставка, Karl Zeiss, Jena, Germany и FTIR “Tensor” – 27.

Деформационно-якостните изследвания са провеждани на Tiratest – 102 с ниско и високотемпературни камери, “Türinger Test”, Germany и Instron 402, Philips, Holland.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

За получаване на добри макро- и микрохомогенни смеси на ПЕО и захарозата от особено значение е начина им на смесване. Най-използвани начини са в разтвор, стопилка и в сухо състояние. Естествено, най-ефективно е смесването на достатъчно разредени разтвори в широк концентрационен и температурен интервал. От особено значение са и редица други условия на смесване и хомогенизиране, както и присъствието на импланти облекчаващи свързването и пространствената ориентация на компонентите при взаимодействие. В това отношение самите молекули на разтворителя, димеризирани или тримеризирани успешно могат да изпълняват ролята на мостове и шивки.



**Фиг. 1.** Поляризационна микрофотография (50<sup>×</sup>) на полиетиленоксид, илюстрираща  $\alpha(-)$  сферолитна картина.

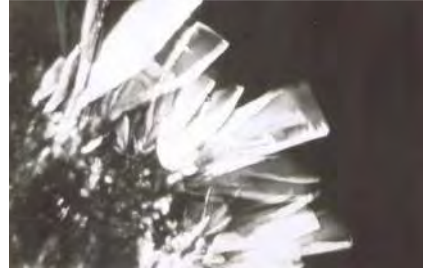


**Фиг. 2.** Поляризационна микрофотография (50<sup>×</sup>) на захароза, илюстрираща  $\alpha(+)$  сферолитна картина.

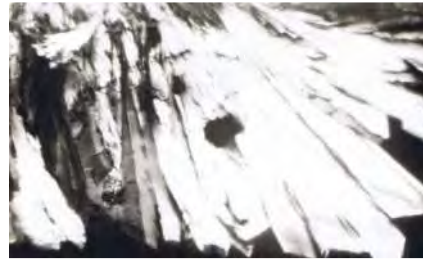
Микроскопските изследвания показват, че след пълното отделяне на разтворителя вода системата е хетерогенна, съдържаща  $\alpha(-)$  и  $\alpha(+)$  сферолити за ПЕО и захарозата, съответно, които в присъствие на другия компонент при различни условия могат силно да изменят дисперсия си състав и морфологията (фиг. 1 – 5).



**Фиг. 3.** Поляризационна микрофотография (50<sup>×</sup>), илюстрираща различна морфология на кристализираща захароза след ликвация при нагряване на смеси с полиетиленоксид.



**Фиг. 4.** Поляризационна микрофотография (50<sup>×</sup>), илюстрираща различна морфология на кристализираща захароза след ликвация при нагряване на смеси с полиетиленоксид.



**Фиг. 5.** Поляризационна микрофотография (50<sup>×</sup>), илюстрираща различна морфология на кристализираща захароза след ликвация при нагряване на смеси с полиетиленоксид.

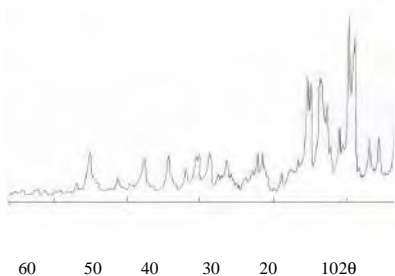


**Фиг. 6.** ТЕМ микрофотография на смес от 80% захароза и 20% полиетилен оксид, 5000<sup>×</sup>.

Електронните микрофотографии показват при по-големи увеличения финодисперсни слоеви образувания с ветрилообразни радиално разположени фибрилоподобни елементи (фиг. 6). Вероятно техните размери и степен на съвършенство в микролокални участъци са силно различаващи се, показващи дифракци-



онни картини характерни от мезофазно състояние до състояние на силно деформирана кристална решетка на преходна кристално-аморфна зона характерна за фазова граница на между компонентите на некристализиращи или трудно кристализиращи при нормални условия системи. Сравнителния анализ на визуално и автоматично определяния интензитет на поляризованата светлина от кристалните фази на системите показват, че присъствието на ПЕО затруднява кристализацията на захарозата. Това вероятно се реализира заради пространствено пречене и микронапрежения при образуването на водородни (Н-връзки) и др. физични връзки. Рентгеновите изследвания (фиг.7) не показват при никакви условия получаване на нова кристализираща фаза. Наблюдават се специфични девиации и изменение на интензитетните съотношения на основни характерни дифракционни отражения на компонентите в интервалите 19,2 – 19,5 (вероятно комбинация от 21-3, 13-2, 21-2) за ПЕО и 19 – 20 (210) и 24 - 25<sup>0</sup>2θ (211) за захарозата. Това позволява да се планират детайлни изследвания на температурните зависимости на съответните междуплоскостните разстояния с евентуалните кристалографските направления на възможните Н-връзки спрямо разположението на базиса в кристалните клетки на компонентите.

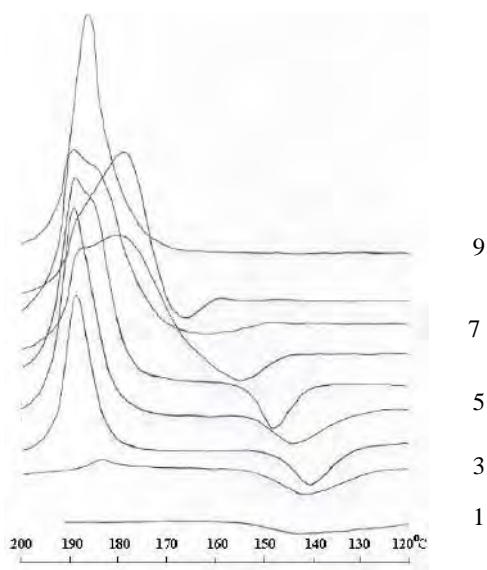


**Фиг. 7.** Рентгенова прахова дифрактограма на смес от 80% захароза и 20 % полиетиленоксид.

Проведените калориметрични изследвания (фиг.8) показаха еднозначно наличието на междинна фаза в изследваните системи ПЕО – захароза. В интервала 130 – 170<sup>0</sup>С се наблюдава значителна реорганизация на смесите в целия концентрационен интервал. По поляризационните и дифракционни данни може да се предположи, че наблюдаваната калориметрично структурна реорганизация се извършва

в новоформираната при смесване и температурната модификация нова аморфна фаза.

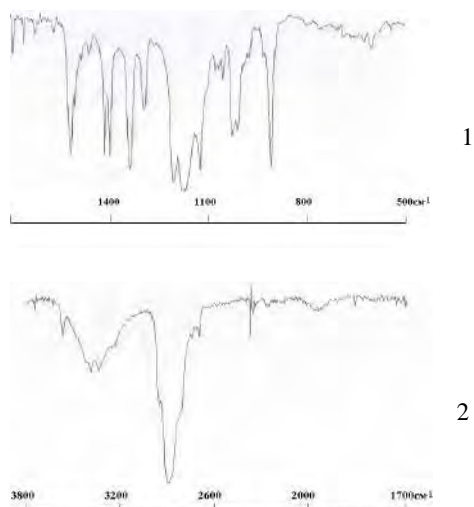
Явна пропорционална онцентрационната зависимост на температурата на максимална интензивност на наблюдаваните реорганизационни процеси се вижда на илюстративно представената фигура. Това може да служи като достатъчно доказателство за характера на формиране на новата фаза. Най-вероятно за сметка на образуване и преразпределение на Н-връзки и др. видове физични връзки. Полимодалният характер на някои от пиковите на топене от същата фигура, както и липсата на пропорционалност между площта им и изходната концентрация на захарозата в смесите, показва силното влияние на процеса на свързване на компонентите и върху несвързаната или по-слабо свързаната част от тях. Т.е. съществуването на протяжни междинни зони с различни свойства.



**Фиг. 8.** ДСК-грами на смеси от ПЕО и захароза с различно съдържание на захароза в %: 1) 0; 2) 0,5; 3) 1; 4) 2; 5) 5; 6) 20; 7) 40; 8) 95; 9) 100.

Изключително полезни могат да бъдат и високотемпературните ИЧС-изследвания и особено високотемпературните спектроскопски изследвания в комплекс с останалите високотемпературни изследвания. Особено като се има пред, че разцепените ивици в диапазона 800 – 1500 см<sup>-1</sup> (фиг.9) са признак за присъствие на кристално състояние и позволяват

перфектен качествен и количествен контрол, както на тънки фолии, така и на прахови таблетки от получени като мокри и сухи смеси на ПЕО и захароза. Високотемпературната спектроскопия позволява реално изследване на поведението и на стопилките от всички видове смеси и комплекси в режим на нагряване и охлаждане при еднократно и циклично температурно натоварване. Показано е интересно поведение на смесите в интервала  $800 - 960 \text{ cm}^{-1}$ .



Фиг. 9. Инфрачервена спектрограма на смес от 90 % полиетиленоксид и 10 % захароза при  $20^\circ\text{C}$  в интервала  $500 - 3800 \text{ cm}^{-1}$  (1 –  $500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ ; 2 –  $1700 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ ).

Освен това интервалите  $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  (фиг.9.1) и  $2700 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  са изключително информативни директно за вида и количеството Н-връзки, както и за наличието на различно свързана вода в системите. Подходящо планираните и проведени детайлни спектроскопски изследвания в комплекс с другите високотемпературни изследвания, включително и подходящи деформационно-якостни и др. Термомеханични изследвания могат да изиграят определяща роля при изясняване на фазовия състав, структурата и свойствата на смесите от полиоксиетилен и захароза. Някои от деформационно-якостните изследвания, напр., на различни смеси, получени от разтвор и сухо състояние на компонентите показва до 20 % разлика в основни деформационни показатели като относително удължение, якост на опън и еластичен модул. Макар и да подлежат на доуточняване, някои от тези резултати, без съмнение се дължат на различ-

ната възможност за хомогенизация на смесите и съдържанието на свързана фаза между ПЕО и захарозата

В заключение, може да се отбележи перспективността на съвместното използване на високотемпературни микроскопски, дифракционни, термични, спектроскопски др. методи и методики за детайлното фазово и структурно изучаване на смеси от ПЕО и захароза.

В настоящата предварителна, по-скоро методологична и методична уточняваща работа, наред с установяване на подхода и редица методични прийоми за провеждането на подобни изследвания бе еднозначно установено съществуването на самостоятелна фаза в смесите на полиетиленоксида и захарозата получени от разредени водни разтвори при отделяне на разтворителя чрез изпарение при нормални условия.

Предположено е, че обособяването на подобна фаза е в резултат от образуването на водородни и други физични връзки между компонентите.

Планирано е детайлно перманентно структурно изследване на всички фази в подобни смеси, като необходимо и достатъчно условия за достоверна еднозначна фазова идентификация, както и за изясняване на типа, механизма и кинетиката на формиране и усъвършенстване на фазите.

*The financial support of the Bulgarian Ministry of Education and Sciences (National Science Fund), contract DO-02-61/2008, is gratefully acknowledged.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. Lundberg, F. E. Bailey, R. W. Callard, J. Polym. Sci., A 1, № 6, 1563 (1966)
2. P. R. Sorensen, T. Jacobson, Electrochim. acta, 27 № 12, 1671 (1972).
3. D. E. Feuton, Y.M. Parker, P.V. Wright, Polymer 14, 59(1973).
4. A. Sh. Scherdabaev, S. E. Kudaibergenov, V. M. Ushanov, E. A. Bekturov, Vysokomol. Soedin., 1310,580(1976).
5. M. Armand, J. Electrochem. Soc. Reviews and news 390 C,615(1981).
6. Yukio Itog Keiichi Kanehori, Katsuki Miyanchi Tetsnichi (Kudo J. Materials Sci.) 22, 1845 (1987).

## СТРУКТУРА НА СМЕСИ ОТ ПОЛИЕТИЛЕНОКСИД И ЗАХАРОЗА

М. Загорчева, Б. Богданов, К. Гюрова, А. Попов, В. Велев, Х. Узов

## STRUCTURE OF POLY(ETHYLENE OXIDE) – SUCROSE MIXTURES

M. Zagorcheva, B. Bogdanov, K. Gjurova, A. Popov, V. Velev<sup>1</sup>, H. Uzov  
Central Research Laboratory, Asen Zlatarov University, 8010 Bourgas, Bulgaria  
<sup>1</sup>Konstantin Preslavski University, 9712 Shumen, Bulgaria  
E-mail: kgurova@btu.bg , v.velev@shu-bg.net

### ABSTRACT

By means of light microscopic, calorimetric and X-ray analyses, the structure and the behaviour of some poly(ethylene oxide)(PEO)-sucrose mixtures were studied at room temperature and by heating and cooling within the temperature range 20-200°C.

On the basis of the data obtained it was found that PEO hinders crystallization of sucrose from its aqueous solutions during liberation of water.

It was supposed that, at an equimolar ratio between the components, PEO and sucrose form an un-crystallizable ionic complex which decomposes at about 140-150 °C accompanied by crystallization of liberated sucrose.

**Key words:** *poly(ethylene oxide), sucrose, mixtures, structure, DSC.*

### INTRODUCTION

Poly(ethyleneoxide)(PEO) is known to be a water soluble polymer forming molecular or ionic complexes. The ether oxygen atom of PEO possessing an unshared electron pair forms complexes with suitable organic compounds or inorganic salts by hydrogen bonds or donor-acceptor(ionic)interactions [1-6].

We have been carrying out systematic investigations on the structure and structural transformations when binary systems of highmolecular PEO and various lowmolecular compounds (water, urea, salts of alkali metals) forming complexes with it are heated and cooled [7-9].

Having in mind the chemical composition and the functional groups of disaccharides and the fact that they are water soluble, they may be expected to interact with PEO.

No data concerning the structure of PEO-sucrose systems are available. The aim of the present work is to fill in this gap.

### EXPERIMENTAL

#### Initial compounds

Lowmolecular polyethylene glycol (PEG) of mean viscosity molecular weight  $M=4000$ , and

superhighmolecular PEO (SHMPEO) having  $M=1,8 - 5,6 \cdot 10^6$  were used. Both are commercial products of “Chemist” (Dimitrovgrad, Bulgaria). The second initial compound was sucrose of purity 99,9%. Samples were obtained by mixing a 1% aqueous solution of PEO with a 30% aqueous solution of sucrose and evaporating the water at 50°C under vacuum.

The concentration of PEO in the mixtures was varied from 0,5 to 98,0 wt %.

#### Methods

Light microscopic analyses of thin layers of PEO-sucrose mixtures were made by means of an Amplival Light polarization microscope (Carl Zeiss, Jena) supplied with a heating table. For that purpose, drops of 2% solutions of the mixtures were dripped on a slide, the solvent was evaporated at room temperature and then the samples were heated and cooled from 20 to 170 °C.

Calorimetric measurements were performed using a DSC-III (Setaram, France) at a heating rate of 5 °C/min.

X-ray patterns were obtained on a TURM 61 apparatus (Carl Zeiss, Jena) wide angles, Cu anode,  $K_{\alpha}$  emission and a nickel filter for  $\beta$ -emission.

## GENERAL PART

### I. Light microscopy

Light microscopic observations of thin layers of PEO - sucrose systems show that both components crystallize forming separate crystalline phases after liberation of water at room temperature. The first process observed during water evaporation is crystallization of PEO which, both individually and in mixtures with sucrose, forms negative double ray refracting  $\alpha(-)$ spherulites (fig.1.1) within the whole concentration range. After that, sucrose crystallizes to form positive double ray refracting  $\alpha(+)$ spherulites (fig.1.2.).



**Fig. 1.** Polarized light microphotographs, 50 $\times$ :  
1) PEO; 2) sucrose; 3) PEO / sucrose – 10/90.

A measurable increase in the induction period and a decrease in the crystallization rate of sucrose was observed with increasing PEO concentration. For example, when the concentration of PEO in the system is 10 wt % at 24 $^{\circ}$ C, crystallization of PEO begins about 3 hours after dripping a drop of 2% aqueous solution of PEO-sucrose system on the slide. At concentration of PEO of 60 wt %, sucrose crystals are formed and grow at the same temperature not until 24 hours.

Therefore, PEO hinders crystallization of sucrose from aqueous solutions when the solvent evaporates at room temperature. In addition, it was found that HMPEO hinders crystallization to a greater extent than PEO.

At room temperature, when the concentration of HMPEO is 10 wt %, sucrose crystallization begins 20 hours after dripping a drop of the solution on the slide.

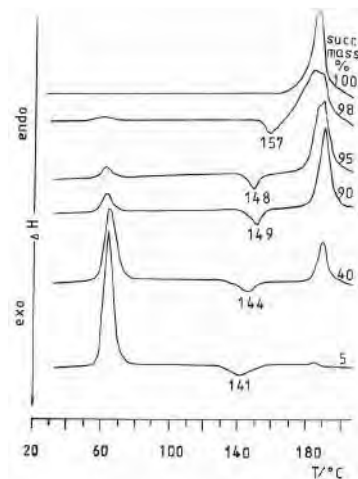
After water evaporates, the systems are heterophase and consist of  $\alpha(-)$ spherulites of PEO and  $\alpha(+)$ spherulites of sucrose.

When heated,  $\alpha(-)$ spherulites of PEO melt at 46-50 $^{\circ}$ C. By further heating over 55-66 $^{\circ}$ C, the size of the spherulites of sucrose increases and more of them crystallize. The rate of crystallization of sucrose is greatest when it is heated at about 145-150 $^{\circ}$ C. The crystals of sucrose melt irreversibly at 170-180 $^{\circ}$ C.

### II. Calorimetric determination

Figure 2 shows characteristic calorimetric curves of PEO-sucrose mixtures obtained from

aqueous solutions by evaporation of water. Two endothermic and exothermic peaks are observed. The endothermic peaks at 60-63 $^{\circ}$ C and 193-190 $^{\circ}$ C are assigned to the melting of PEO and sucrose, respectively, and the exothermic peak at 140-160 $^{\circ}$ C is due to crystallization of sucrose upon heating. This is confirmed by light microscopic observations when thin layers of the systems are heated.



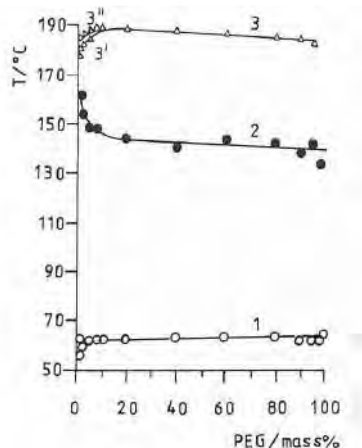
**Fig. 2.** Calorimetric curves by heating of PEG-sucrose mixtures, obtained from aqueous solutions by evaporating of water.

At a concentration of PEO lower than 10 wt %, the endothermic peak of melting of sucrose is a doublet. Two peaks are observed at 180 and 190 $^{\circ}$ C. At a higher concentration of PEO, the endothermic peak of melting of sucrose at 190 $^{\circ}$ C is single. It is known that sucrose forms two crystalline modifications with melting temperatures 170 and 185 $^{\circ}$ C. This fact accounts for the more complex type of the exothermic peaks on the curves when the samples are heated and the concentration of PEO is under 10 wt %.

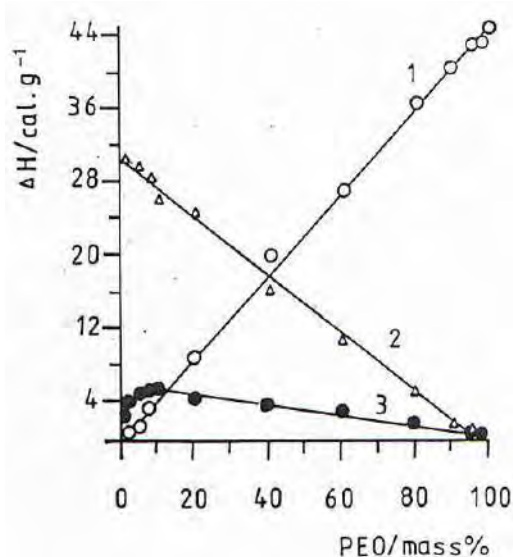
When the mixtures are cooled, the DSC curves have only one exothermic peak of crystallization of the PEO component at about 27-30 $^{\circ}$ C at a concentration of PEO higher than 10-15 wt %. At a lower concentration of PEO in the system, it is uncrystallizable when cooled from the molten state.

Figures 3 and 4 present the concentration dependences of the temperatures and the enthalpies of the phase transitions of PEO-sucrose mixtures upon heating. The calorimetric determinations reveal an increase in the melting temperatures of PEO,  $T_m^{PEO}$  (Fig.3, curve 1) and the two crystalline modifications of sucrose,  $T_m^S$ , (Fig.3, curves

3' and 3''). The temperature of the exothermal peak on the DSC curves obtained on heating (curve 2) decreases with increasing concentration of PEO from 0 to 10-11wt%. After that, the three temperatures remain constant, i.e. they do not depend on concentration.



**Fig. 3.** Concentration dependences of the temperatures of the phase transitions by heating of PEG-sucrose mixtures: curve 1 –  $T_m^{\text{PEO}}$ ; curve 2 –  $T_{cr}^S$ ; curve 3 –  $T_m^S$ .



**Fig. 4.** Concentration dependences of the enthalpies of the phase transitions by heating of PEG-sucrose mixtures: curve 1 –  $\Delta H_m$  of PEG; curve 2 –  $\Delta H_m$  of the sucrose; curve 3 –  $\Delta H_{cr}$  of the sucrose.

When the concentration of PEO increases, its enthalpy of melting increases linearly (Fig.4, curve 1).

The enthalpy of the exothermal peak (Fig.3 curve 3) assigned to crystallization of sucrose upon heating changes nonlinearly and extremely with increasing the concentration of PEO and has

a maximum value at about 11 wt % of PEO. This concentration corresponds to the equimolar ratio between PEO and sucrose.

The temperature of crystallization of PEO when the systems are cooled increases with increasing the concentration of PEO from 15-20 to 100 wt %. At a lower concentration of PEO, there is no exothermal peak of crystallization of PEO on the DSC curves on cooling. The mixtures of HMPEO and sucrose obtained from an aqueous solution after evaporation of water behave in a similar way on heating.

When the systems of PEO and sucrose (10 wt%), obtained by mixing the components in the solid powdery state, are heated, the DSC curves have only two exothermal peaks at 62 and 186°C assigned to the melting of the initial components. The absence of an exothermal peak at about 140-150°C shows that PEO and sucrose interact only when they are mixed in the form of solutions with the same solvent ( $H_2O$ ), and this solvent is removed by evaporation.

### III. X-ray analysis



**Fig. 5.** Characteristic wide-angle X-ray patterns of PEG-sucrose systems, obtained from aqueous solutions: 1 and 4 – patterns of the PEO-sucrose mixtures; 2 – patterns of PEO-sucrose mixtures after heating around 150°C.

Characteristic wide-angle X-ray patterns of PEO-sucrose systems obtained from aqueous solutions are shown in Figure 5. They contain peaks of crystalline phases corresponding to crystallization of the initial components PEO and sucrose. After heating the mixtures of PEO and sucrose at 150 °C, the intensity of the peaks of crystalline phases at 6,8 ° and 19,3 °  $2\theta$  ° due to crystallization of sucrose on heating increases. These results are in a satisfactory agreement with the temperature range of sucrose crystallization on heating determined by light microscopic and calorimetric analyses.

### CONCLUSION

On the basis of the data obtained, it was found that PEO hinders the crystallization of sucrose from aqueous solutions by evaporating the water.

It may be supposed that PEO forms an uncrystallized complex with sucrose at an equimolar ratio between the components. It decomposes when heated at 140-150 °C, and the liberated sucrose crystallized.

The financial support of the Bulgarian Ministry of Education and Sciences (National Science Fund), contract DO-02-61/2008, is gratefully acknowledged.

### REFERENCES

1. D. E. Feuton, Y.M. Parker, P.V. Wright, *Polymer* 14, 59 (1973).
2. D. E. Feuton, Y. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer* 14, 59(1973).
3. M. Armand, *J. Electrochem. Soc. Reviews and news* 390 C, 615 (1981).
4. Yukio Itog Keiichi Kanehori, Katsuki Miyanchi Tetsnichi (Kudo *J.Materials Sci.*) 22, 1845 (1987).
5. A. Sh. Scherdabaev, S. E. Kudaibergenov, V. M. Ushanov, E. A. Bekturov, *Vysokomol. Soedin.*, 1310, 580 (1976).
6. P. R. Sorensen, T. Jacobson, *Electrochim.acta*, 27 № 12, 1671 (1972).
7. R. D. Lundberg, F. E. Bailey, R. W. Callard, *J. Polym. Sci., A 1*, №6, 1563(1966)
8. B. Bogdanov, M. Michailov, Chr. Uzov, G. Gavrailova, *Macromol.Chem.Phys.*, 195, 2227-2231 (1994).
9. B. Bogdanov, M. Michailov, Chr. Uzov, J. Polym. Mater., 7, 145(1990).
10. B. Bogdanov, M. Michailov, Chr. Uzov, G. Gavrailova, *J. Polym. Sci., Part B, Polymer Physics*, 32, 387(1994).



**ПОЛУЧАВАНЕ НА УЛТРАФИЛТРАЦИОННИ МЕМБРАНИ ОТ СМЕС НА  
ПОЛИАКРИЛНИТРИЛ И БУТАДИЕНАКРИЛНИТРИЛОВ ЕЛАСТОМЕР**

Стойко Петров, Милена Митева

**PREPARATION OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES FROM MIXTURE OF  
POLYACRYLONITRILE AND BUTADIENE-NITRILE ELASTOMER**

Stoiko Petrov, Milena Miteva  
E-mail: stpetrov@btu.bg

**ABSTRACT**

The paper presents the results obtained from a study showing that polyacrylonitrile (PAN) membranes can be prepared from polymer solutions containing butadienakrilnitrile (BAN) elastomer and copper anions. The optimal concentrations for the formation of membranes by the phase inversion method were established and the membranes obtained were characterized to find their basic technological parameters which are compared to these of pure PAN membranes.

**Key words:** ultrafiltration membrane, polyakrilonitrile membrane.

**ВЪВЕДЕНИЕ**

Полиакрилонитрила има добра термична стабилност (до 130 °С) и добра устойчивост на много органични разтворители. Ултрафилтрационните мембрани от този полимер имат широко приложение при пречистването на води, отделяне, изолиране и фракциониране на протеини и белтъци и т.н. [1-3]. Получаването на полупроницаеми мембрани от полиакрилонитрил по фазовоинверсионния метод се определя от състава на полимерните разтвори и условията на формиране. Основните технологични параметри на мембраните като производителност и селективност зависят от разпределението на поровата структура в мембраните. Промяната на тази структура може да се осъществи с помощта на различни добавки в полимерния разтвор. Целта на изследването е да се проверят условията за получаване на полиакрилонитрилни (ПАН) мембрани с участието на бутадиенакрилонитрилов (БАН) еластомер и медни катиони в полимерните разтвори.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ**

Като суровина при получаването на мембраните са използвани полиакрилонитрилни влакна получени от троен съполимер: акрилонитрил-метилакрилат–2-акриламид–2-метилпропан-сулфонова киселина и бутадиенакрилонитрилен еластомер е марка СКН - 40.

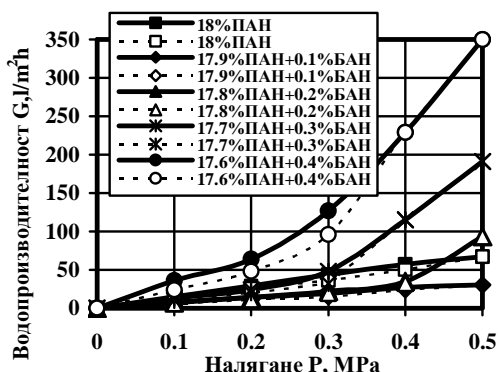
От двата полимера взети в определени отношения са приготвени разтвори с обща полимерна концентрация 18% в разтворител диметилформамид (ДМФ) закупен от фирма „Merck”-Германия. Мембраните са получени по сухо-мокър фазовоинверсионен метод [4] в утаителна среда - дестилирана вода, използвана също и при последващо налягане промиване и охарактеризиране на мембраните. Като основа на мембраните е използван полиестерен мат марка FO-2403 на фирма „Velidon Filter”, Германия. За модификацията им е използван Ч.З.А.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , произведен от „Теоком” България. При характеризирането им като калибрант е използван Albumin производство на „Merck”, Германия, а изследването на транспортните характеристики на мембраните е извършено с ултрафилтрационна лабораторна клетка SM-165-26 на фирма “Sartorius”, Англия. Сканираща електронна микроскопия на мембраните е направена с електронен микроскоп – JSM-5510.

**ОБСЪЖДАНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ**

Предварителните изследвания показват, че добавянето на БАН еластомер води до повишаване на производителността на мембраните в широки граници. Поради това концентрацията на втория полимер сме избрали да се променя в два различни диапазона от 0,1 до 0,4 % и от 0,8 до 6 %.

Формираните мембрани от ПАН са охарактеризирани спрямо основните техноло-

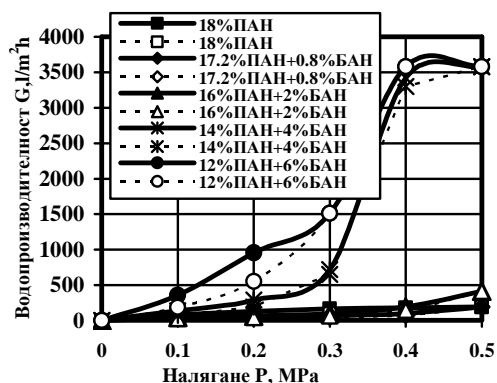
гични параметри производителност и селективност. Изследванията са проведени последователно при нарастваща и понижаваща стойност на налягането, за да се отчетат реологичните характеристики на мембраните.



**Фиг. № 1** Хистерезисни криви на мембрани получени от 18% ПАН и нарастващо количество БАН до 1%.

На фиг. № 1 са посочени резултатите от изследването на мембраните съдържащи от 0,1 до 0,4 % БАН.

В сравнение с мембраните получени само от полиакрилнитрил, добавката води до повишаване на производителността на мембраните и това особено добре се чувства при налягания от 0.2 до 0.5 МРа. При тези малки концентрации на еластомера производителността нараства плавно от 80 до 350 l/m<sup>2</sup>h., при достатъчно малка хистерезисна площ. На фиг. № 2 са посочени същите зависимости, но при скокообразно изменение на еластомерната добавка от 0,8 до 6 %. При 4 и 6 % производителността достига до 3000–3500



**Фиг. № 2** Хистерезисни криви на мембрани получени от 18% ПАН и нарастващо количество БАН.

l/m<sup>2</sup>h., която производителност на практика надвишава тази на микрофилтрационните мембрани.

Естествено тази висока производителност е дефинирана от структурата на мембраните и по-точно от техния селективен слой. Промяната в структурата на тази част от мембраната може да бъде определена чрез измерване на нейната селективност или чрез визуално изследване при използването на сканиращата електронна микроскопия (СЕМ). Резултатите от селективността на мембраните са посочени на таблица. № 1.

**Таблица № 1** Производителност и селективност на мембраните спрямо Albumin с Мм 76 000 получени от 18% полимерни разтвори на ПАН и БАН.

Полимерни разтвори	$G_{alb}, l/m^2h$	$\phi_{alb} \%$
18% ПАН	24	96
17.9% ПАН+0.1% БАН	27	83
17.8% ПАН+0.2% БАН	37	73
17.7% ПАН+0.3% БАН	41	58
17.6% ПАН+0.4% БАН	49	48
17.2% ПАН+0.8% БАН	58	45
16% ПАН+2% БАН	77	40
14% ПАН+4% БАН	119	21
12% ПАН+6% БАН	125	19

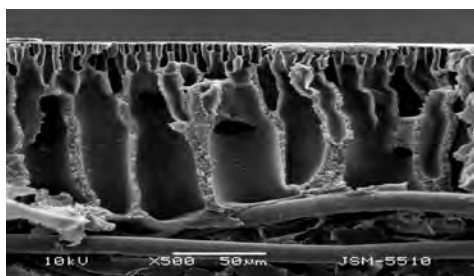
Производителността на мембраните спрямо Albumin нараства незначително при концентрации на БАН в диапазона 0,1 до 0,8 %, и тези мембрани могат да се използват за задържане на вещества с по-висока молекулна маса. При концентрации на БАН от 2 до 6%, настъпват чувствителни изменения в производителността и селективността и тази мембранна структура на практика не може да се използва за мембранно разделяне.

С нарастване на концентрацията на БАН, настъпват чувствителни изменения в селективния слой на мембраните. Намалят микропорите, а макропоровата структура навлиза в повърхностния слой. С това могат да бъдат обяснени и резултатите отразени в табл. № 1.

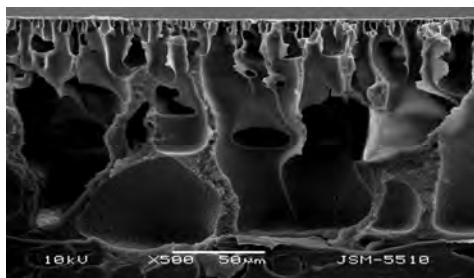
Албуминът е един от най-точните калибранти, поради това, че е природен продукт с най-гъсно разпределение по молекулна маса. Получените стойности за производителност и селективност предполагат промяна в селективния слой на мембраните, което може да бъде отчетено и от резултатите на СЕМ (фиг. № 3).



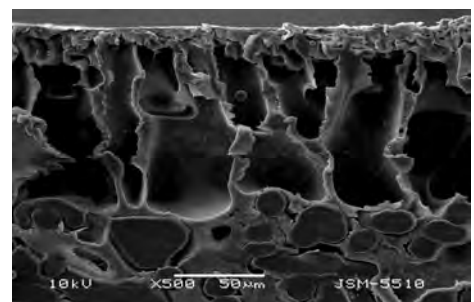
Тук възниква идеята да се запази повишената производителност на мембраните и чрез допълнителни условия да се възстанови селективната повърхност.



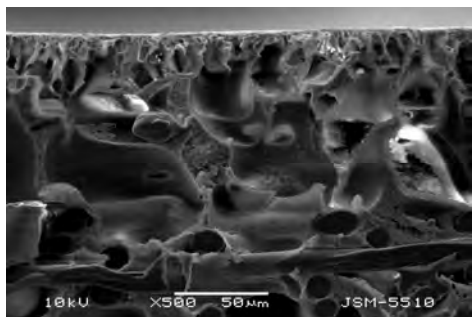
А



Б



В



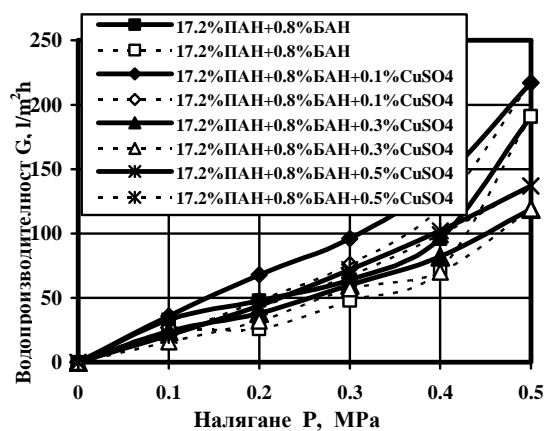
Г

**Фиг. № 3** SEM на срез от мембрани получени от 18 % полимерни разтвори с: А- 0%, Б – 0.8 %, В – 4 % и Г – 6 % БАН.

Този процес може да се осъществи чрез промяна в структурата на полимерните разтвори. За тази цел в последните прибавихме меден сулфат с различна концентрация, като при това очаквахме да се проявят комплексобразуващите свойства на медта и взаимо-

действието и с функционалните групи на полимера или с пи-електронните двойки, концентрирани при кислородния атом на диметилформамида. Възникналото взаимодействие в полимерния разтвор води до неговото структуриране, което се отразява и на процеса на фазовата инверсия.

Изследванията отразени на фиг.№ 4 показват, че с нарастването на концентрацията на медните катиони в мембранната структура започва един процес на нарастване на асиметричността, понижаване на производителността и повишаване на селективността на мембраните.

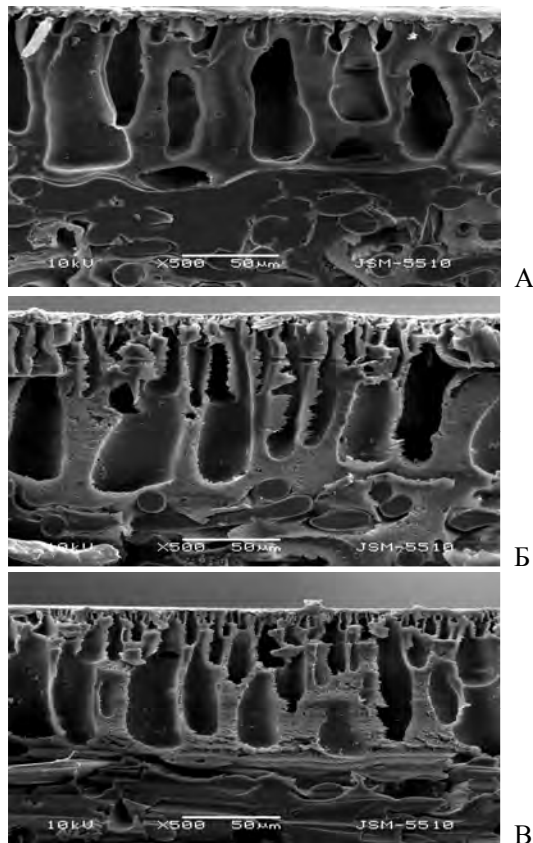


**Фиг. № 4** Хистерезис на мембрани получени от 17.2% ПАН и 0.8% БАН и нарастващо количество  $\text{CuSO}_4$ .

С нарастване на концентрацията на медните катиони, производителността спрямо калибрanta Albumin се понижава от 47 до 24  $\text{l/m}^2\text{h}$ ., а селективността нараства от 45 до 68 %. Получените резултати се подкрепят и от изследванията на SEM (фиг. № 5 А до В). От структурите на мембраните се вижда, че се осъществява един процес на възстановяване на пръстовидните и микро пори в структурата. Изграждането на селективния слой, може да бъде осъществено в резултат на повишаване на полимерната концентрация на повърхността на филма преди фазовата инверсия. Това евентуално може да бъде осъществено чрез задържане на молекулите на разтворителя в солватната обвивка на медните катиони.

Резултатите от фиг. 4 и 5 показват, че селективността на мембраните се повишава в резултат на възстановяването само на селективния слой. Това се потвърждава от наличието на микропори на повърхността и от на-

растване на хистерезистната площ на мембраните, т.е макропорите в мембраните се формират под влиянието на БАН еластомер, а асиметричната структура под влиянието на медните катиони и организацията, която те създават с взаимодействието на катиона с функционалните групи на полимера и разтворителя. Наличието на такъв процес се потвърждава и от факта, че на практика ние работим само с полимерни разтвори с еднаква концентрация от 18 mass %.



**Фиг. № 5** СЕМ на срез на мембрани получени от полимерни разтвори на 17.2 % ПАН и 0,8% БАН еластомер в присъствието на: А – 0,1 %  $\text{CuSO}_4$ ; Б - 0,3 %  $\text{CuSO}_4$  и В - 0,5 %  $\text{CuSO}_4$ .

## ИЗВОДИ

1. С използването на БАН еластомер като добавка в полимерните разтвори е възможно да се получат мембранни структури с повишена производителност. Оптималната концентрация на полимера се определя от желаната характеристика на мембраните и за областта на ултрафилтрацията тя е от 0,4 до 1,2 %.

2. При използването на медни катиони може да бъде осъществен един обратен процес на възстановяване на селективния слой на мембраните в резултат на солватирването на медния катион с молекулите на разтворителя. Оптималната концентрация на катионите е в границите 0,2 до 0,3 %.

3. Изборът на различни условия може да доведе до получаването на мембрани с желани характеристики, определени от показателите на преработваната суровина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jeffery M. and H.D. Robert, *J. Membr. Sci.* **116** (1996), p. 47.
2. Alain F.R., L.Gerard, F. Jacques and G. Alain, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003), p. 5900.
3. Wan Y.H., R. Ghosh and Z.F. Cui, *Desalination* **144** (2002), p.301
4. Meng, Wang, Li-Gaund Wu, Jian-Xiong Jie Gao, *J. Memb. Sci.* **274**, (2006), p.200-208.

## ОТСТРАНЯВАНЕ НА ОРГАНИЧНИ ВЕЩЕСТВА ОТ ПРИРОДНИ ВОДИ ЧРЕЗ УЛТРАФИЛТРАЦИЯ

Станислава Павлова, Стойко Петров

## REMOVAL OF ORGANIC SUBSTANCES FROM NATURAL WATERS BY ULTRAFILTRATION

Stanislava Pavlova, Stoiko Petrov  
E-mail: stpetrov@btu.bg

### ABSTRACT

*Studies on the removal of organic components from natural waters were carried out aiming to improve the processes of ion-exchange during desalination of water. For this purpose, flat and spirally wound modules of membranes UPM-50 made from polysulfone and UF-60 – PAN made from polyacrylonitrile. The residual amounts of humic acids, suspended substances, colloidal and dissolved iron were measured.*

**Key words:** ultrafiltration membrane, polyacrylonitrile membrane.

### ВЪВЕДЕНИЕ

В природните води, наред с неорганичните йонно- и молекулно разтворени, колоидно- и грубодиспергирани вещества, се съдържат и органични вещества с различна степен на дисперсност [1].

Година наред степента на отстраняване на органичните вещества от водите, постигана при т. нар. процеси на предочистване (коагулация, варова декарбонизация, реагентно омекотяване и следващо механично филтруване), се оценяваше като достатъчна при кондиционирането на водите за нуждите на промишлеността и енергетиката. В края на 50-те години, когато йонообменното обезсоляване и обезсилицияване бе широко внедрено във водоподготовката, се оказа, че неговите безспорни технологични предимства пред алтернативните методи, могат да бъдат компрометирани, когато водите, които се обработват в йонитните обезсоляващи инсталации (ЙОИ) съдържат органични вещества – в природните води това най-често са хуминовите вещества.

Установено бе, че именно органичните вещества, останали във водите и след тяхната коагулация и механично филтруване, са причината да се влошават качествата на дълбоко обезсолената и обезсиличена вода, произвеждана в ЙОИ.

Конвенционалните методи за предочистване, освен с недостатъчната си ефективност спрямо отстраняваните органични и колоидни вещества, се характеризират и с твърде тежката си експлоатация, с големите количества отпадъчен шлам, за транспортирането и съхранението на който възникват значителни трудности. Не са за пренебрегване и големите разходи за реагенти.

Горезложеното свидетелства за необходимостта от усъвършенстване на съществуващите технологични схеми за предочистване на водата преди нейното обезсоляване. Една възможност за това предлага комбинираното прилагане на йонния обмен с мембранни методи и в частност – с ултрафилтрацията. Този метод обикновено се прилага в схемите за предочистка преди инсталацията за обратна осмоза [2-4]. Интерес представлява изследването на възможностите му като звено преди ЙОИ.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Процесът ултрафилтрация е реализиран с два вида мембрани. Първата мембрана е UPM-50-Русия изработена от полисулфон, а втората мембрана е UF-60-PAN производство на „Екофилтър” - (България) изработена от тробен съполимер акрилнитрил-метил-акрилат-натриев винил-сулфонат. Използвани са пло-

ски и спирални модули., от тази мембрана. Използвани са два типа мембранни модули плоскорамени на Sartorius-Англия и тръбен на Millipore (САЩ).

Експериментите са проведени с два вида вода: питейна от язовир „Камчия“ и Черноморска вода. Определяна е относителната производителност на мембраната за двата експеримента. На суровата вода и ултрафилтрат са определяни следните показатели: перманганатна окисляемост (ПО), хуминови киселини (ХК), общо желязо ( $Fe_{об}$ ), суспендиращи вещества (СВ) при добив на ултрафилтрат 0, 20, 40, 60, 80%. Процесът ултрафилтрация е провеждан при постоянни условия:  $P = 0,3$  МРа,  $t = 20^{\circ}C$ , сравнително постоянен състав на обработваната вода.

### ОБСЪЖДАНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

Както бе подчертано съществуващите и прилагани до момента конвенционални методи за подготовка на природните води преди деминерализацията им не могат да гарантират достатъчно пълното редуциране на органичните вещества в тях. Това особено касае органичните вещества, които са под форма на колоидни субстанции от типа на хуминовите киселини. Именно те остават във водите след тяхната обработка чрез коагулация, последваща механична филтрация и дори след фи-нишното им хлориране. Това е причината в последните години все по-често чистото, самостоятелно йонообменно обезсоляване на водите да бъде пренебрегвано за сметка на прилагането на т. нар. комбинирани технологични схеми, включващи мембранен метод като предварително звено преди йонитната обезсоляваща инсталация. Ултрафилтрационният мембранен метод не е изследван в комбинирана технологична схема ултрафилтрация/йонен обмен относно възможностите му за редуциране на съдържащите се в обработваната вода хумусни вещества, респ. основната им компонента, а именно хуминовите киселини. Последните създават основните проблеми в ЙОИ, атакувайки необратимо звената със силноосновни анионити с всички произтичащи от това негативни последствия.

Освен колоидните формации от типа на хуминовите киселини, друг нежелан компонент във водата, подлагана на йонообменна деминерализация е желязо (общо), т.е. йонно-разтворено и колоидно-диспергирано. От двете компоненти на общото желязо по-опасна е

колоидната му съставка, тъй като йонно-разтворената се задържа в по-голямата си част от катионитовото звено в ЙОИ. Природните води много често съдържат колоидни формации със сложен състав, включващи  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и хуминови киселини, което прави изключително сложно тяхното отстраняване от водата, преди постъпването ѝ в ЙОИ.

Данните от изследването на процеса с плоски мембрани са показани на таблица №1.

**Таблица № 1.** Степен на снижение (R,%) на контролируемите показатели на водите

Работно налягане, МРа	Добив на ултрафилтрат $m^3/m^2 \cdot d$	R, % спрямо перм. окисл.,	R, % спрямо хум. кisel.,
<b>А. Плоска мембрана UF-60-PAN</b>			
0,2	1,52	27,2	68,0
0,4	1,58	29,4	73,2
0,6	1,72	31,2	75,6
0,8	2,06	39,4	76,6
<b>Б. Плоска мембрана UPM - 50</b>			
0,2	1,56	22,8	22,5
0,4	2,08	26,2	27,5
0,6	2,60	34,1	32,4
0,8	2,75	38,2	48,5

По показателя перманганатна окисляемост резултатите с двете мембрани са близки, съответно 29,4 и 26,2 % при приложено налягане от 0,4 МРа. Що се касае до степента на отстраняване на хуминовите киселини, разликата вече е много по-голяма в полза на българските изследвани мембрани – 73,2 % и 27,5 % при същото налягане.

Гореизложеното потвърждава и друг факт – показателят перманганатна окисляемост не може и не трябва да се счита за меродавен, когато се изследват органични вещества, състоящи се предимно от колоидни формации. За съжаление, това е показателят, залегнал в прилагания оперативен химичен контрол във водоподготвителните инсталации поради експресността при осъществяването му. Поради тази причина оперативния персонал не може да получи навременна информация за степента на необратимото замърсяване на анионитите, каквато би имал при контрол върху показателя хуминови киселини.

Данните от таблица № 2 дават информация за постигания ефект при прилагане на ултра-

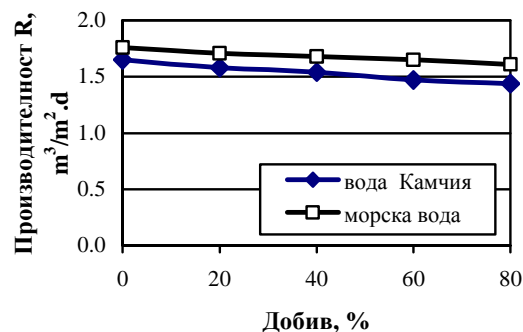
филтрация с българска спиралнонавита мембрана при изследване на два вида води при добив на ултрафилтрат 0 – 80%.

**Таблица № 2.** Средни стойности на контролираните показатели при ултрафилтрация на повърхностни и морски води.

Добив, %	R,% спрямо перм. окис.	R,% спрямо хум. кис.	R,% спрямо общо желязо	R,% спря мо сусп. в-ва
<b>А. Спирал.модул UF-60-PAN вода Камчия</b>				
0	27,6	27,1	66,0	34,3
20	34,2	30,9	83,0	42,9
40	34,2	34,3	88,5	42,9
60	42,1	34,3	>90,0	42,9
80	42,1	37,3	>90,0	48,6
<b>Б. Спирал. модул UF-60-PAN морска вода</b>				
0	20,3	26,4	66,9	63,6
20	23,4	27,6	71,0	63,6
40	25,8	28,4	71,0	59,1
60	28,1	31,6	78,6	54,5
80	29,2	33,3	84,1	50,0

И за двата вида води при увеличаване добива на ултрафилтрат съдържанието на общо желязо в получавания продукт намалява чувствително. По отношение на показателите, даващи информация за органичните и колоидни вещества в ултрафилтратата при увеличаване на неговия добив, селективността на процеса нараства незначително. Това поведение на мембрания модул УФ 60 ПАН е в резултат на повишената концентрация на компонентите над мембраната и от нарастване на концентрационната поляризация над нея. При това всеки компонент от потока може да реагира с мембраната по различен начин. Това е един естествен процес, характерен за всички видове мембрани, степента на това колматиране зависи от турбулизицията на потока в мембраната т.е. от конструкционните особености на мембрания модул.

Изменението на дебита на спиралния модул в процеса на концентриране е също важен фактор охарактеризиращ процеса (фиг. № 1). И за двата вида производителността бележи една устойчива тенденция на съхранение на потока през мембраната, което е положително качество на модула.



**Фиг. № 1.** Изменение на производителността на мембранните модули в процеса на концентриране.

Сравнителните данни за степента на снижение на органичните и колоидни вещества чрез най-често прилагания конвенционален метод за предочистка на водата–коагулация (Таблица № 3) показват, че

**Таблица № 3.** Сравнителни данни за степента на снижение на органичните и колоидни вещества чрез коагулация [5,6].

Условия на провеждане на процеса	R,% спрямо перм.окис.	R,% спрямо хум. кис.
Коагулант FeCl <sub>3</sub> Дк = 0,6 meq/l t <sub>в</sub> = 20°C τ <sub>конт</sub> = 30 min	27,2	34,9
Коагулант FeCl <sub>3</sub> Дк = 0,6 meq/l t <sub>в</sub> = 30°C τ <sub>конт</sub> = 30 min	32,0	32,2
Коагулант Al <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> / <sub>3</sub> Дк = 0,6 meq/l t <sub>в</sub> = 20°C τ <sub>конт</sub> = 30 min	30,8	46,5
Коагулант Al <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> / <sub>3</sub> Дк = 0,6 meq/l t <sub>в</sub> = 30°C τ <sub>конт</sub> = 30 min	33,2	50,4

при доза на коагуланта 0,6 meq/l в зависимост от вида на коагуланта и приложените условия за работа се постига 27 –33%-но и 35–50%-но редуциране, съответно на органичните вещества и хуминовите киселини.

При проведената ултрафилтрация постигнатите резултати за същите показатели са, както следва:

- за плоска мембрана UF-60-PAN е 27 – 41% и 68 – 79% при приложено налягане 0,2 – 0,8 MPa;
- за плоска мембрана UPM -50 е – 23 – 34% и 23 – 32% при приложено налягане 0,1 – 0,3 MPa;
- за спирален патрон UF-60-PAN повърхностни води е съответно: 28 – 42% и 27 – 37% при приложено налягане 0,3 MPa и добив на продукт 0 – 80 %;
- за спирален патрон UF-60-PAN и морска вода е съответно: 20–29% и 26–33% при приложено налягане 0,3 MPa и добив на продукт 0 – 80 %.

Взимайки предвид и изключително високата степен на пречистване на получавания от ултрафилтрацията продукт от механични примеси и най-вече от общо желязо (съответно, 34 – 49 % и 66 – над 90 % може да се заключи, че ултрафилтрацията е една много добра алтернатива на коагулацията.

### ИЗВОДИ

1. Постиганият ефект при прилагане на процеса ултрафилтрация определено се влияе от вида на ултрафилтрационния модул и мембраната в него, както и от приложеното налягане. Препоръчително е влиянието на тези фактори да се изследва за всеки конкретен случай.
2. Показателят перманганатна окисляемост не дава информация за степента на редуциране на колоидните субстанции в процеса на ултрафилтрация. Препоръчително е оперативния контрол да включва и показателя хуминови киселини.
3. Мембранният безреагентен метод ултрафилтрация е икономически и еколо-

гично по-благоприятен вариант на предочистка пред реагентния прилаган до момента метод коагулация.

4. Получените експериментални резултати относно възможностите на ултрафилтрационния мембранен метод за отстраняване от водата на съдържащите се в нея колоидни формации, включващи желязо, хуминови киселини и колоидни силикати, обосновават категоричния извод за предимствата от прилагането на комбинирана технологична схема от типа ултрафилтрация/йонен обмен с отпадане на конвенционалните методи за предочистка.
5. Пред вид констатираната колматация на ултрафилтрационните мембрани, използвани за експериментите е целесъобразно изследването на различни способности за почистването им.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Pavlova S., V. Nenov, Removal of humic substances by oxidative and coagulation process, Oxidation communications, vol. 28, 4, 2005, 930 - 936
2. Alpatova A., S. Verbych, M. Bryk, N., Hilal, Ultrafiltration of water containing natural organic matter, Separation and Purification Technology, vol. 40, 2, 2004, 155 - 159
3. Droviche M., Economic study of the treatment of surface water by small ultrafiltration units, Water SA, vol. 27, 2, 2001, 199 - 204
4. Sheng X., Drinking water production by ultrafiltration, J of Environmental Sciences, vol. 19, 5, 2007, 536 – 539.
5. Павлова Ст., М. Караиванова, Сравнителна оценка на два варианта (класически и модифициран) на процеса коагулация на природни води, Акад. списание „Управление и образование“, т. III, 3, 2007, 134 – 137.
6. Отчет на проект НИХ-120, 2007, Фонд на НИС

СЕЛЕКТИВЕН ПРЕНОС НА МЕТАЛНИ ЙОНИ ПРЕЗ КАРБОКСИЛНА МЕМБРАНА  
НА ОСНОВА ПВХ / ПОЛИ (ММА-КО-ДВБ) ПОЛИМЕРНА СИСТЕМА

Йоана Александрова

SELECTIVE TRANSPORT OF METAL IONS THROUGH A CARBOXYLIC MEMBRANE  
BASED ON PVC / POLY (MMA-CO-DVB) POLYMER SYSTEM

Ioana Alexandrova

ABSTRACT

*The selective transport of magnesium, calcium and barium through a carboxylic ion exchange membrane was investigated by using a system containing HCl as a receiver solution and metal chloride as a feed solution. The transfer rate was found to be affected by the  $H^+$  concentration in the receiver solution and the affinity between the membrane and the metal ion. The magnesium and barium were permeated more preferentially through the membrane than calcium, when Mg-Ca and Ba-Ca binary system were used. The values of  $T_{Ca}^{Mg}$  and  $T_{Ca}^{Ba}$  were more than unity.*

**Key words:** carboxylic membrane, selective transport, calcium, magnesium, barium

INTRODUCTION

Much attention has been paid to the development of metal transport in Donnan dialysis using ion-exchange membranes.

Wen and Hamil [1] studied the transport of  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions through sulfonated styrene-grafted or acrylic acid-grafted ion exchange membranes. It was found that the transport of ions through the membrane increased with increase of the membrane ion exchange capacity.

Macenauer et al [2] studied the transport of  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Fe^{3+}$  ions through a perfluorosulfonate ion exchange membrane (Nafion 427) in Donnan dialysis with metal sulfate-sulfuric acid system. The efficiency of the dialysis was found to depend on the initial concentration ratio of the metal sulfate and sulfuric acid solutions.

Xue et al [3,4] described the transport of  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  ions through a perfluorosulfonate membrane in interdiffusion of metal ion – hydrogen ion couple process. The results obtained were interpreted in terms of ionic size and ionic charge of ions.

Other authors [5-16] studied the selective transport of mono- and divalent ions through ion-exchange membranes. It was found that the ions were transported through the membrane with different rate according to the nature of the

ion and properties of the membrane, respectively. The transport of the ions, which have the same valence were influenced by the ionic radius.

The purpose of this paper is to study the selective transport of divalent ions, such as  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  through a carboxylic ion exchange membrane in Donnan dialysis.

EXPERIMENTAL

*Membrane preparation*

Fine power of poly (vinyl chloride), PVC was mixed with a monomer mixture containing methylmethacrylate,, MMA, divinylbenzene, DVB (5wt.%) and benzoyl peroxide, BPO (2wt.%) to prepare a paste. The composite obtained was cast between two cellophane films and heated at 373 K for 10 h to copolymerize the monomers into PVC. The PVC / Poly (MMA-co-DVB) polymer film synthesized was treated with glacial acetic acid at 353 K for 3h to introduce ion-exchange groups. The carboxylic membrane obtained was washed consecutively with acetone, methanol and water.

The membrane used in this study had an ion capacity of 3.41 meq/g (dry membrane in H-form), water content of 0.320 g/g, an electrical resistance of 40  $\Omega.cm^2$  and a thickness of 0.200 mm.

## Methods

Transport experiments were carried out at 298 K using a dialysis cell with two compartments (47 cm<sup>3</sup> each), equipped with a glass stirrer. The effective membrane area was 4.5 cm<sup>2</sup>. The compartments were filled with MgCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> and their mixture (as a feed solution) and HCl (as a receiver solution). Both solutions were sampled periodically and the metal concentration was determined by titration with EDTA solution. The HCl concentration was determined by titration with NaOH solution.

The pH of solutions were monitored by pH-meter, model OP 205 (Radelkis, Hungary).

The experiments were carried out at stirring speed of 700-800 rpm.

The transfer rate of ions, ( $V$ , mol/cm<sup>2</sup>h) was calculated from the amount of transferred ion through the membrane from the feed to the receiver solution with the respect to the effective membrane area and the dialysis time.

The transfer fraction (in %) was calculated from the relationship:  $(C_i/C_o) \times 100$ , where  $C_i$  is the concentration of the ion in the receiver solution after 7 h dialysis time and  $C_o$  is the initial concentration of the ion in the feed solution.

The permselectivity coefficient,  $T_A^B$  was calculated from the equation:

$$T_A^B = \{(C_B)_r / (C_B)_f\} / \{(C_A)_r / (C_A)_f\} \quad (1)$$

where  $r$  and  $f$  denote the concentration of each ion in the receiver and feed solution after 7 h dialysis time. The Ca<sup>2+</sup> ion is denote as A and Mg<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> are denote as B ion, respectively.

The separation factor,  $S_A^B$  was calculated by the formula:

$$S_A^B = (C_B^*/C_A^*) / (C_B/C_A) \quad (2)$$

where:  $C_B^*$  and  $C_A^*$  are the concentration of each ion in the membrane phase at equilibrium and  $C_B$  and  $C_A$  are the concentration of ions in the external solution at equilibrium, respectively.

## RESULTS AND DISCUSSION

The transport behavior of divalent ions, like Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> through a carboxylic exchange membrane was investigated under various conditions. It was used individual electrolyte solutions and their binary mixture. The receiver solution was HCl acid with concentrations from 0.1 to 1 mol/dm<sup>3</sup>

In Table 1 are listed the results of transport experiments for single electrolyte solution as a feed solution.

**Table 1.** Results of transport experiments

Feed solution	Receiver solution	Transport rate, $V \times 10^5$ mol/cm <sup>2</sup> h		
		Mg <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
0.1 M MeCl <sub>2</sub>	0.1M HCl	3.45	2.98	2.24
	0.3M HCl	4.03	3.73	2.69
	0.5M HCl	4.77	4.18	3.28
0.01 M MeCl <sub>2</sub>	0.1 M HCl	0.36	0.50	0.60
	0.3 M HCl	0.44	0.60	0.70
	0.5 M HCl	0.55	0.70	0.95

It can be seen that the transport rate of ions increases with the increase of HCl concentration in the receiver solution and the initial concentration of ions in the feed solution, respectively. The highest rate of the transfer was observed when 0,5 mol/dm<sup>3</sup> HCl and 0.1 mol/dm<sup>3</sup> MeCl<sub>2</sub> (Me = Ca, Mg and Ba) were used as a receiver and feed solutions, respectively. It indicated that the ions were transported through the membrane by diffusion flux based on the concentration gradient and active transport driven by the H<sup>+</sup> flux through the membrane in the opposite direction. The transfer fraction observed of magnesium was 32% and 27 and 20% for barium and calcium, respectively.

The results obtained of the selective transport of the ions through the membrane are shown in Table 2 and 3. A binary systems of Mg-Ca and Ba-Ca were used as a feed solution. The concentration of mixed salt solution was 0.1 mol/dm<sup>3</sup> at 1:1 molar ratio of the ions. The receiver solution was HCl acid with different concentration.

**Table 2.** Results of transport experiments

Feed solution	Receiver solution	Transport rate, $V \times 10^5$ mol/cm <sup>2</sup> h		
		Mg <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
MgCl <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub>	0,1M HCl	0,60	-	0,51
	0,3M HCl	1,83	-	1,50
	0,5M HCl	3,05	-	2,49
BaCl <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub>	0.1 M HCl	-	0.92	0.69
	0.3 M HCl	-	1.52	1.25
	0.5 M HCl	-	2.60	2.24



As can be seen from the table 2 the transport of ions through the membrane also was influenced by  $H^+$  ion concentration in the receiver solution. On other hand magnesium and barium were permeated more preferentially through the membrane than calcium, when Mg-Ca and Ba-Ca binary ionic systems were used. The values of permselectivity coefficients  $T_{Ca}^{Mg}$  (magnesium to calcium) and  $T_{Ca}^{Ba}$  (barium to calcium) were more than unity. It indicates that the transport of ions from feed to receiver solution were affected by the ionic size of ions and the affinity between the membrane and the ion.

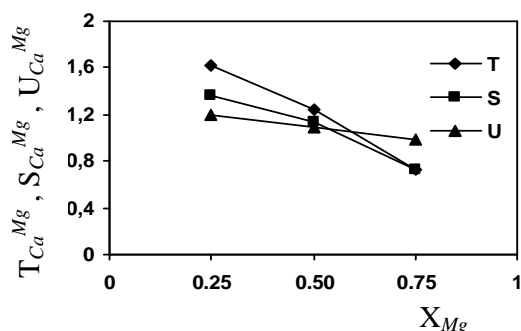
The values of permselectivity coefficient (T), separation factor (S) and relation mobility of ions in the membrane (U) are presented in Table 3. The mobility of ions (U) was calculated from the relationship:  $U_{Ca}^A = T_{Ca}^A / S_{Ca}^A$ .

It was found that the separation factor has predominant effect on the selectivity at Ba-Ca binary system ( $S_{Ca}^{Ba} > 1$ ,  $U_{Ca}^{Ba} < 1$  i.e  $T_{Ca}^{Ba} > 1$ ). For Mg-Ca binary system the both values,  $S_{Ca}^{Mg}$  and  $U_{Ca}^{Mg}$  were larger than unity.

**Table. 3** Permselectivity coefficient (T), separation factor (S) and relative mobility (U)

T, S, U	Ion A	
	magnesium	barium
$T_{Ca}^A$	1.24	1.12
$S_{Ca}^A$	1.14	1.20
$U_{Ca}^A$	1.09	0.95

Figure 1 shows the changes in permselectivity coefficient (T), separation factor (S) and mobility (U) of the ions with the equivalent fraction of magnesium in  $MgCl_2 - CaCl_2$  solution.



**Fig. 1** Permselectivity coefficient ( $T_{Ca}^{Mg}$ ), separation factor ( $S_{Ca}^{Mg}$ ) and mobility ( $U_{Ca}^{Mg}$ ) versus equivalent fraction of  $Mg^{2+}$  ion in the mixed feed solution. Receiver solution: 0,5 M HCl acid.

Obviously, the permselectivity coefficient,  $T_{Ca}^{Mg}$  and separation factor,  $S_{Ca}^{Mg}$  decrease with increasing equivalent fraction of magnesium in the feed solution. The mobility of ions was changed negligibly.

## REFERENCES

1. Wen, C., H. Hamil, Metal counterion transport in Donnan dialysis – J. Membr. Sci., 1981, v. 8, pp 51-68
2. Macenauer, J., M. Handlirova, I. Machae, Estimation of equilibrium compositions in dialysis of aqueous solutions of metal sulfates,  $MeSO_4$ , on cation exchange membranes - J. Membr. Sci., 1991, v. 60, pp. 157-167.
3. Xue, T., R.Longwell and K. Osseo-Asare, Mass transfer in Nafion membrane systems. Effects of ionic size and charge on selectivity. J. Membr. Sci., 1991, v. 58, pp. 175-189.
4. Osseo-Asare, K, T. Xue, Donnan dialysis with Nafion membrane: Application of a rotating diffusion cel- J. Membr. Sci., 1989, v. 43, pp 5-17.
5. Sato, K., T. Yonemoto, T. Tadaki. The determination of diffusion coefficients of counter ions in the ion-exchange membrane by means of batchwise Donnan dialysis experiments - J. Membr. Sci., 1990, v.53, pp 215-227.
6. Sudoh M., H. Kamei, S. Nakamura and M. Kawamori. Donnan dialysis concentration using cation exchange membranes prepared by paste method - J. Chem. Eng. Japan, 1990 v. 23, pp. 680-685.
7. Sudoh M.,H. Kamei, S.Nakamura, Donnan dialysis concentration of cupric ions - J. Chem. Eng. Japan, 1987, v. 20 (1), pp 34-40.
8. Miyosi H., Diffusion coefficients of ions through ion exchange membranes for Donnan dialysis - Microchemica acta, 1997, v. 52 (7), pp. 1087-1096.
9. Picinci L. and D. Pletcher, The transport of Cu(II) through a sulfonated styrene /divinylbenzene copolymer membrane - J. Membr. Sci., 1998 v.147, pp. 257-263.
10. Cherif T., C.Gavach, J.Molenat et al., Transport and separation of  $Ag^+$  and  $Zn^{2+}$  by Donnan dialysis through a monovalent cation selective membrane - Talanta, 1998, v.46, pp. 1605- 1611.
11. Yang H. and N. Pintauro, Multicomponent space charge transport model for ion ex-

- change membranes - *AIChE J.*, 2000 , v.46, pp.1177 -1190.
12. Ersoz M. and H.Kara, Cobalt(II) and nickel(II) transfer through charged polysulfonated cation exchange membrane - *J. Colloid and Interface Sci.*, 2000, v.232 (2), pp. 344-349.
  13. Tor A., E.Cengelogne, M. Ersoz, G.Arslan, Transport of  $\text{Cr}^{3+}$  through cation exchange membrane by Donnan dialysis in the presence of same metals of different valences, *Desalination*, 2004, v.170, pp. 151-159
  14. Pyrzynska K., Preconcentration and recovery of metal ions by Donnan dialysis - *Microchemica acta*, 2006, v. 153, pp. 117-126.
  15. Wang K., P. Chang, Selective transport of a cupric-nickel-cobalt ion ternary system through cation exchange membrane with a complexing agent - *Desalination*, 2004, v.164 (3), pp.269-280.
  16. Sahin M., H. Gorcay, E.Kir, Y.Sahin, Removal of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  using polyaniline and derivatives modified PVDE cation exchange membrane by Donnan dialysis – *Reactive and Functional Polymers*, 2009, v. 69 (9), pp. 673-680.

## УРАВНЕНИЕ ЗА ЧАСТНИЯ КОЕФИЦИЕНТ НА МАСОПРЕНАСЯНЕ ПРИ ИЗПАРЕНИЕ ОТ ОТКРИТИ ВОДНИ ПОВЪРХНОСТИ

Иван Чобанов, Радостин Куцаров

## EQUATION FOR PREDICTION THE VALUES OF GAS-FILM MASS TRANSFER COEFFICIENTS

Ivan Chobanov, Radostin Kutsarov  
E-mail: ichobanov@btu.bg

### ABSTRACT

*An equation is developed, based on mass transfer equation for calculation of the gas-side mass transfer coefficient for vaporization of volatile organic compounds from water. This equation can be used for estimation of emissions of volatile organic compounds from wastewater treatment. The comparison of the equation with models of Rathbun and Bunyakan showed that results are comparable. The statistical analysis showed that the results of the equation did not differ (statistically) from Rathbun's model while the Bunyakan's model was rated as "statistically different".*

**Key words:** mass transferr, gas-film coefficients, emissions, WWTP;

### ВЪВЕДЕНИЕ

Нефтопреработвателните и химическите предприятия са голям потребител на вода за технологични нужди. Често отходните води от тези предприятия, които постъпват за пречистване в пречиствателните станции за отпадъчни води (ПСОВ), съдържат летливи органични съединения (ЛОС) във високи концентрации. Почти всички съоръжения на ПСОВ са с открита към атмосферата водна повърхност, от където непрекъснато се извършва изпарение на ЛОС. От тази гледна точка ПСОВ следва да бъдат разглеждани като източници на замърсяване на атмосферния въздух с ЛОС.

От ключово значение при определяне големината на емисиите на ЛОС е точното определяне на общия коефициент на масопрენасяне. Съгласно теорията на масопрენасяне, общото съпротивление при процесите на пренос представлява сума от съпротивлението в течната и газовата фаза при допускането, че на фазовата граница се установява равновесие. В съответствие с тези допускания, общият коефициент на масопрენасяне се записва със следния израз:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G \cdot m} \quad 1,$$

където  $K$  – общ коефициент на масопрენасяне,  $m/s$ ;  $k_L$  – частен коефициент на масопрენасяне в течната фаза,  $m/s$ ;  $k_G$  – частен коефициент на масопрენасяне в газовата фаза,  $m/s$ ;  $m$  – константа на фазово равновесие, безразмерна.

В общия случай, точността на предсказване на  $K$  зависи от точността, с която са определени участващите в уравнение (1) величини.

**Цел на настоящата работа е** да се получи нова корелация за определяне на частния коефициент на масопрენасяне в газова фаза при изпарение на ЛОС от открити водни площи. За целта е използвана известна корелация за масопрენасяне при обтичане на плоска пластина. За оценката на изведеното уравнение са използвани подобни корелации от други автори.

**Извеждане на модел за предсказване на частния коефициент на масопрენасяне в газовата фаза**

Maskau и Yeun [1] докладват, че частните коефициенти на масопрენасяне в съответната

фаза са пропорционални на квадратен корен от коефициента на молекулярна дифузия на компонента в съответната среда. Този техен извод заляга впоследствие в основата на почти всички известни ни от литературата уравнения за предсказване на частните коефициенти на масопренасяне. Munz и Roberts [2] доразвиват тази идея, като вместо корен квадратен, използват степенна функция и определят границите на изменение на степенния показател в уравнението. Този подход се оказва изключително удобен при извод на уравнение за определяне на частния коефициент на масопренасяне в газова фаза, тъй като получените резултати за частния коефициент на едно вещество (опорна стойност) могат да се използват за изчисляване на  $K_G$  на други вещества. При избора на вещество, на което да бъде определена опорната стойност на  $K_G$ , най-често се използва водата. Причината за това е, че съпротивлението ѝ в течната фаза се приема за нула и общият коефициент на масопренасяне става равен на частния коефициент в газова фаза, т.е.  $K = K_G$ . Това позволява  $K_G(H_2O)$  да бъде определяно експериментално с висока точност. В настоящата работа е използвано предложеното от Schwarzenbach [3] уравнение, което има вида:

$$K_G(X) = K_G(H_2O) \left( \frac{D_A(X)}{D_A(H_2O)} \right)^{0.61} \quad 2,$$

където  $K_G$  – частен коефициент на масопренасяне на компонент  $X$  в газова фаза,  $m/s$ ;  $K_G(H_2O)$  – частен коефициент на масопренасяне на вода във въздух,  $m/s$ ;  $D_A(X)$  – коефициент на дифузия на компонента  $X$  във въздух,  $m^2/s$ ;  $D_A(H_2O)$  – коефициент на дифузия на вода във въздух,  $m^2/s$ .

В настоящата работа за определяне на  $K_G(H_2O)$  е използвано критериално уравнение, получено за условията на конвективно масопренасяне от течен филм към газова фаза [4]:

$$Sh = 0,036 \cdot Re^{0.8} \cdot Sc_i^{\frac{1}{3}} \quad 3,$$

където  $Sh$  – критерий на Шервуд;  $Re$  – критерий на Рейнолдс;  $Sc_i$  – критерий на Шмидт за компонент  $i$ .

Критериите на Рейнолдс и Шмидт се изчисляват съответно по следните уравнения:

$$Re = \frac{\rho \cdot U \cdot d}{\mu} \quad 4,$$

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho \cdot D_i} \quad 5,$$

където  $\rho$  – плътност на въздуха,  $kg/m^3$ ;  $U$  – скорост на вятъра,  $m/s$ ;  $d$  – еквивалентен диаметър на откритата към въздуха водна площ на съоръжението,  $m$ ;  $\mu$  – вискозитет на въздуха,  $Pa \cdot s$ ;  $D_i$  – коефициент на дифузия на компонент  $i$  във въздух,  $m^2/s$ .

При прилагането на уравнения (4) и (5) бяха използвани следните числени стойности за въздуха –  $\mu = 1,81 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$ ;  $\rho = 1,2 kg/m^3$ . След превръщането на съответните дименсии на участващите величини и заместването им в уравнения (3), (4) и (5) се получава следния израз за критерия на Шервуд,

$$Sh := 216,11 \cdot (U \cdot d)^{0.8} \quad 6,$$

а частният коефициент на масопренасяне ще се определя от уравнението:

$$K_G(H_2O) = \frac{Sh \cdot D_A(H_2O)}{d} \quad 7$$

За коефициента на дифузия на водата е използвана стойност –  $D_A(H_2O) = 2,6 \cdot 10^{-9} m^2/s$  [4]. Израз за  $K_G(H_2O)$  се получава след заместване на (6) в (7):

$$K_G(H_2O) = 0,5619 \cdot U^{0.8} \cdot d^{-0.2} \quad 8$$

Окончателният израз за  $K_G$  на който да е компонент в газова фаза се получава след заместване на (8) в (2):

$$K_G = 3,519 \cdot d^{-0.2} \cdot U^{0.8} \cdot D_i^{0.61} \quad 9$$

В горното уравнение еквивалентният диаметър  $d$  е с дименсия  $m$ , скоростта на вятъра  $U$  е в  $m/s$ , а коефициентът на дифузия на компонент  $i$  във въздух е в  $m^2/s$ .

#### Избор на обект за прилагане на модела

За оценка на уравнение (9) е избран първичен утайтел от ПСОВ на фирмата “Лукойл – Нефтохим” Бургас. Той е с диаметър 30  $m$ . Използвана е средногодишната стойност на скоростта на вятъра за град Бургас – 4  $m/s$ . Всички свойства са определени при температурата 25 °C. Като замърсители в числения експеримент са използвани девет вещества: ацетон, метанол, етанол, хлороформ, тетралорметан, диетилов етер, тетрахидрофуран, изопропилов алкохол и 1-бутанол. Веществата са подбрани по такъв начин, че да бъдат включени леснолетливи, среднолетливи и

труднолетливи вещества. Техните свойства са дадени в таблица 1.

### Определяне на частния коефициент на масопренасяне в газовата фаза по модели на други автори

За оценка на резултатите от уравнение (9) са използвани два емпирични модела за определяне на частния коефициент на масопренасяне в газова фаза, изведени специално за съоръженията от ПСОВ:

Модел на Bunyaan [5]:

$$K_G(X) = (1,3910^3 U_{10m} + 1,2210^4) \left( \frac{D_A(X)}{D_A(CH_3OH)} \right) \quad 10,$$

където  $K_G$  – частен коефициент на масопренасяне на компонент X в газова фаза, m/s;

$D_G(X)$  – коефициент на дифузия на компонента X във въздух, m<sup>2</sup>/s;

$D_G(CH_3OH)$  – коефициент на дифузия на метанол във въздух, m<sup>2</sup>/s;

Модел на Rathbun [6]:

$$K_G(X) = 4,42 \cdot M_X^{-0,462} \cdot K_G(H_2O) \quad 11,$$

В уравнение (11),  $K_G(H_2O)$  се изчислява по уравнението на Mills et al [7]., посочено в статията на Gualtieri [8]:

$$K_G(H_2O) = 168 \cdot U_{10} \quad 12,$$

където  $U_{10}$  е скоростта на вятъра на 10 m над земната повърхност, m/s, а  $K_G$  е частния коефициент на масопренасяне в газова фаза, m/day;

Свойствата на веществата, необходими като входни данни за моделите са посочени в таблица 1 [9,10].

**Таблица 1.** Свойства на веществата, използвани при изчислителните процедури

Вещество	Коеф. на дифузия във в-х, $D \cdot 10^5$ m <sup>2</sup> /s	Молна маса, kg/kmol
ацетон	1,049	58,08
метанол	1,520	32,042
етанол	1,181	46,069
хлороформ	0,888	119,378
тетрахлорметан	0,828	153,823
диетилов етер	0,918	74,123
тетрахидрофуран	0,956	72,107
изопропанол	1,013	60,096
1-бутанол	0,861	74,123

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Резултатите от прилагането на изведеното в тази работа уравнение за  $K_G$ , както и резултатите за получените стойности на  $K_G$  по моделите на Bunyaan и Rathbun са обобщени в таблица 2. От нея се вижда, че трите модела предсказват стойности от един и същ порядък за деветте вещества. Въпреки, че някои от свойствата на веществата (таблица 1) се различават значително, предсказаните стойности за  $K_G$  се отличават с относителна стабилност и значително по-малки разлики. Това говори за ограниченото влияние на химичната природа на индивидуалните вещества върху съпротивлението в газовата фаза за сметка на други фактори. При скорост на вятъра 4 m/s вероятно турбулентния пренос става определящ, а ролята на молекулярната дифузия намалява.

**Таблица 2.** Получени резултати за стойностите на частния коефициент на масопренасяне в газова фаза

Вещество	$K_G \cdot 10^3$ , m/s		Тази работа
	Rathbun	Bunyaan	
ацетон	5,26	3,92	4,96
метанол	6,93	5,68	6,22
етанол	5,86	4,42	5,33
хлороформ	3,77	3,32	4,48
тетрахлорметан	3,36	3,10	4,29
диетилов етер	4,70	3,43	4,57
тетрахидрофуран	4,76	3,57	4,69
изопропанол	5,18	3,79	4,86
1-бутанол	4,70	3,22	4,40

За получаването на количествена оценка на приликите и разликите между моделите бе извършена статистическа обработка на получените резултати. За целта е използван критерият на Стюдънт във вида:

$$t = (\bar{x} - m) \sqrt{n / \sigma} \quad 13,$$

където  $t$  – критерий на Стюдънт;  $\bar{x}$  – средна разлика между моделите;  $m$  – действителна разлика между моделите;  $n$  – брой на стойностите (в този случай на веществата);  $\sigma$  – дисперсия.

Тъй като действителната разлика между моделите  $m$  не е известна се приема  $m=0$  [11], чийто смисъл е, че тестваната хипотеза е “няма статистическа разлика между сравняваните модели”. В случаите когато изчисленият

критерий на Стюдънт е по-малък от табличния, тестваната хипотеза се доказва, а в обратния случай се отхвърля.

Резултатите от статистическото сравнение са посочени в таблица 3. От нея се вижда, че при нива достоверност 95% и 99% няма статистическа разлика между модела на Rathbun и предложения в настоящата работа модел, докато сравнението с модела на Bunyakan сочи, че и при двете нива на значимост (достоверност) двата модела се различават статистически.

### ИЗВОДИ

На базата на известно критериално уравнение за масопренасяне в условията на обтичане на плоска пластина е изведено уравнение за изчисляване на частния коефициент на масопренасяне в газовата фаза при изпарение на летливи органични съединения от открити водни площи. То може да бъде използвано за оценка на емисиите на ЛОС от пречиствателни станции за отпадни води. Сравнението на полученото уравнение с моделите на Rathbun и Bunyakan на примера на реален първичен утаител показва, че резултатите са съпоставими.

Чрез статистически анализ е показано, че резултатите на изведеното уравнение не се различават (статистически) от модела на Rathbun, докато тези от модела на Bunyakan са оценени като „статистически различаващи се”.

**Таблица 3.** Статистическо сравнение на резултатите получени по уравненията на Rathbun и Bunyakan, и уравнението изведено в тази работа

Вещество	Разлики в ст-тите на $K_G$ , m/s	
	Rathbun/Тази работа	Bunyakan/Тази работа
ацетон	3,05E-04	-1,04E-03
метанол	7,10E-04	-5,36E-04
етанол	5,27E-04	-9,16E-04
хлороформ	-7,07E-04	-1,16E-03
тетрахлорметан	-9,37E-04	-1,20E-03
диетилов етер	1,31E-04	-1,14E-03
тетрахидрофуран	7,70E-05	-1,11E-03
изопропанол	3,26E-04	-1,07E-03
1-бутанол	3,07E-04	-1,18E-03
Средна разлика	7,094E+00	8,972E+01

Станд. отклонение	4,748E+01	1,791E+01
$\sigma$	2,25E+03	3,21E+02
$t_{\text{изчислено}}$	0,448	15,030
$t_{\text{таблично (95%)}}$	2,306	2,306
$t_{\text{таблично (99%)}}$	1,86	1,86
Извод при 95%:	Няма разлика	Има разлика
Извод при 99%:	Няма разлика	Има разлика

### ЛИТЕРАТУРА

1. Mackay, D. and A. T. K. Yeun. Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water, *Environmental Science and Technology*, 1983, 17, 4, pp. 211-217;
2. Munz C. and P. V. Roberts. Gas- and liquid-phase mass transfer resistances of organic compounds during mechanical surface aeration, *Water Research*, 1989, 23, 5, pp. 589-601;
3. Schwarzenbach, R. P., P. M. Gschwend and D. M. Imboden., *Environmental Organic Chemistry*, New York, Wiley Interscience, 1993;
4. Русев, Д. и др. *Топлопренасяне – ръководство за упражнения*, Технически университет – Варна, 2002;
5. Bunyakan, C., S. Saeoung, J. Intamane and J. Chungsiriporn., Mass transfer coefficient for volatilization of volatile organic compounds from wastewater, *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 2006, 28, 5, pp. 1095-1107;
6. Rathbun, R. E. Prediction of stream volatilization coefficients, *Journal of Environmental Engineering*, 1990, 116, 3, pp. 615-631;
7. Mills, W.B. et al. *Water Quality Assessment: A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants, Part I. Tetra Tech, Inc., Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, USEPA, Athens, GA. 1985;*
8. Gualtieri, C., Verification of wind-driven volatilization models, *Environmental Fluid Mechanics*, 2006, 6, 1, pp. 1-24;
9. Koleva, Y. K., J. C. Madden, M. T. D. Cronin, *Chemical Research in Toxicology, Formation of Categories from Structure-Activity Relationships To Allow Read-Across for Risk Assessment: Toxicity of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds*, 2008, 21 (12), pp 2300-2312;

10. EPA. AP-42, Compilation of air pollutants emission factors, Fifth edition, Volume I: Stationary Point and area sources, 4.3 Waste Water Collection, Treatment And Storage;
11. Mackay, D. and A.T.K. Yeun, Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water, Environmental Science and Technology, 1983, 17, 4, pp 211-217;

## ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА ДЕПОЛИМЕРИЗИРАН ПОЛИЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ КАТО ИНГРАДИЕНТ В КАУЧУКОВИ СМЕСИ

Никола Тодоров, Пенчо Пенчев, Елена Моллова, Донка Тодорова

## UTILIZATION OF WASTE POLY(ETHYLENETEREPHTALATE) AS INGREDIENT IN RUBBER COMPOSITIONS

Nikola Todorov, Pencho Penchev, Elena Mollova, Donka Todorova  
E-mail: dtodorova\_d@abv.bg

### ABSTRACT

*The depolymerization of poly(ethyleneterephthalate) waste, obtained by milling of drinking bottles, was conducted under the influence of mixture of glycols, obtained by a vacuum-distillation of the residue from the ethylene glycols production. The process was carried out in the presence of  $\text{NaHCO}_3$  as catalyst at the temperature of  $220^\circ\text{C}$  and under reflux in nitrogen atmosphere.*

*Oligomer products (fractions B and C) were separated from the remaining glycols, catalyst and unreacted monomer by dissolving in cold distilled water and filtering. The electric isolation rubber composition of DSM company was used as a base compound to which 3 to 20 wt.% of the oligomer products were introduced as ingredient. The rheological characteristics and their main physico-mechanical and dielectric properties of the vulcanization products obtained were investigated.*

**Key words:** *depolymerization, glycolysis, poly(ethyleneterephthalate), rubber composition*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Оползотворяването на отпадъчен полиетилен-терефталат /ПЕТ/ е значим проблем в световен мащаб с многостранни измерения, сред които се открояват екологията, разширяването на ресурсната база на полимерната промишленост, получаване на нови полимерни продукти с подобрени качества и др. [1,2]. Четири основни подхода са предложени за деполимеризация – хидролиза, аминолитиза, метанолитиза и гликолизата [3,4].

Гликолизата е метод, който дава възможност да се използват малки количества реагенти. Реакцията обикновено се извършва при сравнително леки условия –  $180\text{-}260^\circ\text{C}$  и при атмосферно налягане. Освен това гликолизата не предизвиква проблеми, свързани с корозия и замърсяване [1,5]. Гликолизата може да се опише като деполимеризация чрез трансестерификация между естерните групи на ПЕТ и диоли [6,7]. В литературата [8-17] е описана деполимеризация чрез гликолиза в присъствието на етиленгликол, диетиленгликол, пропиленгликол, триетилен гликол, 1,4-бутиленгликол, полигликоли 400, глицерин и смеси от диетиленгликол или моноети-

ленгликол или дипропилен гликол с глицерин. Не е описана деполимеризация с отпадъчни гликоли, които представляват смес от моно-, ди-, три- и висши гликоли. Тази смес се получава при вакуум дестилация на кубовия остатък при ректификацията на диетиленгликол от производство „Гликоли“ в „Лукойл Нефтохим – Бургас“ АД.

В предишна наша разработка е проведена деполимеризация на ПЕТ под действието на отпадъчни гликоли [18]. Основен недостатък в разработката е, че гликолизата е проведена в присъствие на катализаторите оловен диоксид и калаен диксид, които съдържат тежки метали. Тези катализатори показват висока каталитична активност, но тяхното отделяне след гликолизата и повторното им използване е невъзможно, затова внасянето им в процеса на деполимеризация не е екологосъобразно. Интерес представлява да се проведе гликолиза с отпадъчни гликоли, но в присъствие на безвредната сол натриев водороден-карбонат, която се препоръчва от López-Fonseca R. [1]. Тази сол дава добри резултати при химичното рециклиране на ПЕТ гранули с етиленгликол [19].



Деполимеризираните продукти от гликолизата на PET намират различни приложения – получаване на ненаситени полиестерни смоли, полимер-бетон, съполимери и др. В литературата няма данни за използването им като инградиент в каучукови състави. В лабораторията по “Електроизолационни материали” са разработени електроизолационни състави, които повече от 30 години успешно се прилагат в промишлеността.

Настоящата работа е продължение на предишна работа [20] и има за цел да изследва влиянието на деполимеризирания полиетилен-терефталат върху процеса на вулканизация и основните физикомеханични и електроизолационни свойства на вулканизатите.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

### ● Материали

Отпадъчен полиетилен-терефталат /PET/ – получен е от бутилки от безалкохолни напитки. Те се потапят за 1 час в 1 % воден разтвор на натриев хидроксид за премахване на замърсяванията от повърхността, измиват се със вода и се сушат при 80 °C. Смитат се на мленки с размер 0,8-1,2 mm.

Отпадъчни гликоли /OG/ - получават се при вакуумдестилация на кубовия остатък от ректификацията на диетиленгликол.

◆ Анализирани на отпадъчните гликоли с метода на газовата хроматография - анализът е проведен на газов хроматограф „SIGMA 2000” на фирмата „PERKIN ELMER”. Разделянето е осъществено с капилярна колона с неподвижна фаза Карбовакс 20 П с дължина 25 m, вътрешен диаметър 0,153 mm и дебелина на филма на неподвижната фаза 1 µm при температура на анализа 230 °C и газ-носител N<sub>2</sub> със скорост 5 ml/min.

### ● Гликолиза на PET

Към 140g (~2,5 mol.) отпадъчни гликоли в качеството на деструктиращ агент, предварително нагreti до 200 °C, се прибавят 96 g (0,5 mol) мленки от полиетилен-терефталат със същата температура. Прибавят се и 0,2 g натриев хидроген карбонат като катализатор.

Процесът се провежда при атмосферно налягане в ток от азот при разбъркване, температура 200 °C и продължителност на процеса 180 min [1].

За целите на настоящата работа се използват само олигомерите. Те се отделят от сместа по следния начин. След приключване на гликолизата, твърдата фаза от полиетилен-терефталат се отделя от течната фаза чрез филтру-

ване и се промива трикратно с гореща дестилирана вода. Промивната вода се смесва с течната фаза. Последната се охлажда до 4 °C и се провежда трикратно промиване на получените при охлаждането олигомери със студена (4 °C) дестилирана вода. В студената вода се разтварят останалите гликоли, катализатора и нискомолекулните продукти на деполимеризация (означени като фракция А). Тази фракция е важна, но не представлява интерес за настоящата работа.

Неразтвореният в студена вода продукт се състои от олигомери – означени като фракции (B+C). Олигомерите се сушат при 80 °C, анализират се и се влагат като инградиент в каучукови състави.

◆ *Определяне на динамичен вискозитет* – определя се на ротационен вискозиметър „Brook-field” при 23 °C, скорост 50 г.р.м. и шпиндел (вретено) 4.

◆ *Диференциален термичен анализ*. Проведен е на дериватограф NETZSCH STA 449F3 в азотна атмосфера.

### ● Изработване на каучукови смеси

Смесите са изработени на открит смесител (валци) при 50 °C. Смесването се извършва по следния начин: В продължение на 4 min се пластицират: етиленпропиленов каучук “Keltan-778” - 30 wt.% и бутил каучук - 70 wt.%. След това последователно се прибавят (wt.%): цисполизопренов каучук - 40, вариращи количества от получените олигомери – от 3 до 20, стеаринова киселина - 2, цинков оксид - 5, пиролен - 5, сажди ПМ-50 - 10, креда - 60, каолин - 40, сяра - 2, дифенилгуанидин - 0,5, меркаптобенотиазол - 0,8 и флектол Н - 0,2. Тази рецептура е с добри свойства и е предложена в проспекта на фирмата „DSM” - Холандия, която е водеща в производството на електроизолационни материали.

### ● Вулканизация на каучукови смеси

Извършва се на преса при 155 °C, налягане 20 kg/cm<sup>2</sup> и време, посочено в Табл.3. Матрицата за вулканизация се третира със силиконова емулсия.

### ● Определяне на реологичните характеристики на каучукови смеси

Реограмите са регистрирани на Реометър-100 на фирмата “MONSANTO” при следния режим на работа :

- амплитуда на осцилация на ротора – 1 °C;
- температура -155 °C.

### ● Физикомеханични показатели

Твърдостта по Шор е определена по БДС ISO 868:1985, а якостта при опън и относителното и остатъчно удължение – по БДС ISO 37:2002.

• **Определяне на диелектричните показатели**

Всички диелектрични показатели са определени по БДС 5357:90.

**РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ**

Отпадъчни гликоли са използвани в качеството на деполимеризиращ агент на PET. Те са анализирани чрез метода на газовата хроматография - Табл.1. Вижда се, че това е смес от гликоли, в която моно-, ди- и триетилен гликолите са 86% и само 14% са тетраетилен и по-висши гликоли. С първите гликолизата протича при по-леки условия [8-17].

**Таблица 1.** Състав на отпадъчните гликоли

Гликол	Състав, %
Моноетиленгликол	1,2
Диетиленгликол	25,4
Триетиленгликол	59,4
Тетраетиленгликол	7,9
Висши етиленгликоли	6,1

Гликолизата е проведена при съотношение между изходните мономери PET:OG=1:5 mol, което съотношение се препоръчва от редица автори [1,9,17]. След приключване на процеса е проведено разделяне на невзаимодействалите гликоли, катализатора и нискомолекулната фракция (фракция А) чрез измиване със студена (4°C) дестилирана вода.

За целите на настоящата работа се използва само течната фракцията - фракция (B+C), където В и С са съответно разтворимите и неразтворимите в гореща вода олигомери. Тези олигомери не се разтварят в студена вода. Тяхното количество и молекулна им маса зависят от условията на гликолизата и деполимеризиращия агент. При нашите условия фракция (B+C) се получава с добив ~ 50 %. Изследвани са някои основни характеристики на тази фракция. Вижда се /Табл. 2/, че продуктът е с вискозотечна консистенция със сравнително висока плътност, напълно се разтваря в тетраhydroфуран. В гореща вода (100°C) се разтварят 80 %, т.е. фракция В е 80 % от цяло-то количество и само 20 % е фракция С.

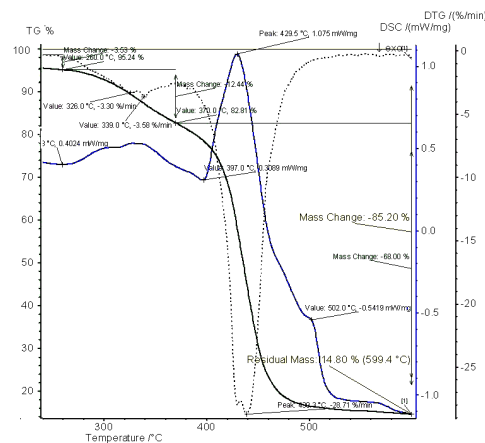
За охарактеризиране на фракции (B+C) е използван диференциално-термичен метод на анализ.

От дериватограмата /Фиг.1/ се вижда, че в G – кривата се наблюдават три стъпала на загуба на маса, които са различни по големина. Първото стъпало е от 220 до 260°C, при което се губят 3,5 % от масата на пробата. Второто е от 260 до 340 °C и при него има 12,4 % загуба на маса. Третото стъпало е от 340 до 500 °C и е свързано с 85,2 % загуба.

**Таблица 2.** Някои основни характеристики на фракции (B+C), получени при гликолизата на PET с OG

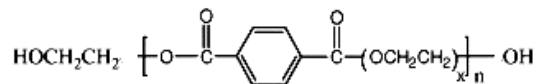
№ по ред	Характеристика	Фракции (B+C)
1.	Консистенция	вискозотечна, смолообразна
2.	Цвят	светлокафяв
3.	Плътност, g/cm <sup>3</sup>	1,35
4.	Разтворимост (%) в:	
	- студена вода (4 °C)	0
	- гореща вода (100°C)	80
	- тетраhydroфуран	100
	- тетраchlorметан	0
5.	Добив, %	52

От DTG - крива се вижда, че максималната скорост на първото стъпало е при 230°C. То съответства на разлагане на димери. Второто е с максимална скорост при 340°C и това съответства на термично разлагане на тримери и по-висши олигомери [21]. Максималната скорост на третото стъпало е при 430°C. Това съответства на термичното разлагане на PET, получен при термична полимеризация на олигомерите.



**Фиг. 1.** Дериватограма на фракции (B+C), получени при гликолизата на PET с OG

Направените изследвания показват, че отделените от продукта на деполимеризация фракции (В+С) съдържат димери и олигомери, които се наричат най-общо олигомери. Тяхната структура е:



където  $x = 1-7$ ;  $n = 2-10$ .

Фракции (В+С) са вложени като инградиент в каучукови смеси на база посочените в експерименталната част еластомери. Олигомерите, получени при разглежданата гликолиза, са олиго-гликолфталати. Известно е, че съединения с подобна структура са много добри пластификатори [21]. Може да се предполага, че те няма да доведат до съществено влошаване на качествата на каучуковите смеси, но значително ще подобрят тяхната преработка и ще намалят себестойността им.

Каучуковите смеси са подготвени при спазване на качествения и количествен състав, предложен в проспекта на фирмата „DSM“, която е водеща в производството на каучукови електроизолационни материали. В каучуковите смеси са вложени от 3 до 20 wt.% от олигомерите на 100 wt.% еластомери.

При пластицирането на смесите е установено, че внасянето на олигомерите подобрява технологичността на сместа, а едновременно с това и възможностите за напълване. Степента на изменение на тези свойства нараства с увеличаване на количеството им.

На всички получени състави са регистрирани реограмите. От тях са определени реологичните характеристики на съставите /Табл.3/. Намерено е, че с нарастване на съдържанието на фракции (В+С) се понижават както минималния, така и максималния им вискозитет. С това се обяснява подобряването на технологичността на смесите, което е указание, че получените олигомери притежават пластифициращо действие.

Стойностите на времената на скорчинг и оптималните времена за вулканизация на съставите не се променят при нарастване на съдържанието на фракции (В+С) в смесите. От реограмите се определя оптимума на вулканизация.

В Табл.3 са показани и резултатите за твърдостта по Шор. Вижда се, че с нарастване на съдържанието на добавените олигомери до 9 wt.% твърдостта се запазва, след което започва да се понижава.

**Таблица 3.** Реологични характеристики на каучуковите смеси (на 100 wt.% еластомери) при различно съдържание на фракции (В+С), получени при гликолизата на РЕТ с ОГ

Съдърж. на фракции (В+С), wt. %	Минимален вискозитет $M_{min}$ , °М	Максимален вискозитет $M_{max}$ , °М	Време на скорчинг $t_s$ , s.10 <sup>-2</sup>	Оптимално време на вулканизация $t_{opt}$ , s.10 <sup>-2</sup>	Твърдост по Шор, °Ш
0	9,8	32	1,64	3,58	63
3	9,8	32	1,64	3,58	63
6	9,8	32	1,64	3,58	63
9	9,8	32	1,64	3,58	63
12	9,2	31	1,70	3,60	62
15	8,9	31	1,74	3,68	61
20	8,4	30	1,92	3,84	58

Като са взети под внимание реологичните характеристики на каучуковите смеси е проведена вулканизация при описаните в експерименталната част условия.

От практическа гледна точка е важно да се познават физикомеханичните показатели на получените вулканизати. Изследвани са модула при 200% удължение, якостта при опън, относителното и остатъчното удължение /Табл.4/.

Вижда се, че с нарастване на съдържанието на фракции (В+С) до 9 wt.% модулет при 200 %

удължение се запазва постоянен, а за количества от 12 до 20 wt.% се понижава. Аналогични резултати са получени и за якостта при опън.

От получените данни за относителното и остатъчното удължение се вижда, че тези показатели нарастват незначително с увеличаване на количеството на внесените олигомери над 9 wt.% Измененията във физикомеханичните свойства на вулканизатите могат да се обяснят със структура-

та на внесените олигомери. Те са гликол-фталати, а фталатите според литературните данни [21], имат добра съвместимост с каучуците и позволяват да се получат вулканизати с добри якостни и диелектрични свойства.

Изготвените каучукови вулканизати са предназначени за електроизолация, затова са изслед-

вани техните диелектрични характеристики. Определени са специфичното обемно съпротивление, електричната якост и тангенс на ъгъла на диелектричните загуби - Табл. 5.

**Таблица 4.** Физикомеханични показатели на вулканизатите (на 100 wt.% еластомери) при различно съдържание на фракции (B+C)

Съдърж. на фракции (B+C), wt. %	Модул при 200% удължение $M_{200\%}$ , МПа	Якост на опън $\sigma$ , МПа	Относително удължение $\epsilon$ , %	Остатъчно удължение $\delta$ , %
0	31,8	51,5	540	28
3	31,6	51,5	540	28
6	31,6	51,2	540	29
9	31,4	51,2	540	29
12	26,2	46,0	560	35
15	21,7	42,4	570	39
20	17,4	35,5	590	44

Прави впечатление, че внасянето до 20 wt.% от фракции (B+C) в каучуковите вулканизати не води до съществени изменения в диелектричните им показатели. Това може да се обясни с добрите електроизолационни свойства на използваните

еластомери, на ПЕТ и на неговите пониско молекулни производни, които се получават при деполимеризацията му в присъствие на отпадъчни гликоли.

**Таблица 5.** Диелектрични показатели на вулканизатите (на 100 wt.% еластомери) при различно съдържание на фракции (B+C)

Съдърж. на фракции (B+C), wt. %	Специфично обемно съпротивление, $\Omega \cdot m \cdot 10^{-14}$	Диелектрична якост $E_p$ , KV/mm	Диелектрични загуби при 50 Hz, $tg \delta \cdot 10^2$
0	9,0	26	3,5
3	9,0	26	3,5
6	9,0	26	3,5
9	9,0	26	3,5
12	9,0	27	3,5
15	8,9	26	3,4
20	8,9	26	3,4

## ЛИТЕРАТУРА

- López-Fonseca, R., I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J. Gutiérrez - Ortiz, Chemical re-cycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts - *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95 (6), pp. 1022-1028
- Al-Salem S. M., P. Lettieri and J. Baeyens, Re-cycling and recovery routes of plastic solid waste - *Waste Manag*, 2009, 29 (10), pp. 2625-2643.
- Tawfik, M. E., S. B. Eskander, Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) waste using ethanolamine. Sorting of the end products - *Polymer Degradation and Stability*, 2010 (2), pp. 187-194.
- Paszun D. and T. Szychaj, Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) - *Ind Eng Chem Res*, v. 36 (4), pp. 1373-1383.
- Zahedi, A. R., M. Radzadeh, S. R. Ghafarian, Unsaturated polyester resin via chemical recycling of off-grade poly(ethylene terephthalate) - *Polymer International*, 2009, 58 (9), pp. 1084-1091.

6. Lorenzetti, C., P. Manaresi, C. Berti and G. Barbiroli, Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET) waste for resource conservation - *J Polym Environ*, 2006, 14 (1), pp. 89-101.
7. Karayannidis G. P. and D. S. Achilias, Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) – *Macromol Mater Eng*, 2007, 292 (2), pp. 128-146.
8. Pardal, F., G. Tersac, Kinetics of poly-(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases - *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 91 (12), pp. 2840-2847.
9. Pardal, F., G. Tersac, Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. Part II: Effect of temperature, catalyst and polymer morphology - *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92 (4), pp. 611-616.
10. Ikladios, N. E., Recycling of poly(ethylene terephthalate): identification of glycolysis products.- *Journal of Elastomers and Plastics*, 2000, 32 (2), pp. 140-151.
11. López-Fonseca, R., M. P. González-Marcos, J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz, A kinetic study of the depolymerisation of poly(ethylene terephthalate): By phase transfer catalysed alkaline hydrolysis - *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, 84 (1), pp. 92-99.
12. Ghaemy, M., K. Mossaddegh, Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol - *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 90 (3), pp. 570-576.
13. Vaidya, U. R., V. M. Nadkarni, Polyester polyols from glycolized PET waste: effect of glycol type on kinetics of polyesterification - *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 38 (6), pp. 1179-1190.
14. Mansour, S. H., N. E. Ikladios, Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using 1,4-butanediol and triethylene glycol - *Polymer Testing*, 2002, 21 (5), pp. 497-505.
15. Viksne, A., M. Kalnins, L. Rence, R. Berzina, Unsaturated polyester resins based on the PET waste glycolysis products by ethylene, propylene and diethylene glycols and their mixtures - *Polymer Re-cycling*, 2000, 5 (1), pp. 15-22.
16. Pardal, F., G. Tersac, Reactivity of polyesters in glycolysis reactions: Unexpected effect of the chemical structure of the polyester glycolic unit - *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91 (11), pp. 2809-2812.
17. Pardal, F., G. Tersac, Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis Reactivity of polyesters in glycolysis reactions: Unexpected effect of the chemical structure of the polyester glycolic unit - *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91 (11), pp. 2567-2573.
18. Тодорова Д., П. Пенчев, Утилизация на отпадъчен полиетилентерефталат – Сб. доклади на Научна конференция с международно участие „Стара Загора 2005”, 2005, т.1, стр.277-283.
19. Pingale, N., S. Shukla, Microwave assisted ecofriendly recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste - *European Polymer Journal*, 2008, 44 (12), pp. 4151-4156.
20. Патент Р България № 43448 (1998).
21. Wang, H., Y. Liu, Z. Li, X. Zhang, S. Zhang, Y. Zhang, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids – *European Polymer Journal*, 2009, v.45 (5), pp. 1535-1544.
22. Донцов, А., А. Канаузова, Т. Литвинова – Каучук-олигомерные композиции, М. Химия, 1986, стр. 94, 107.

## ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПРОДУКТИТЕ ПОЛУЧЕНИ ОТ ТЕРМИЧЕН КРЕКИНГ НА ПРОТЕКТОРНИ ВУЛКАНИЗАТИ

Йорданка Ташева, Петко Петков, Милен Димов

### POSSIBILITIES FOR APPLYING OF PRODUCTS OBTAINED FROM THERMAL CRACKING OF PROTECTED VULCANIZATES

Yordanka Tasheva, Petko Petkov, Milen Dimov  
E-mail: jtasheva\_2006@abv.bg

#### ABSTRACT

*The behavior and degradation of protect vulcanizates by thermal cracking were studied. The main products were determined on the base of a process and its origin was estimated. It's established that the thermal recycling of protected vulcanizates produces a liquid which is an important source of hydrocarbons in the petrochemical industry and the method is convenient for environmental protection. The obtained liquid product called pyrolysis oil was investigated in detail.*

**Key words:** thermal cracking, vulcanizates, fuel

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Ежегодното отпадане от употреба на голямо количество протекторни вулканизати води до замърсяване на околната среда, поради високата им устойчивост спрямо действието на слънчева светлина, влага, кислород, озон и др. Тяхното оползотворяване има не само екологично, но и икономическо значение, тъй като в гумените отпадъци се съдържат не помалко от 60% органична маса съдържаща въглерод и водород. Съвременните тенденции за оползотворяване на отпадъците и оползотворяване на протекторните вулканизати заемат учените от цял свят [1].

Днес замърсяването на околната среда и ефективното рециклиране на отпадъците и тяхното използване са основни приоритети в световен мащаб. Нараства тенденцията за научни изследвания върху преработването на отпадъци от вулканизати с цел получаването на допълнителни количества химични вещества и реактиви. Оползотворяването на тези отпадъци е важно и от екологична и от икономическа гледна точка. Съществуват няколко метода за преработването на протекторните вулканизати и полимерни отпадъци. Един от тях е термичното разграждане, което би могло да се осъществи в присъствие на кис-

лород (окислително разграждане), в инертна среда, без разтворител или рекулционно [1-4].

Термичният крекинг е технология, която успешно се прилага за разграждане на тежки въглеводородни остатъци с цел получаване на по-леки горива и газове, както и за превръщането на твърдите полимерни отпадъци до разнообразни химикали, включващи основният мономер [5].

Докладвано е, че при пиролиза на полистирен се получават бензен, стирен, толуен, нафтаден и фракция C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Процесът се осъществява в реактор при температура от 700-875 °C [6].

Получени са ниско-молекулни въглеводороди при окислително разграждане на поетиленови отпадъци при температура 350 °C и използване на катализатор Ni/Pt Установено е, че получените продукти са със средна молекулна маса около 2500. Изучен е също така процеса на термично разграждане на полиетилен високо налягане при използване на катализатор TiCl<sub>3</sub> или катализаторна система HZSM – 5. Установено е, че при използването на първият катализатор се получава нефтена фракция, съдържаща около 84 % парафини. От друга страна при използването на катализаторната система HZSM – 5, получената нефтена фракция съдържа до 34 % аренови

въгледороди, като 22 % от тях са нафталенови производни [7].

Един от перспективните методи за оползотворяване на износени автомобилни гуми е надробяването им във вид на частици и използването на последните в немодифициран и модифициран вид, или след обработка с агресивни реагенти. От друга страна, при непосредствена обработка на мленки от моделни и отпадъчни протекторни вулканизати с конц. азотна киселина са получени три крайни продукта: полифункционален продукт (ПФП), технически въглерод (сажди) и нискомолекулни дикарбоксилни киселини (НМДК)<sup>5-7</sup>. Установено е, че ПФП може да се използва както като усилваща добавка в смеси с полихлоропрен и като растежна добавка, така и като хранителна среда за микроорганизми [8].

В последните години, получените продукти при рециклирането на протекторните вулканизати се използват като добавки в циментовите смеси, смеси за подови и покривни настилки, както и в дренажни системи [9].

Пиролизата протекторни вулканизати се извършва в среда от недостиг на кислород, във вакуум, във водна атмосфера, в присъствие и отсъствие на катализатор, в реактори с периодично и непрекъснато действие, в псевдокипящ слой, при различни температури. Получават се смеси от олигомерни продукти, които се използват в качеството си на пластификатори. Например, при производството на каучуково – битумни хидроизолационни материали, вместо инден, хумаринови смоли, колофони и антраценови масла, се използват пиролизни пластификатори. Наред с пластификатора, при пиролизата на протекторните вулканизати се получава и въглерод, от който чрез допълнителна обработка се получава активен въглен, притежаващ развита повърхност  $150 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$  и пористост  $0.6 - 1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  и по свойства е равностоеен на дървесния активен въглен. При нагряване на вулканизатора над  $500^\circ\text{C}$  без достъп на кислород, протича пиролиз, при който се отделят около 25% пиролизен газ, 40% течни продукти и 35% кокс. Пиролизният газ се използва като гориво за поддържане на пиролизния процес. Течните продукти са богати на бензен, а коксът поради своята порьозна структура може да се използва като филтър за пречистване на води.

При високотемпературна обработка на отпадъчни вулканизати в тежки минерални масла се получава суспензия от „разтворен“ каучук, въгледороден кондензат, газ и ме-

тал. В зависимост от условията, получената суспензия може да бъде използвана за производство на хидроизолиращи материали в качеството си на суровена за нефтохимическата промишленост като гориво. Съществен недостатък на деструктивното „разтваряне“ на ИПВ в тежки минерални масла е тяхната пожароопасност.

Изследван е процеса на пиролиз под вакуум, както и развитието на търговския пазар на полученото пиролизно масло и кокс. Първоначално процеса е осъществен в лабораторни условия с използване на суровина от автомобилни гумени отпадъци. Построена е пилотна инсталация с капацитет  $100 \text{ kg/h}$ , която се експлоатира повече от 10 години. Сега технологията за оползотворяване на гумени отпадъци е озаглавена *Rugocycling*<sup>TM</sup> и намира индустриално приложение, като промишлената инсталация е с капацитет  $3500 \text{ kg/h}$  [10].

## ЕКСПЕРИМЕНТ

За постигане на целта на настоящото изследване беше използвано пиролизно масло, получено от протекторни вулканизати – мленки с диаметър на частиците  $0.4-0.5 \text{ mm}$ . Процесът на разграждане на суровината се осъществи чрез метода на термичен крекинг, който се проведе в лабораторни условия при: температура –  $400-450^\circ\text{C}$  и налягане близко до атмосферното, и време на контакт – 4 h. Температурата на процеса беше съобразена със състава на суровината и подбрана на база литературни данни и промишлено приложение на процеса [7]. Времето на контакт беше установено по експериментален път.

Физикохимичните свойства на пиролизното масло, получено по експериментален път в лабораторни условия и използвано от нас като базов компонент са представени в таблица 1.

В таблица 2 са представени изследваните физикохимични показатели на използваната, като основа нефтена фракция.

**Таблица 1.** Физикохимична характеристика на пиролизно масло

Показатели	Използван метод	Резултати от изпитването
Кинематичен вискозитет при $80^\circ\text{C}$ , $\text{mm}^2/\text{s}$	БДС EN ISO3104 + AC	4.32

Пламна температура в отворен тигел, °C	БДС EN ISO 2592	210
Температура на замръзване, °C	БДС 1751	+2
Сяра, %	БДС 8428	0.29
Вода и утайки, %	ASTM D 95	0.10
Коксов остатък, %	БДС ISO 6615	0.32
Съдържание на пепел, %	БДС EN ISO 6245	0.21
Специфична топлина на изгаряне, kJ/kg	Ст. на СИВ 3965	39.18
Плътност, g/cm <sup>3</sup>	БДС EN ISO 3675	0.8858

**Таблица 2.** Физикохимична характеристика на нефтена фракция, използвана за основа

Показатели	Използван метод	Резултати от изпитването
Кинематичен вискозитет при 80 °C, mm <sup>2</sup> /s	БДС EN ISO 3104 + AC	59.22
Пламна температура в отворен тигел, °C	БДС EN ISO 2592	115
Температура на замръзване, °C	БДС 1751	+25
Сяра, %	БДС 8428	
Вода и утайки, %	ASTM D 95	0.10
Коксов остатък, %	БДС ISO 6615	0.25
Съдържание на пепел, %	БДС EN ISO 6245	0.14
Специфична топлина на изгаряне, kJ/kg	Ст. на СИВ 3965	43.18
Плътност, g/cm <sup>3</sup>	БДС EN ISO 3675	0.9425

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

На база литературни данни и изследвания ние коумпаундирахме нефтената фракция с горепосоченото масло в три съотношения и изследвахме новополучения продукт.

Бяха съставени смеси от тъмна нефтена фракция и пиролизно масло в три съотношения: 1:1; 1:2 и 1:3, означени като смеси А; В и С. След коумпаундиране трите смеси бяха

изследвани по основни физикохимични показатели, характерни за котелно гориво по Български Държавен Стандарт.

Първоначално трите смеси бяха изследвани за физична и химична стабилност, основана се в изследване на складовата стабилност и съвместимост на двата компонента. Трябва да се отбележи, че и при трите коумпаундирани продукта не се наблюдаваше разслояване, утаяване или дестабилизиране на получените продукти, т.е двата компонента се съвместяват напълно.

В таблица 3, 4 и 5 са представени физикохимичните характеристики на получените смеси.

**Таблица 3.** Физикохимична характеристика на смес А

Показатели	Използван метод	Резултати от изпитването
Кинематичен вискозитет при 80 °C, mm <sup>2</sup> /s	БДС EN ISO 3104 + AC	42.12
Пламна температура в отворен тигел, °C	БДС EN ISO 2592	175
Температура на замръзване, °C	БДС 1751	+23
Сяра, %		0.65
Вода и утайки, %	ASTM D 95	0.10
Коксов остатък, %	БДС ISO 6615	0.21
Съдържание на пепел, %	БДС EN ISO 6245	0.13
Специфична топлина на изгаряне, kJ/kg	Ст. на СИВ 3965	42.25
Плътност, g/cm <sup>3</sup>	БДС EN ISO 3675	0.9417

**Таблица 4.** Физикохимична характеристика на смес В

Показатели	Използван метод	Резултати от изпитването
Кинематичен вискозитет при 80 °C, mm <sup>2</sup> /s	БДС EN ISO3104 + AC	42.04
Пламна температура в отворен тигел, °C	БДС EN ISO 2592	156



Температура на замръзване, °C	БДС 1751	+ 21
Сяра, %	БДС 8428	0.52
Вода и утайки, %	ASTM D 95	0.10
Коксов остатък, %	БДС ISO 6615	0.33
Съдържание на пепел, %	БДС EN ISO 6245	0.14
Специфична топлина на изгаряне, kJ/kg	Ст. на СИВ 3965	42.18
Плътност, g/cm <sup>3</sup>	БДС EN ISO 3675	0.9321

**Таблица 5.** Физикохимична характеристика на смес С

Показатели	Използван метод	Резултати от изпитването
Кинематичен вискозитет при 80 °C (съответстваш °E), mm <sup>2</sup> /s	БДС EN ISO3104 +AC	41.80
Пламна температура в отворен тигел, °C	БДС EN ISO 2592	154
Температура на замръзване, °C	БДС 1751	+ 23
Сяра, %	БДС 8428	0.29
Вода и утайки, %	ASTM D 95	0.10
Коксов остатък, %	БДС ISO 6615	0.28
Съдържание на пепел, %	БДС EN ISO 6245	0.11
Специфична топлина на изгаряне, kJ/kg	Ст. на СИВ 3965	42.05
Плътност, g/cm <sup>3</sup>	БДС EN ISO 3675	0.9258

Както се вижда от представените данни и трите смеси показват добри физикохимични свойства, отговарящи на Българския Държавен Стандарт, което предполага една напълно реалистична възможност за добавяне на иначе трудно приложимото пиролизно масло към тъмните нефтопродукти, като по този начин се постига, освен екологичен ефект, а и чисто икономически.

На база получените резултати, може да се обобщи, че прибавянето на пиролизното масло към нефтени продукти би могло да се получат допълнителни количества горива, като при това се очертава една тенденция и възможност за утилизирани на протекторните вулканизати от една страна и от друга възможност за оползотворяване на тежките нефтени остатъци.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vasile C., O. Petru, B. Mihau, *Petrochemical processes*, **2**, (1999), p. 107.
2. Sakata Y., K. Murata at all., *Chemistry Letters*, **1**, (1996), p. 245.
3. Onu P., C. Vasile, *J. of Appl. Anall. Pyrolysis*, **49**, (1999), p. 145.
4. US Pat. 4 175 114 (1997).
5. Romania Pat. 78462 (1981).
6. Murata K., Y. Sakata, *Polym. Deg. Stab.*, **56**, (1997), p. 49.
7. Souza A., I. Santos at all., *Journal of Thermal Analis and Calorimetry*, **85**, **2**, (2006), p. 391.
8. Цайкова С., С. Стоева и други, *Oxid. Commun.*, **28**, **2**, (2005), стр. 341.
9. S. Ali, A. A. Garforth, D. H. Harris, D. J. Rawlence, and Y. Uemichi, *Catal. Today*, **75**, (2002), p. 247.
10. Димов М., П. Петков, Й. Ташева, ЕМФ 2010 - XV Научна конференция с международно участие, *Сборник доклади*, **1**, (2010), стр. 119.

## ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА ОТПАДЪЧНИ ПРОТЕКТОРНИ ВУЛКАНИЗАТИ ЧРЕЗ ТЕРМИЧЕН КРЕКИНГ

Йорданка Ташева, Петко Петков, Милен Димов

## UTILIZATION OF WASTE PROTECT VULCANIZATES BY THERMAL CRACKING

Yordanka Tasheva, Petko Petkov, Milen Dimov  
E-mail: jtasheva\_2006@abv.bg

### ABSTRACT

*The thermal cracking of waste protect vulcanizates was investigated with a view to comparing the process with other processes, which are used to obtain an additional quantity of motor fuels from one hand and from another to utilize the wastes from different protect vulcanizates. The results indicate that the used process is available to produce additional quantity of fractions, which may be used as additives in some oil fuels.*

**Key words:** thermal cracking, vulcanizates, fuel.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Разгледани са основни закономерности на термичен солволиз на мленки в органични разтворители и варианти на тяхното приложение за утилизация на вулканизати. Показани са преимуществата на технологията на преработка на мленките с използването в качеството на разтворител тежки нефтени фракции.

Разработена е безотходна технология за утилизация на мленкичрез прилагането на процеса термична солволиза в присъствие на тежки нефтени фракции за получаването на битумен остатък. Изяснени са основните закономерности на модификация на битумни продукти чрез термична солволиза на мленки. Съчетаването на процесите на термичен солволиз и термично окисление позволява да се контролират физико-химичните свойства на получения битум. Получените модифицирани битуми притежават отлично сцепление с мрамор и гранит и могат да се използват самостоятелно в пътното строителство или в качеството си на добавки към стандартни битуми за подобряване на адхезните им свойства [1].

При утилизация на шини и гумени отпадъци чрез термична деструкция, основният продукт е суспензия от разтворена (деструктирана) гума нямаща аналог до сега. Прове-

дени са успешни изпитания по прилагането на този продукт в качеството си на модификатор за асфалтна смес, високотемпературна смазка и антикорозиатор.

Предлаганият метод за преработка на гумени отпадъци и използваният метод за приложението му в бита не само позволява получаването на съществени приходи, но и позволява ефективното използване на вторичните суровини и решава сериозен екологичен проблем [2].

Много автори работят върху оползотворяването на износените протекторни вулканизати, използвайки различни методи. Един от тези методи е пиролизата. На пиролиз се подлагат цели гуми до мленки от тях. Пиролизата се извършва в среда от недостиг на кислород, във вакуум, във водна атмосфера, в присъствие и отсъствие на катализатор, в реактори с периодично и непрекъснато действие, в псевдокипящ слой, при различни температури. Получават се смеси от олигомерни продукти, които се използват в качеството си на пластификатори. Например, при производството на каучуково – битумни хидроизолационни материали, вместо инден, хумаринови смоли, колофони и антраценови масла, се използват пиролизни пластификатори. Наред с пластификатора, при пиролизата на протекторните вулканизати се получава и въглерод, от който чрез допълнителна обработка се получава

активен въглен, притежаващ развита повърхност  $150 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$  и пористост  $0.6 - 1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  и по свойства е равностоеен на дървесния активен въглен. При нагряване на вулканизатора над  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  без достъп на кислород, протича пиролиз, при който се отделят около 25% пиролизен газ, 40% течни продукти и 35% кокс. Пиролизният газ се използва като гориво за поддържане на пиролизния процес. Течните продукти са богати на бензен, а коксът поради своята порьозна структура може да се използва като филтър за пречистване на води [3-6].

### ЕКСПЕРИМЕНТ

За изследване възможността за оползотворяване на отпадни протекторни вулканизати бяха използвани финно смлени мленки с едрината на частиците  $- 0,5-0,4$ . Използваната от нас суровина, както и получените продукти бяха изследвани чрез метода на инфрачервена спектроскопия.

**Таблица 1.** Ивици на поглъщане на използваната от нас изходна суровина

Честота, ( $\gamma, \text{cm}^{-1}$ )	Вид колебание
3070	$\gamma_{\text{ac}} \text{CH}_b = \text{CH}_2$
3020-3006	$\gamma \text{CH}_b = \text{CH}_2$
2050-2915	$\gamma_{\text{ac}} \text{CH}_2$
2850	$\gamma_c \text{CH}_2$
1665	$\gamma_c=(1,4\text{-цис})$
1645	$\gamma_c=C(1,2)$
1460	$\delta \text{CH}_2$
1400	$\delta \text{CH}(1,2)$
1300	$\delta \text{V-CH}_2$
1275	$\gamma\text{-C-C-}$
1245	$\gamma\text{-UC-CH}_2$
990	$\delta_{\text{пл.}}\text{CH}(1,2)$
965	$\delta_{\text{пл.}}\text{CH}(1,4\text{-транс})$
910	$\delta \text{CH}(1,2)$
730	$\delta \text{CH}(1,4\text{-цис})$

Процесът на термичен крекинг се проведе в лабораторни условия при: температура  $- 400-450 \text{ }^\circ\text{C}$  и налягане близко до атмосферното, и различно време на контакт, с цел установяване на оптималното време на контакт за получаване на оптимален добив от допълнителни количества течни нефтопродукти. Температурата на процеса беше съобразена със състава на суровината и подбрана на база литературни данни и промишлено приложение на процеса [7].

### РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В таблица 2 е представена физико-химичната характеристика на полученото пиролизно масло - продукт на деструкцията на суровината чрез термичен крекинг при условия описани по-горе.

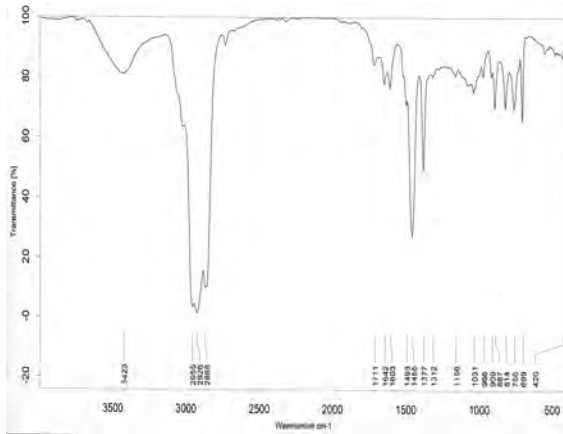
**Таблица 2.** Физикохимична характеристика на полученото пиролизно масло

Показател	Използван метод	Резултат
Кинематичен вискозитет при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{mm}^2/\text{s}$	БДС EN ISO 3104 +AC	4.32
Пламна температура в отворен тигел, $^\circ\text{C}$	БДС EN ISO 2592	210
Температура на замръзване, $^\circ\text{C}$	БДС 1751	+2
Сяра, %	БДС 8428	0.29
Вода и утайки, %	ASTM D 95	0.10
Плътност ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), $\text{g/cm}^3$	БДС EN ISO 3675	0.8858
Коксов остатък, %	БДС ISO 6615	0.52
Мех. примеси, %	Ст. на СИВ 2876	отсъствие
Специфична топлина на изгаряне, $\text{kJ/kg}$	Ст. на 3965	39.74
Пепел, % (m/m)	БДС ISO 6425	0.23

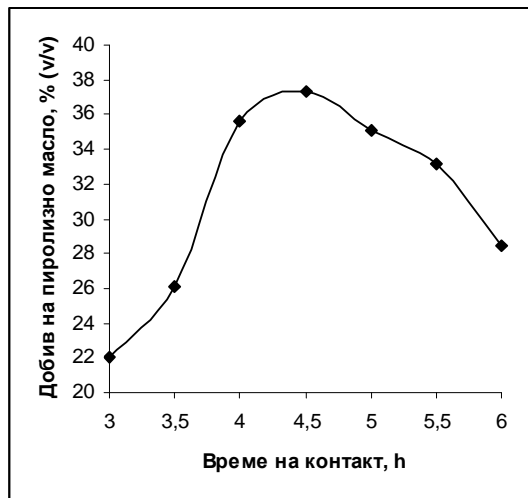
Резултатите представени в таблица 2, показват, че продукта, получен от деструктивното обработване на суровината отговаря, в по-голяма част от изследваните показатели на фракция, получена при термичен крекинг на нефт. Изследваните показатели доказват, че при термичната деструкция на използваната от нас суровина е възможно да се получи, не само допълнително количество пиролизно масло, което би могло да служи като добавка или компонент към различни видове нефтени горива, а от друга страна чрез оползотворяването на протекторните вулканизати се предполага, че би се намалило замърсяването на околната среда от тези устойчиви на влага, слънчева светлина и други фактори продукти.

Полученото пиролизно масло е изследвано по метода на инфрачервената спектроскопия.

На фиг. 1 е представен получения спектър от направения анализ.

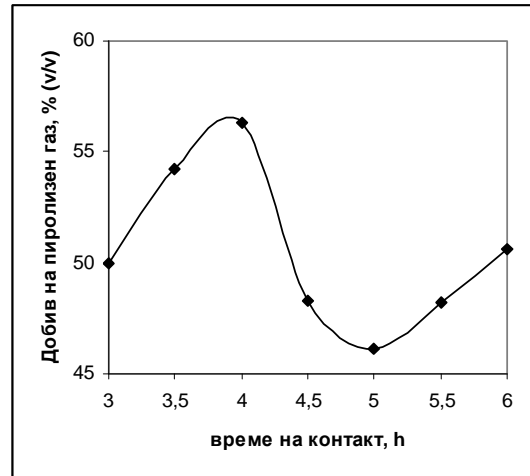


На фиг. 2 са представени данни за получените обемни проценти от продуктите след термичното обработване на суровината в зависимост от времето на контакт.



**Фиг. 2** Добив на пиролизно масло в зависимост от продължителността на процеса на ТК

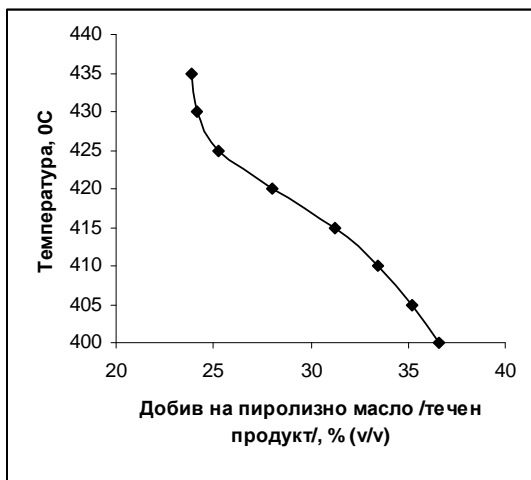
На фиг. 3 е представена зависимостта на добива на пиролизно масло от продължителността на процеса на деструкция на суровината.



**Фиг. 3** Добив на пиролизен газ от времето на контакт

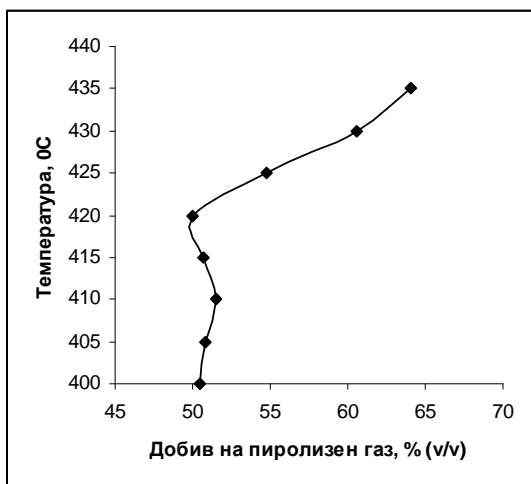
От резултатите показани на фиг. 2 може да се заключи, че при провеждане на процеса на деструкция на използваната от нас суровина, добива на пиролизно масло в зависимост от времето на контакт преминава през максимум, като оптималното време на контакт с цел получаване на най-голямо количество пиролизно масло, както се вижда от фигурата е между четвъртият и петият час /max. 4.5 h/. От получените данни представени на фиг. 3 се вижда, че добива на пиролизен газ, получен от термичната деструкция на протекторните вулканизати в зависимост от времето на контакт първоначално нараства, като минава през установен максимум около четвъртият час, след което рязко намалява и минава през минимум установен, като времетраене - петият час на провеждане на процеса, след което отново започва да нараства. Като обобщение от получените експериментални резултати отразени на двете фигури може да се заключи, че при провеждане на процеса на термична деструкция на използваната от нас суровина с цел оползотворяване им, се получава между 36-38.0 % (v/v) пиролизно масло при време на контакт – 4-4.5 h, което би могло да се използва като добавка или компонент на някои нефтени фракции или за коумпандиране на последните. Съществува голяма вероятност получаваният пиролизен газ да бъде използван, като гориво за нагриване на суровината.

На фиг. 4 е представена зависимостта на добива на пиролизно масло от температурата.



**Фиг. 4.** Добив на пиролизно масло в зависимост от температурата

На фиг. 5 е представена зависимостта на добива на пиролизен газ от температурата.



**Фиг. 5.** Добив на пиролизен газ в зависимост от температурата

От представените по-горе резултати се вижда, че при проведения деструктивен процес се получава, освен пиролизен газ, пи-

ролизно масло, но и незначително количество кокс. Въз основа на литературни данни, експериментални резултати и не на последно място промишлено приложение на процеса на термична деструкция, се установи, че необходимата температура за провеждане не на процеса при използване на суровина от протекторни вулканизти с едрина на частиците 0.5-0.4 mm, трябва да бъде с около 35-45 °C по-ниска, отколкото при процеса на термичен крекинг с използване на тежки нефтени остатъци като суровини.

Въз основа на получените експериментални данни и резултати се установи, че предлаганият метод за преработване на протекторните вулканизати позволява не само получаването на допълнителни количество фракция, която може да намери приложение, като нов енергиен източник, но и позволява ефективното използване на вторичните суровини и решава сериозен екологичен проблем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Onu P., C. Vasile at all., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **49**, 1, (1999), p. 225.
2. Karaduman A., E. Simsek at all., *Polymer-Plast. Technology*, **41**, 4, (2002), p.123.
3. S. Ali, A. A. Garforth, D. H. Harris, D. J. Rawlence, and Y. Uemichi, *Catal. Today*, **75**, (2002), p. 247.
4. Димов М., П.Петков, Й. Ташева, ЕМФ 2010 - XV Научна конференция с международно участие, *Сборник доклади*, **1**, (2010), стр. 119.
5. R. Songip, T. Masuda, H. Kuwahara, and K. Hashimoto, *Energy Fuels*, **8**, 1, (1994), p.136.
6. Цайкова С., С.Стоева и други, *Oxid. Commun.*, **28**, 2, (2005), стр. 341.

## ИЗПОЛЗВАНЕ НА ИНФОРМАЦИОННА СИСТЕМА ЗА РАБОТВАНЕ НА ТЕХНИЧЕСКА ДОКУМЕНТАЦИЯ

Димитър Русев, Йовка Николова

### USING AN INFORMATION SYSTEM TO DESIGN TECHNICAL DOCUMENTATION

Dimitar Rusev, Yovka Nikolova  
E-mail: dr\_rusev@mail.bg

#### ABSTRACT

*All technical subjects require knowledge of designing technical documentation. Therefore, it is necessary to consider implementing BDS ISO and BDS EN ISO standards in the learning process. Information on the newly introduced standards must be obtained in due time and they have to be implemented in preparing term papers, projects, etc. The future engineering and technical specialists must learn how to apply the standards to practice properly. Therefore, the issue of obtaining prompt and accurate information about the new standards is particularly topical both within industry and the course of training.*

*The present paper deals with the use of the developed automated information system. It has been integrated into the Internet environment of Prof. Dr Assen Zlatarov University, Burgas. The system provides quick, accurate and up-to-date information necessary to design technical documentation.*

**Key words:** *technical documentation, automated information system, distant learning*

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Във всички дисциплини, които формират знания и умения за разработване на техническа документация, е необходимо едновременно да се обърне внимание на внедряването на стандартите БДС ISO и БДС EN ISO в учебния процес. Своевременно да се получава информация за нововъведените стандарти и те веднага да се прилагат при изпълнение на чертежи, курсови задачи, проекти и др. За целта трябва да се състави и поддържа възможно най-голям комплект от стандарти, указания, каталози, образци за оформяне на чертежите, пояснителни записки и други нагледни пособия, отговарящи на профила на висшето техническо образование или колежа. Чрез тях преподаватели и студенти да могат да получат необходимата им информация, да следят измененията на стандартите и да се запознават с нововъведенията.

Бъдещите инженерно-технически кадри трябва да се научат правилно да прилагат стандартите в практиката, т.е., да имат стандартизационен подход при решаване на проблемите. Ето защо, особено актуален е въпросът за бързото и точно информизиране относно

новите стандарти не само в промишлеността, но и при обучението.

Отличителна особеност в съвременния етап на развитие на висшите учебни заведения и работата на научните работници се явява необходимостта от актуална и точна информация в съответната област на обучение и изследване. Това налага сближаване на традиционните форми за получаването ѝ, с широко разпространената в последно време дистанционна информационна система. Използването на съвременни средства за дистанционно получаване на информация, до голяма степен повишава качеството и актуалността на техническата документация и интензифицира инженерния труд.

В настоящата работа се предлага информация за разработената автоматизирана система интегрирана в интернет средата на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“. Системата предлага бърза, точна и актуална информация за състоянието и измененията на изискванията за оформяне на техническа документация.

Информацията се помещава в създадената специализирана Web-страница, като се получава, систематизира, обработва и актуализира

периодично на базата на ежемесечните официални бюлетини на Български институт по стандартизация (БИС) и новоиздадени учебни помагала. По този начин на студентите, дипломантите, преподавателите, специалистите и научните работници в Университета ще се предоставят анализи, коментари и разяснения, необходими за изработване на техническа документация и информация за настъпилите най-съществени промени.

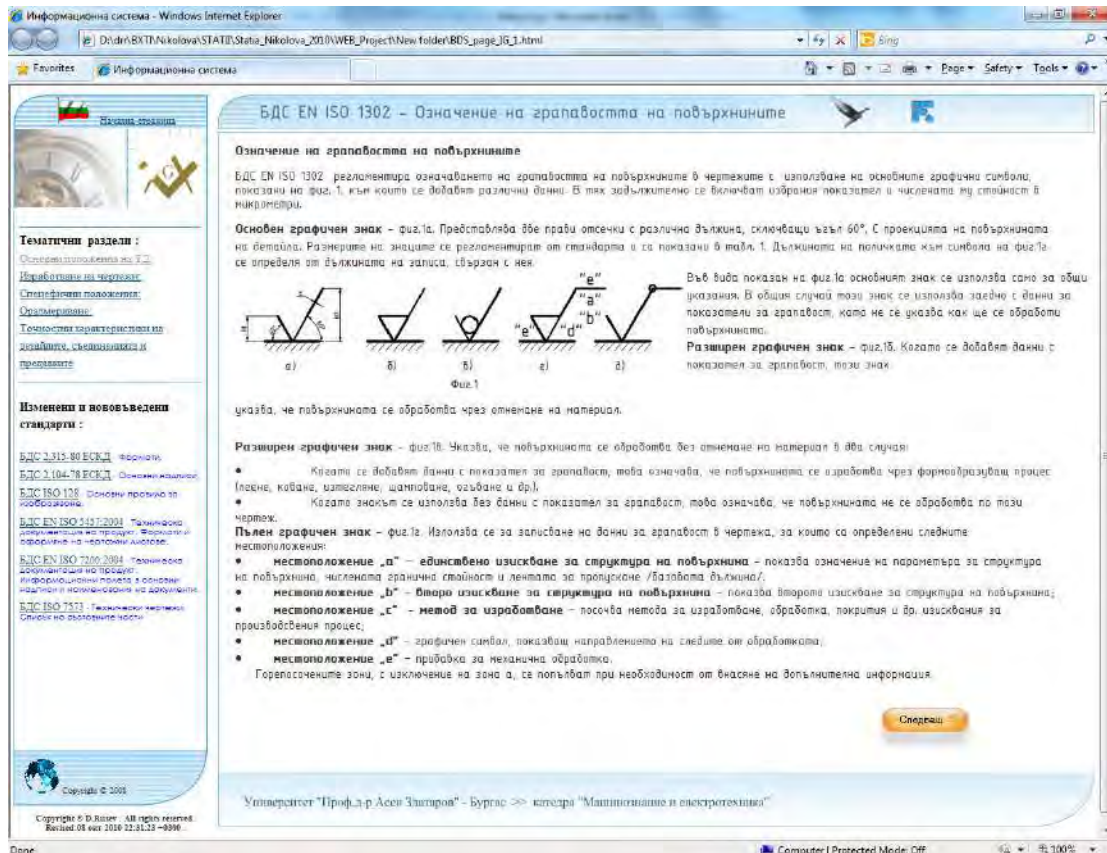
## ИЗЛОЖЕНИЕ

Създадената автоматизирана информационна системата е съобразена с основните направления на инженерното обучение в университета и е предназначена не само за студенти, дипломантите и университетските преподаватели, а и за нуждите на широката аудитория от хора, проявяващи интерес към техническите науки. В нея са залегнали голе-

мите възможности на системата за дистанционно обучение.

Обучението по повечето технически дисциплини се сблъсква с един основен проблем. Той произтича от факта, че обемът на полезните знания и умения за разработване на техническа документация, непрекъснато и бързо расте, докато времето за подготовка на студентите намалява. Учебните пособия и материалната база за съжаление бързо остаряват, а за нови са необходими повече средства, които най-често липсват.

Намаленият хорариум по отделните дисциплини във връзка с въвеждането на бакалавърските програми, налага значителна интензивност на преподаване и усвояване на учебния материал. Тук на помощ може да дойде компютърната техника и съвременните информационни технологии. Чрез тях може да се извършат редица рутинни операции в процеса на обучение, с което да се пести време. До голяма степен с използване на



Фиг. 1. Оформление на специализиран раздел

мултимедийни средства може да се компенсира липсата на учебни помагала, справочници, макети, средства за визуализация и др.

Изхождайки от тези предпоставки, е разработена основната структура на системата и оформянето на отделните раздели. На фиг.1 е представено оформлението на специализиран модул за означаване на граавостта на повърхнините в чертежите.

В състава на учебно-методическия комплекс на автоматизираната информационна система, досега са включени следните тематични раздели:

- Техническо документирание;
- Основи на конструирането;
- Компютърно изпълнение на чертежи;
- Машиностроене.

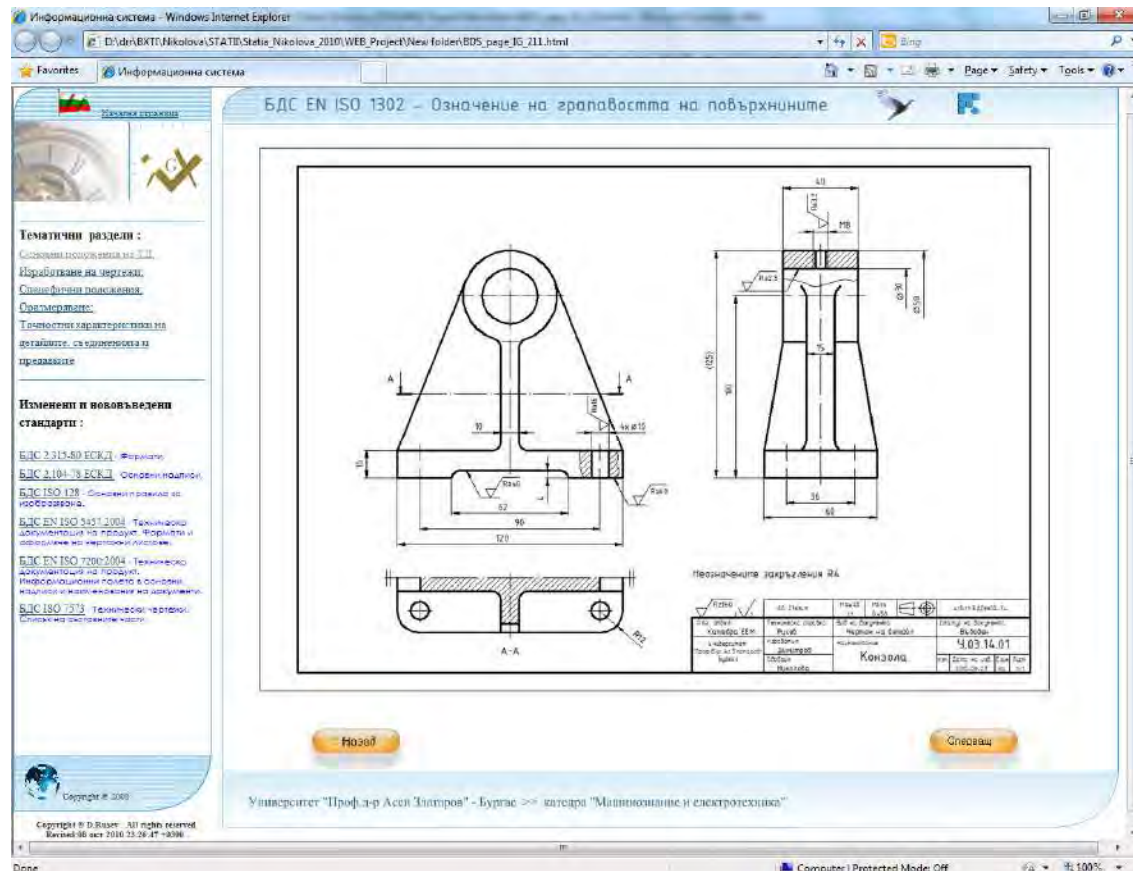
Избирането на всеки един от основните раздели в началната страница, прехвърля потребителя към модули по съответното направление (фиг.2). Там в лявата част на страницата, са изнесени най-важните тематични

направления, групирани в специализирани модули, както и списък на отменените и нововъведени стандарти по съответното тематично направление.

Към всеки специализиран модул са включени още:

- Таблицы и справочни данни;
- Коментари и разяснения, свързани с настъпилите промени в стандартите, необходими за разработване на техническа документация.

Създадената автоматизирана информационна системата е вече реалност и тя е интегрирана в интернет средата на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“. Системата се ползва най-вече от задочните студенти, при тяхната подготовка за изпити и разработване на курсови задачи, проекти и дипломни работи. Представената информация е изключително полезна и за инженери и специалисти работещи в областта на машиностроенето и индустрията. Системата



**Фиг. 2.** Модул от специализираното направление за практическо представяне на изискванията по стандарт БДС EN ISO 1302.



дава в обобщен вид най-важните изисквания от нововведените стандарти.

Разработването на информационната система за получаване на актуална информация за изработване на техническа документация е финансирано като научноизследователски проект към НИС на Университет „Проф. д-р Асен Златаров”.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено е едно решение за получаване от работещите и обучаващи се в университета на бърза, точна и актуална информация за състоянието и измененията на изискванията за оформяне на техническа документация.

За целта са въведени съвременни средства за дистанционно предаване на информация по тази тема. Този подход дава редица предимства и допълва традиционния метод на библиотечната дейност, като ползвателят получава възможност да работи с тази информация в удобно за него време и място, при използване на съвременните комуникационни технологии.

Предложен е разработен компютърен софтуер за обработване, систематизиране, архивиране и ефективно представяне на събраната информация. По този начин се елиминира субективния фактор, икономисват се хартиени носители и се съкращава технологично време за работа с желаната информация.

На бъдещ етап от развитието на разработката се предвижда, с използване на изградената вече информационна и материална база, да се разработят нови модули за представяне на по-обширна информация, свързана с изработването на техническа документация в области, тематично свързани със специалности-

те, по които се обучават студентите в нашия университет.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сандалски Бр. П., П. В. Горанов, Г. Д. Динев, И. Н. Ценколовска. 2007. Основи на конструирането и САД. С., СОФТТРЕЙД.
2. Лепаров М., М. Вичева, М. Георгиев. Техническо документиране, С., СОФТТРЕЙД. 2005.
3. Николова, Й. и Д. Русев, В. Ананиев. Някои аспекти на междупредметните връзки осигуряващи знания и умения за разработване на конструкторска документация. Научно-технически семинар “Машиностроене и уредостроене”, Пловдив, 05.2004, Сборник с доклади, 142–145.
4. Николова, Й. Д. и Д. Р. Русев. Някои възможности за повишаване на интереса и мотивацията в обучението по Инженерна графика. *Сборник с доклади на Юбилейна научна конференция с международно участие*, ВВМУ, Варна, 11–12 май, 2006, 2: 77–83.
5. Русев, Д. Р. и Й. Д. Николова. Модул за дистанционно обучение по инженерна графика, Научно-технически семинар “Машиностроене и уредостроене”, Пловдив, 05.2004, Сборник с доклади, 292–298.
6. Николова, Й. Д. и Д. Р. Русев, Р. Н. Матева. За актуализацията при съставяне на техническа документация в съответствие с измененията в БДС, *Сборник с доклади на научна конференция с международно участие*, ВВМУ, Варна, май, 2008, 1: 7–14.
7. Русев, Д. Р. и Й. Д. Николова. 2009. Автоматизирана система за получаване на актуална информация за изработване на техническа документация, „Българско списание за инженерно проектиране”, 2: 107–110.

## МЕТОДИКА ЗА ОБЕЗПЕЧАВАНЕ НА КОМПЮТЪРНО УЧЕБНО МЯСТО ПО ДИСЦИПЛИНАТА „ОСНОВИ НА АВТОМОБИЛНАТА ТЕХНИКА”

Магдалена Дюлгерова, Васил Василев  
Емил Богословов, Румяна Матева

## METHODS FOR EDUCATION IN AUTOMOTIVE TECHNICS USING PERSONAL COMPUTERS

Magdalena Dyulgerova, Vasil Vasilev  
Emil Bogoslovov, Romyana Mateva  
E-mail: mdyulgerova@abv.bg

### ABSTRACT

*One way to improve the quality of teaching is to use informational technology. It is a fact that there are contrasts between the motivation of the students and the technical capabilities of the personal computers. A possible solution of this problem can be the usage of learners who use computers themselves. A research regarding the education in Automobile technics with the use of informational technology in the learning process was made.*

**Key words:** *education, computer methods, automobile technics*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Динамичното развитие на съвременното общество обуславя проблема за внедряването и широкото използване в учебния процес на новите високоефективни информационни технологии и на огромните възможности на персоналните компютри. В последните години се наблюдава значително нарастване на разработките в областта на компютъризираното обучение. Това до голяма степен се дължи на рязкото увеличаване на студентите, използващи персонални компютри, непрекъснатото оборудване на университетите с компютърна техника, нарасналите възможности за включване към световната мрежа ИНТЕРНЕТ. Новосъздадените програмни средства дават възможност за бързо и ефективно разработване на обучаващи програми, електронни учебници, интерактивни средства за проверка на знанията, виртуални лаборатории и др. Една от основните задачи на съвременното образование е използването на тези инструменти ефективно в обучението по инженерните дисциплини. Крайната цел е създаването на конкурентноспособни специалисти.

Компютъризираното обучение се прилага в световен мащаб, както в традиционната, така и в дистанционната форма на обучение. В настоящия момент разработената нормативна база дава възможност за разгръщането на електронното образование и в България. В редица университети е започнало разработването на сайтове и курсове за електронно обучение, като са обхванати в мрежа – Виртуален университет. Въпреки яснотата на целите на електронното обучение, осъществяването им е свързано с огромен обем работа. Дейностите по реализацията до голяма степен зависят от спецификата на конкретната дисциплина и от заложеното в учебния план на специалността.

В тази връзка се предлага методика за модернизация на учебния процес и за подобряване на контрола при обучението на студентите по дисциплината “Основи на автомобилната техника” (ОАТ).

Като основна задача на поставената цел е разработването на електронен сайт, който да предлага информация по основни теми от дисциплината, както и да осъществява връзка между преподавателите и студентите.

## ПОСТАНОВКА НА ЗАДАЧАТА

Учебната дисциплина “Основи на автомобилната техника” е заложена в учебния план на специалният „Транспортна техника и технологии” в Университет “Проф. д-р Ас. Златаров” – Бургас. Съгласно този план тя се изучава в първи курс и обхваща основни теми, които въвеждат обучаемите в специалността.

Дисциплината „Основи на автомобилната техника” има за цел да запознае студентите с конструкцията на автомобилната техника. Изяснява предназначението, принципа на работа на отделните системи и разглежда взаимната връзка между тях.

Цел на дисциплината е да изгради фундамента на приложната теория в практиката на инженерите, които се подготвят както за проектиране, така и за производство и експлоатация на различните видове автомобилна техника.

При овладяването на дисциплината студентите трябва да се справят с усвояване на множество непознати за тях инженерни термини. В тази въвеждаща в света на автомобилната техника дисциплина у обучаващите трябва да се създават умения за извършване на конкретни изчисления и осмисляне на получените резултати. Трябва да се формират навики за ползване на справочен материал, избор на конструктивни схеми. Студентите се насочват да работят по решаване на инженерни задачи в екип.

Установено е, че студентите одобряват използването на новите информационни технологии в учебния процес.

Каго се има предвид гореизложеното е разработена методика за обучение по дисциплина “Основи на автомобилната техника”, като се използват информационните технологии. Методиката се базира на разработване на програмен модул, който може да бъде ползван както в ИНТЕРНЕТ, така и на работно място в компютърна зала.

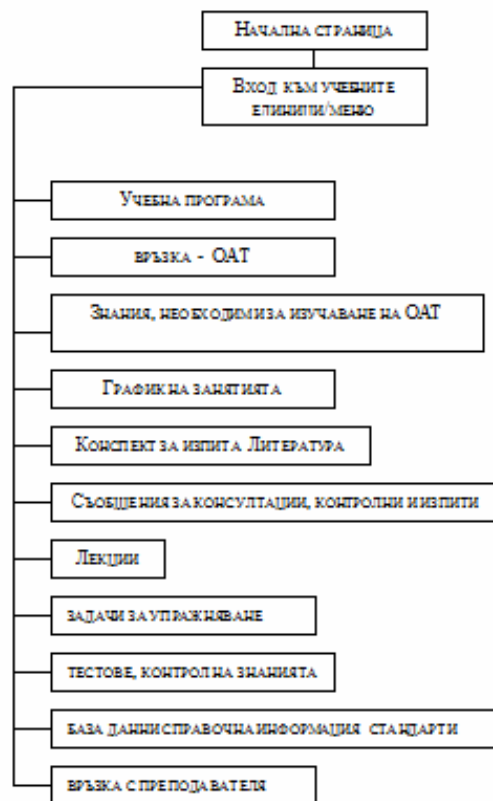
Очакваните резултати от обучението са получените теоретични и практически знания да бъдат от помощ на студентите при усвояване на дисциплината, както и за пълноценно провеждане на учебната практика, която изпреварва изучаването на специалните дисциплини.

Целта при този подход за обучение е да се интензифицира и повиши качеството на учебния процес. Прилагането на информаци-

онните технологии има редица предимства, като допълва традиционния метод на обучение. Методиката използва предимствата на дистанционното обучение и студентите получават възможност за достъп към учебните материали в удобно за тях време и място при използване на специализирани технологии и средства.

## ЕЛЕМЕНТИ НА ПРОГРАМНИЯ МОДУЛ

При създаването на програмния учебен модул изходен е фактът, че учебният процес има три базови фази – получаване на нови знания, затвърждаване на знанията, контрол на знанията.



**Фиг. 1.** Структура на програмния модул за обучение по „Основи на автомобилната техника”

В [2] са дадени следните учебни единици, които отговарят на изискванията на Генералната дирекция по образование и култура към Европейската Комисия за уеб-базирани курсове: Анотация на дисциплината; Учебна

програма; Литература; Лекции; Тестове; Упражнения; Задачи; Ръководство; График на занятията; Конспект за изпита; Съобщения за консултации, контролни и изпити; Информация за преподавателския екип. Тези компоненти са логично свързани и са елементи на програмния модул.

Изброеният списък обаче не включва една важна единица, която според нас е един от определящите фактори за овладяването на знанията. Това е проверката и установяването на нивото на знанията по дисциплините, необходими за започването на курса по “Основни на автомобилната техника”.

При разработването на методиката е обърнато внимание на мястото на дисциплината в техниката и науката, както и на връзката ѝ с другите дисциплини, които се изучават в съответната специалност. В тази връзка е включена учебна единица, която трябва да даде представа за връзката на теоретичните знания и бъдещата практика.

Дисциплината “Основни на автомобилната техника” е инженерна дисциплина, в която студентите трябва да овладеят уменията за работа с голям по обем справочен материал. При традиционното преподаване се отбелязва наличието на такъв материал, но заложеният хорариум не позволява да се отдели по-голямо внимание. Ето защо създаването на справочен фонд, до който да имат достъп студентите, е една от задачите при разработването на методиката.

На базата на гореизложеното е разработена следната структура на Програмния модул, която е показана на фигура 1.

## СТРУКТУРА НА САЙТА

Разработената методика е база за разработването на интернет-сайт по дисциплината.

Сайтът има йерархични нива с начална страница, входна страница за всеки отделен модул и вътрешни страници. Всички връзки между страниците от различните нива, както и цялостната функционалност на сайта трябва да се обмислят предварително и да се зложат при дизайна. Важно е да се изясни неговата структура и архитектура и да се създаде формат за всяко отделно ниво. В някои от случаите са подбрани различни цветови решения за различните поднива. Интуитивно най-разбираемата за потребителите е пирамидалната структура, при която има едно входно централно ниво, което води към няколко поднива,

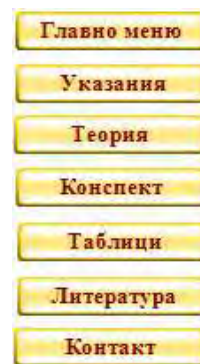
препращащи потребителя още “по-дълбоко” в сайта. Създадена е логична и лесна за разбиране йерархична структура, по която посетителя се движи с лекота от външните нива съдържащи по-обобщена информация към вътрешните където са конкретните данни и обратно. Същевременно, за да се спести ненужно движение по сайта, се създават и преки връзки между нивата, както и задължително на всички страници се поставят връзки към така наречените допълнителни страници.

Най-добри резултати се получават, когато се подготви блок схема, на която страниците се изобразяват като кутийки, а линковете се показват с линии, които ги съединяват. Между страниците в сайта съществуват множество връзки, не винаги подчинени на йерархичен принцип.

Основните елементи на всеки сайт са:

- Начална страница.
- Главни вътрешни нива.
- Вътрешни страници /поднива/  
Допълнителни елементи:
- Карта на сайта.
- Форма за контакт.
- Страница с ограничен достъп.

Планирането на структурата на сайта завършва с изготвянето на блок схема с различни нива, допълнителни страници и връзки между тях.



Фиг. 2. Главни нива на сайта.

Началната страница дава основна информация за дисциплината и линкове към основните главни вътрешни нива (фиг. 2).

Теоретичната част обхваща няколко основни теми от конспекта, като лекционният материал е съпроводен със схеми, чертежи и снимки - Принцип на действие на двутактов бензинов и дизелов двигатели; Области на приложение; Компановка на транспортната

техника; Компановка на ДВГ; Корпусни части на ДВГ.

Справочният материал предлага информация от каталози на водещи фирми в областта на автомобилостроенето и автомобилната техника (фиг. 3), както и линкове към сайтове, даващи полезна информация в тези области.

1	EDC15-C2 на фирмата BOSCH	
2	SID801 на фирмата SIEMENS	
3	HP3 на фирмата NIPPON DENSO	

**Фиг. 3.** Горивни уредби.

Сайтът е разработен с използване на HTML [ 1 ], [ 4 ].

Тестовите са част от компютърното учебно място и всеки студент може да направи самооценка, като използва и теоретичната част, даваща фундаментални знания по разглежданите теми, съобразно лекционните курсове, утвърдени от учебния план.

След запознаване с теоретичната постановка на раздела, на обучаващия се предлага да провери усвоените знания по темата. Предлаганата нова система на контрол представлява програмен продукт с база от данни, включваща контролни въпроси от изучаваните теми.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена е нова методика за обучение на студенти по дисциплината “Основи на автомобилната техника”, включваща разработване на програмен модул за компютърно учебно място, който може да намери приложение и в дистанционното обучение. Избраният подход дава на студентите основни умения и техники за работа със съвременни телекомуникационни технологии и средства за обучение.

Методиката дава редица предимства и допълва традиционния метод на обучение, като студентите получават възможност да се обучават в удобно за тях време и място.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Госни Дж., HTML Професионални проекти, ИК "Duo Design", 2005.
2. Смрикаров А., Софтуерни платформи за електронно обучение, Национален семинар, 26.05.2005 г.
3. Шойкова Е., Денишев Вл., Архитектура за еОбучение с интегриран Microsoft Class Server, Национален семинар, 26.05.2005.
4. <http://ecet.ecs.ru.acad.bg/bvu/>.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НА НЕУСТОЙЧИВИ ПРОЦЕСИ В ЕДНОКОНТУРНИ И  
КАСКАДНИ САР С ИЗПОЛЗВАНЕ НА СИНУСОИДАЛЕН КОНТРОЛЕР  
ЧАСТ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДАННИ И РЕЗУЛТАТИ

Неделчо М. Неделчев, Евдокия Н. Сотирова

OBJECT IDENTIFICATION METHOD OF UNSTABLE PROCESSES FOR SINGLE OR  
CASCADE CONTROL BY USING SINUSOIDAL CONTROLLER  
PART 2. EXPERIMENTAL DATA AND RESULTS

Nedelcho M. Nedelchev, Evdokia N. Sotirova  
E-mail: nmedelchev@btu.bg

ABSTRACT

*A software application was developed on the basis of the algorithm for identification of control processes (Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria, Bourgas, 2009, 38 (1), p. 132-138). It can work with critical parameters of a single loop control system or frequency data of the control process of a single loop or cascade control system. The data is obtained via a sinusoidal controller. All 32 possible models of processes from zero to third order with delay were included. The software algorithm for the identification eliminates the insignificant coefficients and determines the significance of the models. When sorting the models, parameters of all possible (up to 15 out of 32) models are defined, sorted by their respective correlation coefficients.*

*The suggested examples of identification of an unstable model and real processes demonstrate the precision and reliability of the method. The optimal tuning carried out on a single loop and cascade control system based on the models identified demonstrates that the method is suitable for identification of static, neutral and unstable processes.*

**Key words:** *object identification, sinusoidal controller, relay controller, unstable process, UFOPDT and USOPDT model, sorting of models*

ВЪВЕДЕНИЕ

За идентификация на напълно непознат процес в литературата се препоръчва методът ATV (AutoTune Variations) и неговото развитие  $ATV^+$  [1]. Той е разработен за обработка на критични данни, получавани с пропорционален (P) или релеен контролери. При критични данни, получени с релеен контролер, грешката, особено при неустойчиви процеси, може да достигне 28% [2]. При опериране с P-контролер получените критични параметри са близки до теоретичните [3], но експериментите са продължителни, по време на които се нарушава технологичния регламент. За получаване на критични данни с висока точност при еднократен експеримент е разработен *синусоидален контролер* [4].

Недостатък на  $ATV^+$ -метода е, че се прави избор между предварително зададени модели. Критерий за избор на модела е квадратичната грешка между експерименталните данни и изчислените по модела стойности. При близки резултати изборът на модел се извършва по емпирични правила. Методът не определя значимостта на коефициентите и адекватността на моделите, което може да доведе до неправилен избор на модел. Методът не е разработен за работа с честотни данни, различни от критичните, което ограничава приложението му за сложни обекти, които се управляват с каскадни САР.

За преодоляване на тези проблеми е разработен алгоритъм за идентификация на процеси, необходими за изграждане на структури за управление с едноконтурни или каскадни САР [5]. Експерименталните данни за иден-

тификацията са критични параметри на САР и/или данни за АФХ на процеса получавани от управление със синусоидален (SINC) контролер. Неустойчивият процес (или неустойчивата му част) може да бъде обхваната допълнително с P- или PD-контролер.

### ЕКСПЕРИМЕНТ

Схема за получаване на експериментални данни (критични или честотни) на сложни процеси в on-line режим е дадена в [5]. За получаване на данни, за неустойчиви процеси във всяка част на процеса на управление, по аналогия с вътрешната част на процеса, са добавени два пропорционално-диференциални (PD) контролера (фиг.1):

$$W_{s2}(s) = K_{s2}(1 + T_{s2}s) \quad (1)$$

$$W_{f2}(s) = K_{f2}(1 + T_{f2}s). \quad (2)$$

Мястото на последователно свързания контролер  $W_{s2}(s)$  е след контура за стабилизация на процес  $G_{p2}(s)$ , тъй като процесът на управление е технологично неделим. По аналогична причина закъснението  $\Delta_2$  е в края на процеса.

Наличието на 5 активни контролера, както и въвеждането на допълнителни закъснения на две места в схемата за идентификация увеличава многократно вариантите на идентификационни схеми в сравнение с разгледаните в [4].

Допълнителните контролери (с изключение на  $W_{s2}(s)$ ) могат да се използват и в процеса на управление за стабилизиране на характеристиките на неустойчивите части на технологичния процес.

Разработеният в [5] алгоритъм е програмно реализиран. Програмният пакет включва следните категории входна информация:

**1. Основни данни.** Това са честотна информация за процеса при различни експери-

ментални условия (точки,  $j$ ). Основните данни могат да бъдат два типа:

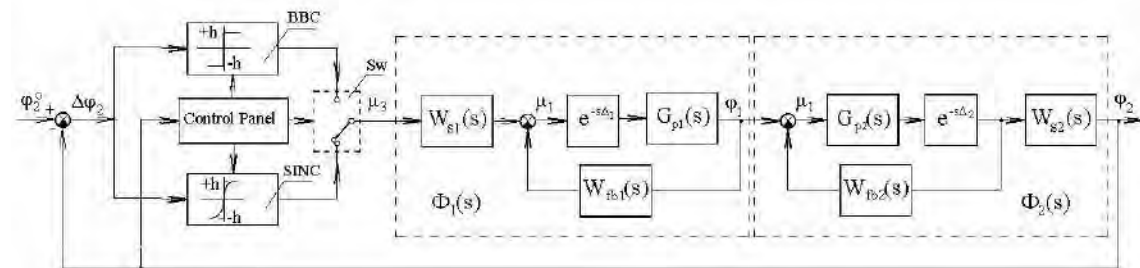
- *Критични (ultimeted) данни* на обобщения процес,  $\Phi(s)$  - критични честоти  $\omega_{i,j}$  и критични коефициенти на усилване  $K_{u,j}$ . При използване на критични данни,  $\Phi(s)$  трябва да включва целия процес на управление ( $\Phi(s) = \Phi_1(s) \cdot \Phi_2(s)$ ). Резултатите от идентификацията ще бъдат общи модели на процеса от нулев до трети порядък със закъснение, без разделяне на идентификационни модели за  $G_{p1}(s)$  и  $G_{p2}(s)$ . Тази идентификация е подходяща при структуриране на едноконтурна САР, като при неустойчиви процеси те могат да се стабилизират с P или PD-контролери;

- *Честотни данни* за обобщените обекти  $\Phi_1(s)$  и  $\Phi_2(s)$  - честоти  $\omega_j$ , амплитудно-честотни  $A_j(\omega)$  и фазово-честотни  $\Theta_j(\omega)$  характеристики. Използва се при идентификация на  $G_{p1}(s)$  и  $G_{p2}(s)$ . Всеки от процесите се идентифицира отделно, като е възможно данните при двете идентификация да са при еднакви  $\omega_j$ . Всеки от моделите може да бъде от нулев до трети порядък със закъснение, а целият обект  $G_{p1}(s) \cdot G_{p2}(s)$  - от нулев до шести порядък със закъснение.

**2. Допълнителни данни** – това са входни за САР при провеждане на съответния експеримент. При експериментиране е необходимо да няма експерименти с еднакви допълнителни данни.

- *Допълнителни закъснения* в САР -  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ . При експериментиране с критични данни се използва общото допълнително закъснение  $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$ , а при честотни данни – закъснението, включено в изследвания обобщен обект;

- *Параметри на допълнителните контролери*, включени в обобщените обекти  $\Phi_1(s)$



**Фиг.1.** Обща структурна схема на САР за получаване на входни данни за идентификация на сложни процеси

и  $\Phi_2(s)$ . Според стойностите на  $K_{s,i}$  и  $K_{fb,i}$  ( $i=1, 2$ ) се конфигурират различните структури на обобщените обекти. Всеки обобщен обект може да се намира в една от структурите:

- ◆ Без допълнителен контролер;
- ◆ P-контролер в едноконтурен обект;
- ◆ Процес, обхванат от P-контролер с отрицателна обратна връзка (ООВ);
- ◆ PD-контролер в едноконтурен обект;
- ◆ Процес, обхванат от PD-контролер с ООВ;
- ◆ Последователно свързан P-модул към съответния процес;
- ◆ Последователно свързан PD-модул към съответния процес.

- *Степен на полиномния модел* – от I, II или III степен (ред). Използва се при изследване на отделен полиномен модел. *Максималният брой на определяни полиноми, както и на реални коефициенти е равен на степента на полинома плюс 2;*

- *Ниво на значимост* при оценка на значимост на коефициентите и адекватност на моделите;

- *Точност на изчисленията* и представяне на резултатите др.

Програмният продукт извършва изчисленията основно в два режима:

**1 Изследване на отделен полиномен модел.** Използва се при предварителни изследвания или при изследване на влиянието на отделните полиномни коефициенти върху адекватността, структурата и параметрите на реалния модел. В този режим могат да се отстраняват всеки от полиномните коефициенти (но не и времезакъснението  $\tau$ ), като остане поне един от тях. Определят се и дисперсията на експеримента  $S_{\epsilon}^2$ , остатъчната дисперсия  $S_R^2$ , степените на свобода  $\nu_{\epsilon}$ , експерименталната стойност на критерия на Фишер,  $F_{\text{exp}}$ , коефициент на определеност  $R^2$ , значимост на отделните коефициенти и адекватността на модела.

**2. Сортиране на модели.** При него се изследват полиномните модели от I – III степен. От общо 32 реални модела, за дадено изследване могат да се идентифицират до 15 модела, някои от които са с еднакви структури. Моделите се сортират според изчислените коефициенти на определеност. За всеки реален модел се извежда структурата му, неговите параметри таблична стойност на критерия на Фишер,  $F_i$  както и всички оценки, посочени

ни при изследване на отделен полиномен модел. Това изследване може да се проведе с или без отстраняване на незначимите коефициенти.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Приложимостта на разработения метод за идентификация е доказана чрез идентификация на неустойчиви симулационни и реални процеси. Неустойчивите процеси са тай-трудни за изследване и управление поради непрекъснатото увеличаване на скоростта на процеса. Поради това, най-малките грешки в процеса на изследване и управление могат много бързо да се увеличат отклоненията на управляваната променлива до критични и аварийни стойности.

**Пример 1.** Идентификация на неустойчив симулационен (теоретичен) процес от II ред (USOPDT) с предавателна функция

$$G_p^T(s) = \frac{1}{(5s-1)(1s+1)} e^{-1.2s}, \quad (3)$$

предназначен за управление с едноконтурна САР.

Примерът позволява експериментите да се проведат без въвеждане на допълнителен контролер ( $\Phi_1(s) = G_p(s) \cdot e^{-\Delta s}$ ,  $\Phi_1(s)=1$ ). Следователно експериментите ще се провеждат при различни добавяни закъснения  $\Delta$ . Резултатите от експериментите са критични данни, реализирани със SINC, които са дадени в табл. 1. За сравнение, в таблицата са посочени и теоретичните критични параметри, както и определените с ВВС. Данните потвърждават коректността на критичните параметри, получени със SINC.

Резултатите от идентификацията със сортиране на модели са дадени табл. 2. Дадени са първите три значими модела сортирани според  $R^2$ . За сравнение са показани и моделите, получени от теоретичните критични данни и получените от ВВС.

Резултатите илюстрират близостта на идентифицираните модели и техните параметри с моделите, получени от теоретичните критични параметри. Поради систематичната грешка на критичните параметри, получени с ВВС, то в много случаи структурата на моделите, получени от тях са коректни, но стойностите на параметрите се различават съществено.

В табл. 3 са дадени параметрите от оптимална настройка на едноконтурна САР, получени от моделите със SINC и за теоретичния (симулационен) модел. За сравнение са даде-



**Таблица 1.** Критични данни за идентификация на симулационен USOPDT-процес

$$(\Phi_1(s) = G_p(s) \cdot e^{-\Delta s}, \Phi_1(s)=1).$$

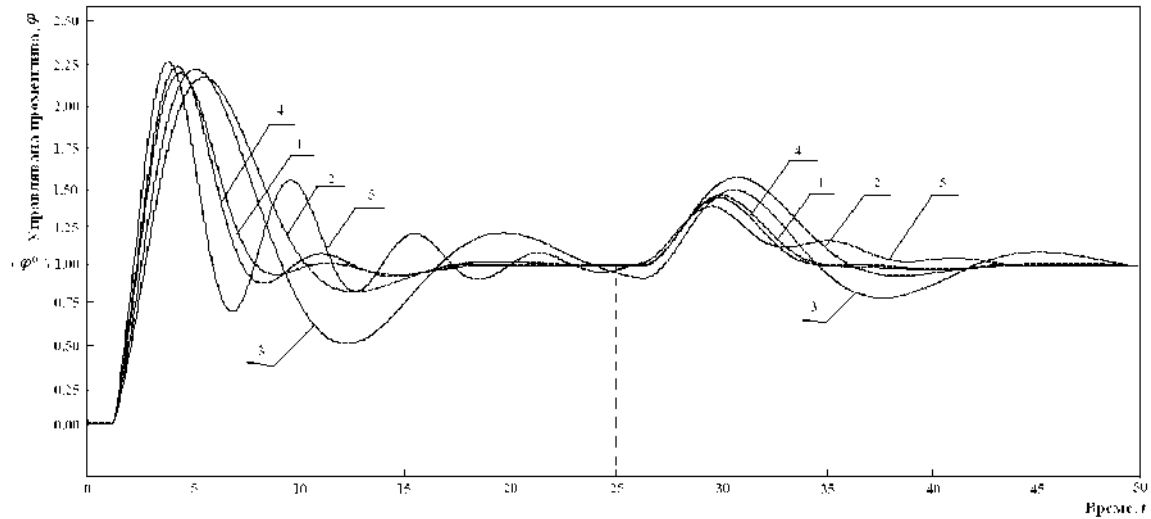
№	Добавено закъснение $\Delta$	Критични параметри						
		Теоретични стойности			Със SINC		С BBC	
		$K_u$	$\omega_u$	$K_u$	$\omega_u$	$K_u$	$\omega_u$	
1	0.0	3.6310	0.5920	3.5242	0.5889	3.2421	0.5435	
2	0.4	2.7364	0.4560	2.6642	0.4533	3.3774	0.4022	
3	0.8	2.1826	0.3589	2.1418	0.3589	1.8343	0.2941	
4	1.2	1.8024	0.2833	1.7815	0.2817	1.4208	7.1789	

**Таблица 2.** Сортирани идентифицирани модели, според данните от табл. 1 (дадени са само първите три модела)

№	Теоретични стойности		С данни със SINC		С данни с BBC	
	Предавателна функция	$R^2$	Предавателна функция	$R^2$	Предавателна функция	$R^2$
1	$\frac{0.9998e^{-1.2001s}}{(4.9994s-1)(0.9999s+1)}$	1.0000	$\frac{0.9975e^{-1.2555s}}{(4.9434s-1)(0.9295s+1)}$	0.99999	$\frac{0.8889e^{-1.0073s}}{(4.0034s-1)(1.2205s+1)}$	0.99997
2	$\frac{1.0001e^{-1.2001s}}{(1.006s+1)(5.001s-1)(0.076s-1)}$	1.0000	$\frac{0.9583e^{-2.1623s}}{(5.1523s-1)}$	0.99997	$\frac{0.4590e^{-0.3058s}}{(3.88s-1)(T^2s+2T \cdot 0.927s+1)}$ $T=0.5326$	0.9996
3	$\frac{0.9513e^{-2.1657s}}{(5.2156s-1)}$	0.9996	$\frac{0.2484e^{-1.2554s}}{(1.1447s+1)s}$	0.9620	$\frac{0.8600e^{-2.2199s}}{(4.379s-1)}$	0.99934

**Таблица 3.** Оптимална настройка на едноконтурна САР с процеси, зададени чрез модели с данни със SINC от табл. 2 и IDFC (N = 20)

Опт. параметри на IDFC	Теоретичен модел	Модели, получени със SINC			Модел № 1 (BBC)
		Модел №1	Модел №2	Модел №3	
$K_p$	3.7515	3.5872	2.989	3.0008	4.2314
$E_i$	0.1596	0.1567	0.1217	0.2144	0.1034
$T_d$	17.1497	18.5041	0.9121	1.1469	1.2311



**Фиг.2.** Процеси на управление при оптимални параметри от табл. 3, приложени към теоретичния модел (2) и оптимални параметри  
Процеси 1, 2, 3 – за модели, съответно № 1, 2, 3 за SINC; 4 – за теоретичния модел (3); 5 – за модел № 1 за BBC.

ни оптималните параметри за най-вероятния модел, получен с данни от ВВС. Резултатите са за управление с идеален контролер с D-филтър (IDFC) [5] с  $N=20$ . Като критерий за оптималност е използван комплексен критерий, разработен в [7]:

$$J = J_{\varphi^{\circ}}^{ITAE} + J_{\eta}^{ITAE}, \quad (4)$$

където  $\varphi^{\circ}$  е заданието на САР,  $\eta$  - смущение по натоварване,  $ITAE$  (Integral Time Absolute Error) – критерий на оптималност по абсолютна грешка и време на проявяването ѝ.

За цялостна проверка на коректността на идентификационната процедура, на фиг. 2 са показани процесите на управление на теоретичния модел, с IDFC с параметри определени за различните модели от табл. 3. Процесите са при входни сигнали:  $\varphi^{\circ}(t) = 1(t)$  при  $t=0$  и  $\eta(t) = 1(t)$  при  $t=25$ . От графиките се вижда, че процесите на управление с оптимални параметри, получени за модел № 1 (процеси 1) са много близки до процесите при параметрите за теоретичния модел 1 (процеси 4). Параметрите от модел № 2 (процеси 2) също могат да се приемат като подходящи за управление, докато с параметрите от модел № 3 (процеси 3) управлението е далеч от оптималното. Управлението с параметрите от модел № 1 за ВВС (процеси) също не са препоръчителни.

**Пример 2.** Идентификация на сложен симулационен (теоретичен) процес, предназначен за каскадно управление, представен с предавателни функции:

$$G_{p,1}^T(s) = \frac{1}{(1s-1)} e^{-0.7s}; \quad (5)$$

$$G_{p,2}^T(s) = \frac{1}{(2s+1)} e^{-1.0s}, \quad (6)$$

при условия:

$$W_{c,1}(s) = W_{s,1}(s) = W_{f,1}(s) = K_{p,1}(1 + T_{d,1}s) \quad (7)$$

$$W_{s,2}(s) = 1; W_{f,2}(s) = 0; \Delta_2 = 0 \quad (8)$$

Експерименталните данни са точки от честотните характеристики на обобщените обекти  $\Phi_1(s)$  и  $\Phi_2(s)$  и са дадени в табл.3.

Включването на  $T_d$  увеличава честотата на процеса  $\omega$ , като с нова се намалява амплитудата на изходния процес  $\varphi_1$ , а оттам и  $A_1(\omega)$  (за експеримент 6 това намаление е повече от 10 пъти в сравнение с експеримент 7).

Тъй като областта на изменение на  $\Delta_1$ ,  $K_p$  и  $T_d$  при изследване на неустойчивите процеси е

ограничена, това ограничава и областта на изследване и на  $\Phi_1(s)$ . Поради това, стойностите на  $A_2(\omega)$  и  $\Theta_2(\omega)$  са близки, а това предполага по-големи грешки при идентификацията

Идентификацията със сортиране на моделите определи следните модели  $G^M$  като приоритетни:

*А. За стабилизиращия процес:*

А.1. Два значими модела UFOPDT с  $R^2$  съответно 1.0000 и 0.9792, от които по-висок ранг е моделът

$$G_{s,1}^M(s) = \frac{1.0040e^{-0.7176s}}{(1.0176s-1)}; \quad (9)$$

А.2. Три значими модела USOPDT като с най-висок ранг ( $R^2 = 0.99999$ ) е моделът

$$G_{s,2}^M(s) = \frac{1.0223e^{-0.3624s}}{(0.3358s+1)(0.9644s-1)}; \quad (10)$$

А.3. Два значими модела ZOPDT като с най-висок ранг е  $R^2 = 0.9905$  е моделът

$$G_{s,3}^M(s) = e^{-0.7162s} \quad (11)$$

*В. За стабилизиращия процес:*

В.1. Два значими модела FOPDT, най-значим от които е

$$G_{c,1}^M(s) = \frac{1.0077e^{-0.9923s}}{(2.0009s-1)}, \quad (12)$$

В.2. Два значими модела IPDT, най-коректен от които е

$$G_{c,2}^M(s) = \frac{e^{-0.9582s}}{2.0401s} \quad (13)$$

В.3. Три значими модела IPDT, най-коректен от които е

$$G_{s,3}^M(s) = e^{-0.6573s} \quad (14)$$

Проведена е и идентификация с данни от ВВС. При експериментиране, някои от условията от табл. 4 не могат да се изпълнят. Резултатите от идентификацията са модели със свойства, значително отличаващи се от теоретичните.

За теоретичния (Т) и първите три рейтингови модели е проведена оптимална настройка на каскадна САР. Като контролери са включени IDFC ( $N_1 = N_2 = 20$ ). Като критерий за оптималност е използван разработения в [8] комплексен критерий  $J_{CC}$  за последователно действие на входните сигнали:

$$J_{CC} = \sum_{j=1}^N w_j (\alpha_j J_{1j} + \beta_j J_{2j}), \quad (15)$$

където:  $N$  е броят на входните сигнали;

$J_1$  е интегрална грешка за стабилизиращия контур;

$J_2$  е интегрална грешка за коригиращия контур;

$\alpha$  и  $\beta$  са тегловни коефициенти за съответната интегрална грешка;

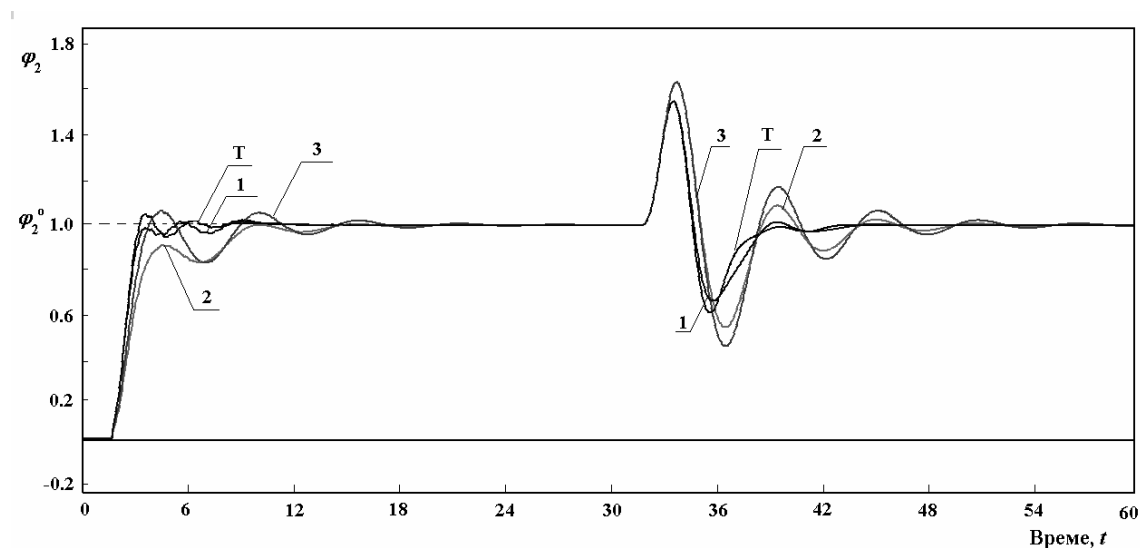
$w_j$  е тегловен коефициент, отчитащ влиянието на отделните входни сигнали.

Провежданите оптимизационни процедури са при последователното действие на два входни сигнала -  $\varphi_2^o(t) = \eta(t) = 1(t)$ , Комплексният критерий (15) се определя при величини на  $J_1$  и  $J_2$  - ИТАЕ,  $\alpha_j = 0.5$ ,  $\beta_j = 1.0$ ,  $w_j = 1$ .

Получените оптимални параметри на контролерите са приложени към теоретичния модел. Качеството на управление е показано на фиг.3. Процесите на управление са при следните входни сигнали:  $\varphi_2^o(t) = 1(t)$  при  $t=0$  и  $\eta(t) = 1(t)$  при  $t=30$ . От графиките се вижда, че процесите на управление с оптимални параметри, получени за рейтингов модел № 1 (процеси 1) са много близки до процесите при параметрите за теоретичния модел 1 (процеси Т). Параметрите от модел № 2 също е близък до оптималния, а модел № 3 може да се приеме като приемлив. Следователно идентификацията на първите рейтингови модели е коректна.

**Таблица 4.** Честотни данни, получени със SINC за идентификация на сложен нестабилен процес и структура от пример 2

№ на експеримента	Добавено закъснение $\Delta_1$	Параметри на $W_{c,1}(s)$			Обобщен обект $\Phi_1(s)$		Обобщен обект $\Phi_2(s)$	
		$K_{p,1}$	$T_{d,1}$	Кръгова честота $\omega$	АЧХ $A_1(\omega)$	ФЧХ $\Theta_1(\omega)$	АЧХ $A_2(\omega)$	ФЧХ $\Theta_2(\omega)$
1	0.0	1.2	0.4	0.7728	2.4867	-1.3661	0.5439	-1.7754
2	0.0	1.2	0.2	0.7083	4.0173	-1.4681	0.5898	-1.6734
3	0.0	1.4	0.4	0.9253	2.2953	-1.1697	0.4873	-1.9796
4	0.0	1.4	0.2	0.8861	3.7283	-1.2265	0.5004	-1.9150
5	0.0	1.0	0.5	0.6208	2.2241	-1.6142	0.6223	-1.5273
6	0.2	1.0	0.5	0.5506	3.3031	-1.7425	0.6678	-1.3990
7	0.2	1.0	0.0	0.2278	32.7429	-2.4009	0.9074	-0.7406



**Фиг.3.** Процеси на управление на процес от теоретичния модел (5, 6) с каскадна CAP с IDFC параметри от параметричната оптимизация на първите три рейтингови идентифицирани модела и за теоретичния модел

1, 2, 3 – при оптимални. параметри първите три модела; Т – за параметри на теоретичния модел (5,6)

Общите теоретичните модели от примери 1 и 2 са близки по структура, като моделът от пример 2 е с по-голямо закъснение, т.е. по-трудно управляем. От сравняването на фиг. 2 и

3 се вижда, че каскадната САР регулира много по-точно, което потвърждава коректността на разработената оптимизационна процедура [9] с използване на комплексен критерий за оптималност [8].

**Пример 3.** Идентификация на реален процес. Примерът е астатичен двукапацитивен обект с управлявана променлива - ниво. Обектът се състои от два резервоара, свързани в основата си. Първият резервоар е вертикален цилиндър с диаметър 1.5 m, а вторият е вертикален тип „Барел” [10] с диаметър в средата 2.0 m и 1.5 m в двата му края. Течността се подава в първия резервоар, а се отвежда от втория чрез помпа. Работно ниво в резервоарите е 2.5 m при допустими отклонения  $\pm 1.0$  m и дебит на входния поток  $0.012 \pm 0.006$  m<sup>3</sup>/s. Изходният поток е управляващ, като управлението е с едноконтурна САР и се извършва с микропроцесорна система. Допълнителните закъснения при експериментиране се въвеждат програмно. Тъй като синусоидалната функция не е вградена, то тя се реализира чрез апроксимация [11]. Поради особения профил на втория резервоар и извеждането на флуида с помпа, процесът е хибрид между неутралните и неустойчивите.

Получените критични параметри са дадени в табл. 5.

**Таблица 4.** Критични данни за идентификация на реален процес (пример 3)

№	Добавено Крит. коеф. Критична честота		
	$\Delta, s$	$K_u$	$\omega_u, s^{-1}$
1	0.0	44.94	0.0544
2	2	37.75	0.0491
3	4	32.65	0.0449
4	6	28.83	0.0416
5	8	25.82	0.0390

Резултатите от идентификацията са 15 модела, от които първите три с най-голям  $R^2$  са следните:

$$G_1^M(s) = \frac{0.00234e^{-10.014s}}{(30.38s+1)s}, \quad R^2 = 0.998 \quad (16)$$

$$G_2^M(s) = \frac{19.15e^{-10.01s}}{(30.27s+1)(8221s-1)}, \quad R^2 = 0.987 \quad (17)$$

$$G_3^M(s) = \frac{0.169e^{-26.65s}}{(120.57s-1)s}, \quad R^2 = 0.968 \quad (18)$$

Параметричната оптимизация за тези модели е проведена за САР с идеален контролер с пълен филтър (IFFC) с  $T_f = 0.2$ , който по техническа документация е предвиден за тази САР. Оптимизацията е проведена при критерий за последователно действие на входни сигнали:

$$J = 0.5J_{\Delta\varphi}^{ITAE} + 1.0J_{\Delta\eta}^{ITAE}, \quad (19)$$

където:  $\Delta\varphi$  е стъпаловидно изменение на зададеното ниво – 0.5 m;

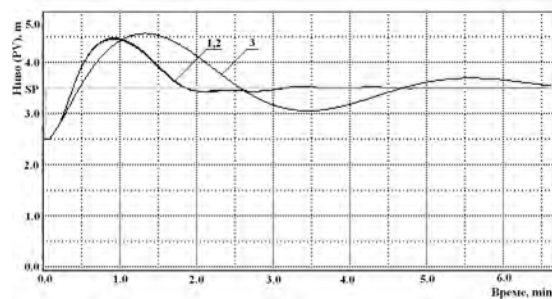
$\Delta\eta$  е стъпаловидно изменение на дебита на входния поток - 0.006 m<sup>3</sup>/s.

От критерий (19) се вижда, че е заложено два пъти по-голямо тегло на смущението, в сравнение със заданието.

Резултатите от оптималната настройка са дадени в табл. 5, а процесите на управление с тези параметри – на фиг.4. Фигурата е изготвена чрез наслагване на три диаграмни ленти. Резултатите показват, че независимо от различните структури и параметри на идентифицираните модели 1 (16) и 2 (17), то оптималните параметри и процесите на управление са почти еднакви. Това потвърждава коректността на идентификационната процедура.

**Таблица 5.** Оптимална настройка на САР с обекти, зададени чрез модели (16)-(19) и IFFC ( $T_f = 0.2$ )

Опт. параметри на IFFC	Номера на моделите (и формули)		
	№1 (16)	№2 (17)	№3 (18)
$K_p$	76.34	79.03	30.71
$E_i, \text{min}^{-1}$	1.782	1.801	1.620
$T_i, \text{min}$	0.561	0.556	0.617
$T_d, \text{min}$	0.292	0.287	0.347



**Фиг.4.** Процеси на управление на ниво на реален процес с едноконтурна САР с IFFC при оптимални параметри от табл. 5

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработена е и е реализирана универсална система за получаване на експериментални данни за идентификация на неустойчиви процеси. Схемата позволява получаване на критични и честотни данни от процеси, които се управляват с едноконтурна или с каскадна САР.
2. Разработен е програмен продукт за идентификация на процеси с използвани на критични данни или точки от честотно характеристики на процеси и обобщени обекти.
3. Разгледани са симулационни примери за идентификация, како и проведена и идентификация на реален обект.
4. Проведените идентификации са съчетани със сортиране на модели, като се определят параметрите на всички възможни (до 15 от 32) модели, сортирани според коефициентите на определеност (корелация).
5. Разгледаните примери за идентификация показват, че методът е подходящ за идентификация на статични, астатични (neutral) и неустойчиви процеси.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Scali, C., G. Marchetti, D. Semino, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38**, (1999), p. 1987.
2. Li, W., E. Eskinat, W, L. Luyben, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991), p. 1530.
3. Ziegler I. G., N. B. Nicols, 1942. Optimum Settings For Automatic Controllers. *Trans. ASME*, **64** (1942), p. 759-768.
4. Nedelchev N., *Sci Conf.with Internat. Particip. Stara Zagora-2008*, June 5-6, (in CD).
5. Неделчев, Н. М., Е. Н.Сотирова, *Год. Ун-т „Проф .Ас. Златаров”-Бургас*, **38**, (2008), **1**, стр. 133.
6. Неделчев Н. М., П. Й. Илиева, *IX международна Научна Конференция ВСУ’2009*, 4-5 юни 2009, София, България, **II**, стр. IV-13.
7. Неделчев Н. М., П. Й. Илиева, *IX международна Научна Конференция ВСУ’2010*, 3-4 юни 2010, София, България, **II**, стр. VII-23.
8. Nedelchev, N. M., *XX<sup>th</sup> Sci Conf.with Internat. Particip. Stara Zagora-2010*, June 3-4, **VII**, p. 56.
9. Nedelchev, N. M., *XX<sup>th</sup> Sci Conf.with Internat. Particip. Stara Zagora-2010*, June 3-4, **VII**, p.62.
10. Неделчев, Н. М., *Научна конференция с международно участие Стара Загора’2005*, 2-3 юни, **I**, стр.421.
11. Неделчев Н. М., Е. И. Стоянов, *IX международна Научна Конференция ВСУ’2010*, 3-4 юни 2010, София, България, **II**, стр. VII-11.

**ОСИГУРЯВАНЕ НА ЗДРАВΟΣЛОВНИ И БЕЗОПАСНИ УСЛОВИЯ НА ТРУД ПРИ  
СТРОИТЕЛНО-МОНТАЖНИ РАБОТИ В НЕФТОПРЕРАБОТВАТЕЛНИ ЗАВОДИ.  
ЧАСТ 3. ПЛАН ЗА БЕЗОПАСНОСТ И ЗДРАВЕ**

Александър Димитров, Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Петко Петков

**PROVIDING HEALTHY AND SAFE WORKING CONDITIONS IN CONSTRUCTION AND  
INSTALLATION WORK IN THE PETROLEUM REFINERY.  
PART 3. PLAN FOR SAFETY AND HEALTH**

Aleksandar Dimitrov, Dobromir Yordanov, Zlatocvet Tsonev, Petko Petkov  
E-mail: al\_dim\_2000@abv.bg

**ABSTRACT**

Pre-planning activities, preparation of a risk assessment, elimination of possible risks and planning of appropriate organizational, technical and protective measures for minimization of residual risks are vital for the safe conduct of construction works in the refinery. These activities are accomplished by making a Plan for Safety and Health.

**Key words:** *working condition, construction works, petroleum facility*

Основен елемент за осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд (ЗБУТ) при строително-монтажни работи (СМР) в нефтопреработвателни заводи (НПЗ) 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” (ПБЗ).

**❖ Критерии за изготвяне на “План за безопасност и здраве”**

Планът се разработва в следните случаи:

1. Когато ремонтните и СМР са свързани със специфични рискове за безопасността и здравето на работещите при извършване на:

- работи, при които има риск от затрупване от свличащи се земни маси, от потъване във вода или от падане от височина и тези рискове се увеличават в зависимост от вида на дейностите, прилаганите технологии или заобикалящата среда на работното място;

- работи, при които има въздействието на химични, физични и биологични агенти, представляващи риск за безопасността или здравето на работещите, или които изискват профилактични медицински прегледи;

- работи в среда на йонизиращи лъчения;

- работи в близост до електропроводи с напрежение над 1 kV;

- подземни работи;

- работи с водолазна апаратура;

- работи в камери с въздух под налягане;

- работи с използване на експлозиви;

- работи, изискващи монтаж/демонтаж на тежки или обемисти строителни елементи;

- други;

2. При наличие на производствени дейности на или в близост до строежа.

3. При планирана:

- продължителност на работите, по-голяма от 30 работни дни, и възможност за работа на повече от 20 човека едновременно;

- работа за повече от 500 човекодни.

**❖ Обхват и съдържание на “ПБЗ”**

В зависимост от конкретната дейност, сложност, продължителност, специфика и др. фактори, той съдържа следните части:

1. организационен план;

2. строителен ситуационен план;

3. план-график за последователността на извършване на работите;

4. план за предотвратяване и ликвидиране на пожари и аварии и за евакуация на работещите и на намиращите се на строителната площадка;

5. мерки и изисквания за осигуряване на безопасност и здраве при извършване на СМР, вкл. и местата със специфични рискове;

6. списък на инсталациите, машините и съоръженията, подлежащи на контрол;

7. списък на отговорните лица за провеждане на контрол и координиране на плановете на отделните строители за местата, в които има специфични рискове, и за евакуация, тренировки и/или обучение;

8. схема на временната организация и безопасността на движението по транспортни и евакуационни пътища и пешеходни пътеки на строителната площадка и подходите;

9. схема на местата, на които се предвижда да работят двама или повече строители;

10. схема на местата, на които има специфични рискове;

11. схема на местата за инсталиране на повдигателни съоръжения и скелета;

12. схема на местата за складиране на строителни продукти и оборудване, временни работилници и контейнери за отпадъци;

13. схема на разположението на санитарно-битовите помещения;

14. схема за захранване с електрически ток, вода, отопление, канализация и др.;

15. схема и график за работа на временно-то изкуствено осветление;

16. схема и вид на сигнализацията за бедствие, авария, пожар или злополука, с мястото за оказване на първа помощ.

#### ❖ Съдържание на "ПБЗ"

##### 1. Цел и предназначение

ПБЗ се изготвя въз основа на Наредба №2 от 22.03.04 г. и има за цел да определи на етапа на инвестиционното проектиране минималните изисквания за осигуряване на ЗБУТ при извършване на ремонтни и СМР.

На база на разработения ПБЗ, Изпълнителят осигурява извършването на необходимите действия – изработва и актуализира инструкциите за безопасност и здраве съобразно конкретните условия, адаптира етапите или видовете СМР към действителната им продължителност при отчитане текущото състояние на дейностите.

ПБЗ се разработва с цел:

- да предпази живота и здравето на хората;
- да се оцени риска от извършването СМР и набележат мерки и действия за предотвратяване на злополуки, аварии и др.;

- да се запознаят работниците с рисковете, които съществуват на площадката и начините за недопускане на рискови ситуации;

- да се запознае персоналят със схемата за евакуация при евентуална авария;

- да се запознае персоналят с местата, на които се намират средствата за оказване на първа медицинска помощ и средствата и местата на пожарогасителни устройства.

- да се запознае персоналят с телефоните и местата, от които трябва да сигнализират при злополука или авария съответните служби.

##### 2. Данни и характеристика на обекта

Включва - наименование на обекта; под-обект; възложител; вид и район на строителството; категория на обекта по ЗУТ.

##### 3. Строителен ситуационен план

Определя се къде се намира обектът - производствена площадката на НПЗ, граници, схема, координатите на обекта.

##### 4. Организационен план

###### 4.1. Общи изисквания:

4.1.1. Възложителят и Изпълнителят са длъжни да се ръководят в подготовката и изпълнението на СМР от всички законодателни актове в областта на осигуряване на ЗБУТ, от утвърдените правила и инструкции на Възложителя, които определят безопасно провеждане на СМР.

4.1.2. Изпълнителят е длъжен да осъществява дейността си само при наличие на всички предвидени от законодателството разрешителни документи.

4.1.3. Изпълнителят е длъжен да извършва СМР с квалифициран и обучен персонал.

4.1.4. Възложителят предава на Изпълнителя обекта с двустранно подписан Акт за допускане до работа.

4.1.5. Персоналят на Изпълнителя, извършващ СМР на обекти на Възложителя, или близо до действащи производства, се запознава и обучава от Възложителя да действа в съответствие с действащите Планове на Възложителя за предотвратяване и ликвидиране на аварии (ППЛА) в съответните производствени обекти.

4.1.6. Преди откриването на строителната площадка Възложителят е длъжен:

- Да направи оценка и гарантира спазване на ЗУТ, и че в проекта са отразени всички инсталации, попадащи в зоната на СМР;

- Да предостави на Изпълнителя цялата необходима разрешителна документация и информацията, отнасяща се до извършването от него работа;

- Да определи реда за известяване и евакуация при възникване на опасност за работещите или аварийна ситуация;

- Да постави схеми за движение на машини и пешеходци, схеми на разположение на отделните подобекти;

- Да постави на видно място, съгласно чл.13 от Наредба №2, информационни табла;

- Съвместно със Строителя да уведоми „ГИТ” и „ДНСК” за започването на СМР;

- Да определи с документ длъжностно лице, което да изпълнява функциите на Ръководител обект от страна на Възложителя;

- Да назначи и възложи функции по чл. 11 от Наредба №2 на Координатор по безопасност и здраве (КБЗ) за етапа на изпълнение на строителството.

4.1.7. От започването на работа до завършването на строежа, Изпълнителят е длъжен да изготви заедно с Възложителя и подизпълнителите, Оценка на риска, обхващаща етапите на строителството, избора на работно оборудване и параметрите на работната среда. Актуализира се при включване на нови подизпълнители в СМР.

4.1.8. Изпълнителят е длъжен да осигури комплексни ЗБУТ, актуализирани инструкции по безопасност и здраве на труда, необходимите предпазни средства и др.

4.1.9. Изпълнителят е длъжен да осигури, съгласно Наредба №2, средства за индивидуална защита и специално работно облекло, обувки, каски, др.

4.1.10. Координаторът на етапа на изпълнение на строителството актуализира ПБЗ и писмено информира Възложителя при изпълнение изискванията за ЗБУТ от строителите. Прави писмени заповеди.

4.2. Подготовка и обучение на работещите на строителната площадка.

4.2.1. За изпълнение на СМР се допускат лица, които са преминали:

- Въстпителен инструктаж по правилата за вътрешен ред на Възложителя, по ТБ, хигиена на труда и противопожарна охрана;

- Инструктаж за обема на СМР, работните инструкции за дадено работно място и по правилата за БХТПБ за работното място.

4.2.2. Особено внимание се обръща на:

- Обезопасяване на ел. инсталациите от поражения с ел. ток при използване на фургонали, ел. машини, съоръжения и др.;

- Обозначаване наличието на напрежение и мощност на използваните контакти;

- Използването на преносими трансформатори, заваръчни апарати, ел. уреди, осветителни лампи, инструменти и др.

- Обезопасяване на работното оборудване - използване на постоянни или временни ограждения - парапети, екрани, ленти и др.;

- Обозначаване със знаци, сигнали и др. на зоните, където е възможно падане на товари при работа с подежни съоръжения;

- Вътрешно-фирмените инструкции за безопасно провеждане на СМР в НПЗ.

- На ППЛА;

- На план за евакуация на работниците;

- Инструкции за пожарна и аварийна безопасност в НПЗ.

4.3. Специфични изисквания и дейности, които следва да се изпълнят:

1) Преди започване на СМР:

- Да се отстранят от площадката всички горими и запалими вещества и материали;

- Да се промие с вода, пропари и проветри съществуващото оборудване;

- Да се затапят с чували с пясък шахтите;

- Да се вземе газов анализ от оборудването и от атмосфера;

- Да се осигурят средства за пожарогасене - допълнителни пожарогасители и др.;

- Да се осигурят средства за оказване на първа медицинска помощ;

- Да се осигури временно ел. хранване;

- Да се запознаят изпълнителите с местата на средствата за пожарогасене и местата и начините за оказване на първа медицинска помощ, да се запознаят и с настоящия ПБЗ.

2) Преди извършване на изкопни работи:

- Да се уточнят, обозначат и обезопасят подземните комуникации;

- Да се изолират тръбопроводи и канализаци;

- При работа в близост до ел. кабели, те да се изключат от захранващо напрежение.

3) Преди извършване на огневи работи:

- Да се заглушат тръбопроводите до първа задвижка след участъка на срязване;

- Да се промият с вода, да се пропарят, да се продухат с азот;

- Да се вземе газов анализ от атмосферата на мястото на заварките, от канализации, шахти, тръбопроводи и апарати в близост, от ел. таблата, в които се включва оборудването;

- Да се охладят тръбопроводите преди подаване на продукт по тях;

- Да се прекратят огневите работи при поява на загазованост;

- Да се спазват изискванията по Наредба I-209 и да се състави “Акт за извършване на огневи работи на временни места”.



- 4) Преди извършване на СМР.
- правилно да се сапанират бетонните и метални конструкции;
  - забранява се под, между и върху вдигнати товари и прегради да застават хора;
  - да се използват изправни сапани;
  - да се укрепят изкопите.

За улеснение на Техническия ръководител и КБЗ се разработват *Информационни листи* (ИЛ) за подготовката на строителната площадка и за етапа на изпълнение на СМР, в които са посочени етапите на дадена дейност, степен на готовност и изпълнение. При затруднения се посочват причините и време за отстраняване. Ако се налага проектно решение, Изпълнителят изисква неговото възлагане и разработване.

При необходимост ИЛ се актуализират и детайлизират от Изпълнителя и КБЗ съгласно ПБЗ и наличната документация за обекта.

#### 5. Обобщен график за изпълнение на СМР.

Съставя се въз основа на разработената проектно-сметна документация за обекта и обхваща основните етапи и видове СМР, които ще се изпълняват. Графикът подлежи на актуализация, детайлизация и конкретизация от Изпълнителя, съгласувано с КБЗ и Подизпълнителите.

6. Мерки и изисквания за осигуряване на ЗБУТ при извършване на СМР, включително за местата със специфични рискове

За изпълнението на СМР, свързани с възможните опасности, КБЗ изисква от Изпълнителя писмена инструкция за безопасност и здраве, с която следва да бъдат запознати изпълняващите я.

- ✓ При извършване на СМР - да се спазват вътрешните инструкции за безопасност.
- ✓ При работа с строителни машини и устройства - да се спазват изискванията на Глава втора от Наредба №2.
- ✓ При работа на височина и работа със скелета, платформи, люлки и стълби - Раздел IV и Глава трета от Наредба №2.
- ✓ При извършване на земни работи - Наредба №2, Приложение №1.
- ✓ При изграждане на стоманобетонни конструкции - Наредба №2, Прил. №2.
- ✓ При изграждане на зидани и покривни конструкции - Наредба №2, Прил. №3.
- ✓ При монтаж на строителни конструкции, технологично оборудване, тръбопроводи и инсталации - Наредба №2, Прил. №4.
- ✓ При изолационни и довършителни работи - Наредба №2, Прил. №5.

✓ При разрушаване на сгради и съоръжения - Наредба №2, Прил. №6.

✓ При извършване на товарно-разтоварни работи и складиране, изпълнение на пилотни работи - Наредба №2, Прил. №7.

✓ При газоопасни работи, огневи работи и работа в защитна апаратура – вътрешни инструкции на Възложителя.

✓ При извършване на СМР на високи сгради и съоръжения - чл. 45 от Наредба №2.

✓ При извършване на работа във взривна атмосфера - Наредба №11/27.12.2004 г. и Наредба за устройството, безопасна експлоатация и технически надзор на газовите съоръжения и инсталациите за втечени въглеводородни газове.

✓ Други СМР със специфичен риск - съгласно инструкции, изготвени от Изпълнителя за всеки конкретен случай.

✓ При извършване на всички дейности се спазват инструкциите на Възложителя.

7. План за предотвратяване и ликвидиране на пожари и аварии (ППЛА) и за евакуация на хората от строителната площадка.

Определят се лица, отговарящи за ликвидиране на пожари и аварии и незабавно уведомявани за тях.

С ППЛА и план за евакуация на работещите трябва да бъдат запознати всички лица, работещи на строителната площадка. За целта периодично се провеждат инструктажи, които се вписват в създадена за целта книга. Поставят се табели с телефонните номера на отдел "Пожарна безопасност и защита на населението" (ОПБЗН) и медицинската служба. Пожарните табла и кранове се поставят на достъпни места.

При пожари и аварии и при подаване на сигнал за тях, съгласно утвърденият списък на лицата, отговарящи за ликвидирането им, се организират действията по неутрализиране на възникналата ситуация и евакуация на хората. Когато пожарът или аварията е на действащо производство, на площадката на което се извършват СМР или на действащо производство, в съседство с площадката на което се извършват СМР, цялата организация се ръководи от началник инсталация или от началник на съответното направление и неговите заместници и длъжностните лица, съгласно утвърдения ППЛА.

При възникване на пожар или авария влизат в действие газоспасителните групи и противопожарните ядра, по списък утвърден в ППЛА.

7.1. При възникване на аварии и пожар в действащо производство, на площадката на която се извършват СМР или в съседство с площадката, на която се извършват СМР.

Ако възникналият пожар или авария застрашават живота на работещите на строителната площадка, Техническият ръководител, КБЗ за строителната площадка, бригадирите, при подаване на сигнал за аварийно положение предприемат:

- Персоналът по СМР се евакуира на безопасно разстояние по схема за евакуация;

- Персоналът на инсталацията, съгласно ППЛА, ликвидира аварията и оказва първа помощ на пострадалите;

- При евентуално застрашени от пожар участъци се прекратяват всякакъв вид СМР;

- Незабавно информирание на работещите за опасностите, на които са изложени, какви действия да предприемат и как да се защитят (лични предпазни средства и др.);

- При липса на риск за здравето и безопасността се изключва ел. напрежение, загасят се двигателите на автомобилите и др.;

- Вземат се специални мерки за защита на бутилките за кислород, пропан-бутан и др., на наличните материали, оборудване и т.н.;

- Организира се дежурна охрана;

- Работата на строителната площадка се възстановява след ликвидиране на пожара/ аварията по разпореждане на ръководителя на Щаба за ликвидиране на създалата се ситуация, съгласувано с ОПБЗН и ГСС (Газоспасителна служба), Ръководител на организацията Изпълнител и КБЗ;

7.2. При възникване на пожар и аварии на строителната площадка.

След подаване на сигнал, отговорните лица, под ръководството на техническия ръководител или негов заместник незабавно предприемат:

- Съобщава се на единен аварийен телефон;

- Евакуиране на всички работници по най-бързия и безопасен начин - съгласно схема;

- Прекратяване извършването на всякакъв вид работи;

- Изключване на ел. напрежението.

- Защита на бутилки със сгъстени газове и други горими материали - бои, лакове и др.;

- Незабавно информирание на работещите за опасностите, на които са изложени и какви действия за защита да предприемат;

- Нареджване и предприемане действия за незабавно прекратяване на работа и напускане на работната площадка;

- Организира или локализира мястото на пожара или аварията, използвайки наличните противопожарни средства, инструменти и съоръжения до пристигане на помощ от вън;

- Нареджда незабавното отстраняване на лицата, които не участват в ликвидирането на пожара или аварията на безопасно място;

- Ако работи вентилация, тя се изключва;

- На входните и изходни места на строителната площадка се поставя охрана;

- Оказване на първа помощ на пострадалите, извеждане на безопасно място.

*Работата на строителната площадка се възстановява след окончателно премахване на причините за аварията и гарантиране невъзможност за нейното повторение, разпространение, разрастване, и при условие, че са взети всички мерки необходими за пълното обезопасяване на хора и съоръжения след възстановяване на работата.*

7.3. Мерки за предотвратяване на аварии и пожар:

- Техническият ръководител, Ръководител на обект, КБЗ упражняват ежедневен контрол за спазване на изискванията в работните инструкции и длъжностните характеристики за безопасна работа при СМР;

- Разработват се конкретните ситуации в работните инструкции за безопасна работа, за всеки вид работа и за всяко работно място;

- Техническият ръководител и КБЗ проверяват периодично, с протокол, изправността на противопожарните средства;

- Недопускане работа по необезопасено оборудване;

- Разполагане и движение на транспортни средства, непозволяващо съприкосновение с работното оборудване.

7.4. Методи за проучване на възможните аварийни случаи:

- Анализ на причините, довели до аварийни случаи на строителната площадка;

- Запознаване с информация за аварийни случаи на други строителни площадки;

- Допълване на мерките в ППЛА;

- Анализ на резултатите от проведени занятия и оценка на готовността на всички участници в СМР в случай на пожар и аварии.

7.5. Задължения на лицата, които участват при ликвидиране на пожар и аварии.

7.5.1. Задължения на Техн. ръководител, бригадир:

- Да се запознае с обстановката и незабавно да пристъпи към изпълнение на оперативната част на ППЛА;

- Да провери извикани и уведомени ли са ГСС, ОПБЗН, длъжностни лица, отговарящи за ликвидиране на аварии и пожари;

- Контролира изпълнението на дейностите от оперативната част на плана и дадените от него разпоредения;

- Уточнява броя на евентуално засегнатите от аварията хора, както и мястото на тяхното пребиваване и настаняване;

- Дава указания за отстраняване на аварията и провежда възстановителни работи за започване на СМР.

7.5.2. Задължение на Координатора по безопасност и здраве.

- Отговорните лица под ръководството на техн. ръководител и съвместно с него пряко отговарят и участват в ликвидирането на аварията съгласно плана.

- До пристигане на отговорния ръководител по ликвидиране на аварията, работата се поема от КБЗ и бригадира.

- Спасителните работи се водят от началника и ръководител смяна на ГСС;

- Пожарогасителните работи се водят от ОПБЗН. До пристигането им тези задължения се поемат от отговорния ръководител, съгласно ППЛА;

- Извиканите лица за спасяване на хора и ликвидиране на аварията се явяват при отговорния ръководител и под негово ръководство провеждат цялата операция по ликвидиране на аварията.

7.6. Места за складиране и съхранение на материали, инструменти, средства за защита.

- На работната площадка - всяко работно място се оборудва с шкафове, в които по описа поставени допълнителни ПП и ГС средства, съгласувано с ОПБЗН;

- При техническия ръководител - чанта с медикаменти за оказване на първа помощ;

- На всяко работно място - преносими пожарогасители и противопожарни депа.

8. Инсталации, машини и съоръжения, подлежащи на контрол.

Водят се на отчет за поддръжка и ремонт.

9. Списък на отговорните лица за провеждане, контрол и координиране на плановете на отделните строители за местата, в които има специфични рискове, и за евакуация, тренировки и обучение.

10. Схема на временната организация и безопасността на движението по транспортни и евакуационни пътища и пешеходни пътеки на строителната площадка и подходите към нея.

11. Схема на местата на строителната площадка, на които се предвиждат да работят двама или повече Изпълнители (Подизпълнители).

12. Схема на местата на строителната площадка със специфични рискове

13. Схема на местата за инсталиране на повдигателни съоръжения и скелета.

14. Схема на местата за складиране на строителни продукти и оборудване, временни работилници и контейнери за отпадъци.

15. Схема на разположение на санитарно-битовите помещения

16. Схема за захранване с ел. ток, вода, отопление, канализация и др.

17. Схема и график за работа на временно изкуствено осветление на строителната площадка и работните места

18. Схема и вид на сигнализацията за бедствие, аварии, пожар и злополука, с определено място за оказване на първа помощ

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предвид високото ниво на травматизъм при строително-монтажни работи "План за безопасност и здраве" се явява основен инструмент за осигуряване безопасността на работа в нефтопреработвателните заводи. С него се постигат ефективни резултати за минимизиране и отстраняване на възможните и предвидими рискове в основни аспекти:

1. Задължително условие за безопасно протичане на СМР е предварително планиране в организационен и технически план, оценка на рисковите дейности и планиране на подходящи мерки за минимизиране и предотвратяване на опасностите за персонала и имуществото.

2. За гарантиране на безопасни условия на труд е необходимо да се предприемат мерки за борба с риска при източника на възникването му, което определя високи изисквания към лицата, изготвящи "План за безопасност и здраве".

3. За изпълнение на планираните мерки по минимизиране на рисковете е необходимо осигуряване на ефективен контрол за извършване на работата без риск за здравето и по безопасен начин, съгласно правилата и предписанията в Плана.

4. В съответствие с принципите за превантивност срещу предвидими опасности и непланирани събития е необходимо предприемане на мерки за координация действията за

осигуряване на здравословни и безопасни условия на труд, когато на един обект или работна площадка се извършват дейности от работници и на други работодатели, което се постига с “План за безопасност и здраве”.

## 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 устройството на ел. уредби и електропроводни линии
7. Наредба №2/1994 г. за противопожарните строително-технически норми
8. Наредба №7/1999 г. за минималните изисквания за ЗБУТ 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 №9/2006 г. за защита на работещите от рискове, свързани с експозиция на азбест при работа;
11. Наредба № 6 за защита на работещите от рискове, свързани с експозиция на шум при работа;
12. Наредба №3/1996 г. за инструктажа на работниците и служителите по безопасност, хигиена на труда и противопожарна охрана;
13. 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;
14. Наредба №3/2001 г. за минималните изисквания за безопасност и опазване здравето на работещите при използване на лични предпазни средства на работно място;
15. Наредба №4/1995 г. за знаците и сигналите за безопасност на труда и противопожарна охрана;
16. Наредба № 13 за защита на работещите от рискове, свързани с експозиция на химични агенти при работа;
17. Наредба № 15/1999 г. за условията, реда и изискванията за разработване и въвеждане на физиологични режими на труд и почивка по време на работа;
18. Наредба № 16/1999 г. за физиологични норми и правила за ръчна работа с тежести;
19. Наредба №2/22.03.2004 г. за минималните изисквания за ЗБУТ при извършване на строителни и монтажни работи;
20. Наредба №9/23.09.2004 г. за осигуряване на ЗБУТ при експлоатация и поддръжка на водоснабдителни и канализационни системи;
21. Наредба за съществените изисквания и оценяване съответствието на машини и съоръжения, които работят на открито, по отношение на шума, излъчван от тях.
22. Наредба №11/27.12.2004 г. за минимални изисквания за осигуряване на безопасността и здравето на работещите при потенциален риск от експлозивна атмосфера;
23. 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.).
24. Правилник за безопасност и здраве при работа с ел.обзавеждането с напрежение до 1000V, (ДВ бр.21/11.03.2005 г.).
25. Правилник за безопасност и здраве при работа с електрически уредби на електро- и топлофикационни централи и ел.мрежи, (ДВ бр.34/2004 г. и бр.19/2005 г.).
26. Наредба по безопасност на труда при работа на височина.

## ИДЕНТИФИЦИРАНЕ, АНАЛИЗ И ОЦЕНКА НА ОПАСНОСТИТЕ ПРИ ДОБИВ НА МЕСО

Диана Инджелиева

## IDENTIFICATION, ANALYZE AND APPRAISAL OF THE RISKS IN MEAT PRODUCTION

Diana Indjelieva  
E-mail: dindjelieva@abv.bg

### ABSTRACT

*In the current article are presented an analyze and also an appraisal of the risks in the meat-producing facilities, as well as a checklist with appropriate principles for monitoring of the control points by the producing of pork meat, which corresponds to the system*

**Key words:** HACCP, food safety, meat producing

### ВЪВЕДЕНИЕ

Месната индустрия в България е в период на реструктуриране, през който трябва да се отговори на съвременните изисквания за производство на безопасни месни суровини и месни продукти. Наред с това потребителите стават все по-взискателни към качеството и безвредността на предлаганите храни. Важен момент в това отношение е задължителното хармонизиране на българското законодателство с европейското, гарантиращо безопасността на храните [1]. Отговорността за качеството и безопасността на храните се поема изцяло от производителите, което води и до промяна в държавната инспекция и контрол на храните. Въвеждането на система за анализ на опасностите и контрол на критичните точки (НАССР) е един от начините за осъществяване на тези изисквания.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Опасност е всичко, което може да навреди на здравето консуматорите. Опасностите могат да бъдат **биологични, физични и химични** [4]. Като се използва диаграмата на основните дейности, се идентифицират всички възможни опасности, свързани с месодобивната дейност.

#### **Физични опасности**

- Чужди тела, например метални части (счупен нож, части от машина), стъклени

парчета, пластмасови частички, частици от кости

*Оценка:* При спазване на общо внимание и редовно поддържане на машините опасността за здравето може да се счита за ограничена.

#### **Химични опасности**

- Лекарства за животни, хранителни добавки за животни, остатъци от замърсители на околната среда (напр. тежки метали, диоксини)

*Оценка:* Предвид предписаните "Информации за хранителната верига" и при спазване на добрата селскостопанска практика, при явно здравите заклани животни, заплахата за здравето е ограничена

- Щрихи от боя, мазнина от лентата, разтворители, средства за унищожаване на вредители, остатъци от почистващи и дезинфекционни препарати.

*Оценка:* При спазване указанията за употреба, както и на плановете за почистване, дезинфекция и борба с вредителите, заплахата за здравето е ограничена.

#### **Биологични опасности**

При клането на животни и раздробяването на месото, трябва да се очакват следните биологични опасности:

- замърсяването на месото с ТСЕ- възбудители: ЕО е предоставила подробна оценка, относно опасностите за здравето на хора и животни от BSE/TSE към Регламент (ЕС) № 999/2001 на Европейския парламент и на Съвета с предписания за предотвратяване, конт-

рол и унищожаване на определени предаваеми спонгиформни енцефалопатии [3]. Тя не е обект на тази наредба .

- *Замърсявания с патогенни зародиши:* при обичайните кланични технологии може да се получи замърсяване на месото с патогенни микроорганизми (салмонели, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, ентеропатогенна *Escherichia coli*, *Clostridium botulinum*, *Clostridium perfringens*, *Bacillus cereus*, *Campylobacter jejuni / coli*, *Yestinia enterocolitica*). Видът и количеството на зародишите зависи от поддържането на добра хигиенна практика.

*Оценка:* Биологичните опасности, които се появяват по време на клането при замърсяването на месото (патогенни микроорганизми) не могат нито да се отстранят, нито да се редуцират в приемлива степен по време на процеса и в последващото съхранение. Спазването на законите предписания може да въздейства срещу по-нататъшното размножаване на зародишите.

Опасностите могат да се класифицират като ограничени при оптимално организиране на работните процеси, съобразени с даденостите на съоръженията, както и при кпазване на добра хигиена по време на клане, незабавно охлаждане на месото, добро изсушаване на повърхността (предотвратяване на образуването на конденз с помощта на добра вентилация).

#### **Контролни опорни точки на хигиената при клане**

На базата на анализ на опасностите са констатирани описаните по-долу контролни опорни точки, относно хигиената при клането [2]. За получаване на указания за работа и за редовна проверка се препоръчват специфични контролни карти.

##### *- Съоръжения, машини и уреди*

При новите съоръжения, машини и уреди трябва да се внимава за тяхната изрична пригодност за целите на хранителната промишленост; това е така, когато апаратите съответстват на СЕ-нормите. Помещенията, оборудването и работните инструменти трябва да се поддържат и почистват редовно. Те се поддържат постоянно в чисто и безупречно състояние. Препоръчва се да се води документация за поддръжката.

##### *- Доставка на животни за клане*

Превантивна мярка срещу внасяне на патогенни микроорганизми в кланичния процес е осигуряването на чисти кланични животни.

При доставката на животни за клане трябва максимално да се избягва стресът. При разтоварване, подготовка за клане, зашеметяване е важна спокойната и щадяща обработка на животните. При безстресовото клане се намалява наговарването на кръвообръщението и имунната им система и впоследствие зреенето на месото протича оптимално.

##### *- Кланичен процес*

Всеки следващ етап от работата по време на клане е по-чист от предходния, затова трябва да се избягва пресичането на пътищата на работните процеси и особено преминаването от по-чисто в по замърсено помещение. Това важи и за работните съоръжения. Трябва да се избягва и излишната влага и замърсявания от впръскването на вода.

По време на отстраняването на кожата, външната ѝ окосмена страна не трябва да попада в контакт с кланичния труп и помощните съоръжения в никакъв случай не трябва да докосват месото. За избягване на замърсяването на месото с патогенни микроорганизми при критичните етапи на процеса, трябва да се използва техниката с два ножа: кожата да се отдели с първия нож, а следващите работни стъпки да се извършват с втори, чист нож.

Хранопроводът и гръклянът не бива да се нараняват при обезкървяването и трябва да се предприемат мерки срещу изтичането на стомашно-чревното съдържание. Затова е необходимо хранопроводът и гръклянът да се запущат.

Кланичният труп не трябва да е замърсен с изпражнения. Замърсяването веднага се отстранява с изрязване или друг метод със същото въздействие. Изплакването не се предпочита, тъй като замърсяването се разпространява върху по-голяма повърхност и наличието на влага благоприятства развитието на микроорганизми.

При отстраняване на вимето кланичният труп не трябва да се замърсява с мляко и коластра.

Преди края на проверката на месото, всички части на тялото на животното трябва да бъдат подредени така, че трупът и субпродуктите на едно животно да не докосват тези на друго животно. При клане на преживни животни трябва да се предотврати замърсяването с SRM (специфицирани рискови материали). SRM е необходимо да се събират в специално обозначени и оцветени контейнери, за да се предотврати размяна.

Трябва да се гарантира вземането на BSE и трихинови проби, както и проби за пестициди. Това изисква персоналът да е подходящо обучен и мотивиран.

- *Охлаждане на месото.*

Когато цехът за транжиране се намира на същото място, където е кланичният цех и трупът преминава директно от кланичната линия в помещението за транжиране или се съхранява временно в помещение за охлаждане, то транжирането на месото трябва да се извърши в неохладено състояние, или във фазата на охлаждане. След това месото, което няма да се преработва до определени продукти в неохладено състояние, се обвива, опакова и се охлажда до +5<sup>0</sup>C.

За производство на определени разфасовки в неохладено състояние се изисква разрешително от отговорната инстанция, така, че:

А) транспортът от едно предприятие към друго да се извършва в съответствие с предписанията на властите;

Б) Месото да напусне незабавно кланичното предприятие или транжорния цех и транспортът да не продължи повече от 2 часа.

След проверката и транспортирането му, месото трябва веднага да се охлади равномерно и без прекъсвания до максимална вътрешна температура +5<sup>0</sup>C, а субпродуктите – до +2<sup>0</sup>C.

Месото, предназначено за замразяване, се замразява незабавно след фазата на охлаждане.

При транспорта и съхранението, както и при транжирането, обвиването и опаковането на месото, трябва да се спазва температурата от +5<sup>0</sup>C, а за вътрешностите +2<sup>0</sup>C. За тази цел температурата в помещението трябва да е максимално +12<sup>0</sup>C. Месото се изнася в работните помещения само при необходимост

Температурата на охлаждане и замразяване зависи от предназначението на месото и целевия срок на годност. Охлаждането на месото се наблюдава с калибрирани и узаконени

измервателни апарати. Охлаждащите инсталации да се поддържат редовно, а температурата в помещенията да се измерва и документира. Температурата на месото се контролира с цел проверка на охладителния режим, като се вземат проби за спазване на необходимите и гранични стойности.

С наблюдаването на охладителния режим се намалява опасността от размножаване на микроорганизмите - причинители на болести и развала на месото, породени от недостатъчното му охлаждане. Едно добро подсушаване преди и след охлаждането предотвратява също нежеланото размножаване на микроорганизми.

Кланичните трупове и субпродуктите им не трябва да се съхраняват прекалено нагъсто, или да се опаковат прекалено плътно.

Особено важно е капацитетът и мощността на охлаждащите инсталации да е достатъчен за количеството охладено месо. Трябва да се избягва препълването на хладилното помещение. Важно е да се разработят и тестват аварийни (предупредителни) системи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Насоки при разработване и въвеждане на HACCP системи в хранително вкусовата промишленост, съгласно националните, европейските и международните изисквания и законодателство, Moody International Training Division, 2003
2. HACCP–основни насоки за намаляване на здравния риск при производството на месо и месни продукти, ACD/VOCA, FLAG, София, 1999
3. CODEX ALIMENTARIUS, (2005), Report of the 37-th sessions of the codex committee on food hygiene, Argentina, p 72-76
4. Hathway S., Management of food safety in international trade, Food Control 10 (1999), p 247-253.

**„ТЕОРЕТИЧНА ИНЖЕНЕРНА ХИМИЯ. МОДЕЛИРАНЕ И СИМУЛИРАНЕ”**

**от проф. Христо Бояджиев  
(РЕЦЕНЗИЯ)**

Драгомир Добруджалиев

**“THEORETICAL CHEMICAL ENGINEERING. MODELING AND SIMULATION”**

**by Prof. Christo Boyadjiev**

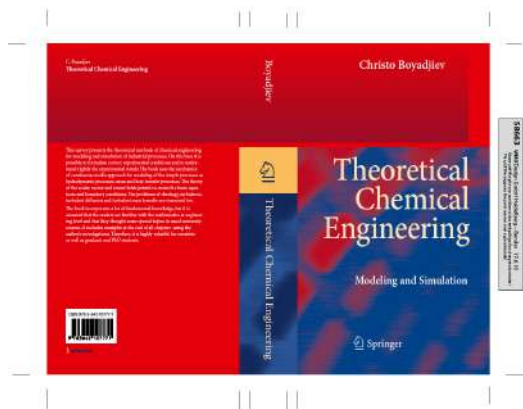
Dragomir Dobrudzhaliev  
E-mail: [DragoDob@yahoo.com](mailto:DragoDob@yahoo.com)

**ABSTRACT**

*The theoretical methods of chemical engineering for modeling and simulation of industrial processes are surveyed in this book. On this basis it is possible to formulate correct experimental conditions and to understand correctly the experimental results. The book uses the mechanics of continuous media approach for modeling of the simple processes as hydrodynamic processes, mass and heat transfer processes. The theory of the scalar, vector and tensor fields permits to create the basic equations and boundary conditions. The problems of rheology, turbulence, turbulent diffusion and turbulent mass transfer are examined too. This book can be used as a basis for theoretical and experimental investigations in the field of the chemical engineering. The methods and analyses presented permit theoretical problems to be solved, the experimental conditions to be correctly formulated, and the experimental results to be interpreted correctly.*

*The fundamental suggestion in this book is the necessity for full correspondence (direct and inverse) between the separated physical effect in the process and the mathematical (differential) operator in the model equation.*

**Key words:** *chemical engineering, modeling, simulation, theoretical methods*



технологични процеси. Целта на монографията е представена и на нейното мото, което е брилянтната мисъл на Макс Планк за ролята на теорията в науката.

Една от основните задачи на инженерната химия, като изключително приложна наука, е количественото описание на производствените процеси. За това в първата част авторът разглежда моделите на елементарните процеси като хидродинамични, дифузионни, процеси за пренос на топлина и маса и др., които са в основата на химико-технологичните превръщания. Моделирането на сложните процеси в химичното инженерство се представят посредством връзка на механизма на процесите и тяхното математично описание. Извършена е класификация на моделите според познанията за техният механизъм, като при липса на такива се използват регресионни модели. Разгледани са също много примери за линейно и нелинейно масопренасяне.

В монографията „Теоретична инженерна химия. Моделиране и симулиране”<sup>1</sup>, издадена от престижното германско издателство Springer, с автор професор Христо Бояджиев<sup>2</sup> са представени теоретични модели за моделиране и симулиране на химико-



Във втората част се акцентира на теоретичния анализ на моделите на инженерно-химичните процеси. Качественият анализ изисква обобщени променливи и показва степента на различните физични ефекти, участващи в сложните процеси. На тази база са показани критериите за подобие и физическо моделиране. Количественият анализ е свързан с проблемите на мащабния преход и статистическият анализ на моделите. Анализът за тяхната стабилност позволява появата на ефекти при нелинейното масопренасяне и критерии за самоорганизиране на дисипативни структури с интензивно масопренасяне.

Третата част е насочена към изчислителните проблеми при моделиране и симулирането. Представени са редица аналитични и числови методи за решаване на тези модели, описани с диференциални уравнения. Определянето на параметрите на модела е свързано с решаването на обратни задачи. Представен е също и итеративен метод за решаване на некоректните задачи. Разгледани са множество оптимизационни методи при параметричната идентификация.

Четвъртата част представя моделиране и симулиране на химико-технологични системи (ХТС). Симулацията на ХТС е въз основа на структурния системен анализ. Оптималният синтез на ХТС е разгледан в случай на топлинно-интегрирани системи.

Тази монография може да се използва за теоретични и експериментални изследвания в областта на химичното инженерство. Представените методи и анализи позволяват решаването на теоретични проблеми, коректно формулиране на експерименталните условия и правилно интерпретиране на получените експериментални резултати.

Основната идея на монографията е необходимостта от пълно съответствие между отделните физически ефекти на процеса и математическите оператори в уравненията на модела.

Появата на тази монография е плод на дългогодишната работа и постиженията на проф. Христо Бояджиев в областта на инже-

нерната химия. Тя е добро учебно пособие за студенти по специалността „Химично инженерство”, както и за всички останали химико-технологични специалности, подготвящи бъдещи инженер-химици. Монографията може да се използва като ефективно инструментално средство от магистри, докторанти, изследователи и научни работници, технолози от производствата, които вникват в дълбочина на извършващите процеси при химико-технологичните превръщания. Тази изключителна монография може да се прилага и за решаването на различни проблеми в съвременното химично инженерство, както и в областта на други приложни науки, използвайки методите на моделиране и симулиране.

1. Boyadjiev, Christo. *Theoretical Chemical Engineering. Modeling and Simulation*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
2. Проф. Христо Бояджиев е роден през 1936 г. Завършва ХТИ – София, през 1960 г. Постъпва в БАН през 1962 г., научен сътрудник – 1963 г., старши научен сътрудник – 1971 г., професор – 1981 г., кандидат на техническите науки – 1968 г. (Москва), доктор на техническите науки – 1978 г. (София). Чуждестранен член на Руската академия за естествени науки – 2008 г., носител на ордени „Кирил и Методий I ст.” – 1986 г. и „Михаило Ломоносов” – 2006 г. (на Руската Федерация). Автор на над 190 научни труда (над 85 % публикувани в чужбина и над 25 % самостоятелни) и 6 монографии на български – 1 (1993), руски – 2 (1988, 1996) и английски – 3 (1984, 2000, 2010), от които 2 самостоятелни и 2 публикувани в чужбина (Elsevier, Springer). Изготвил над 100 рецензии на дисертационни и хабилитационни процедури в България и чужбина. Главен редактор на научното списание на Руската Академия на Науките „Transaction of Academenergo” (Казан). Дългогодишен лектор в Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас.

**ИЗПЪЛНЕНИЕ НА ПРОЕКТ „ПРОГРАМИ И ИНСТРУМЕНТИ ЗА ПОВИШАВАНЕ НА НАУЧНИЯ ПОТЕНЦИАЛ НА ДОКТОРАНТИ, ПОСТДОКТОРАНТИ И МЛАДИ УЧЕНИ В ОБЛАСТТА НА ХИМИЧНАТА И БИОХИМИЧНАТА ТЕХНОЛОГИЯ И ОПАЗВАНЕТО НА ОКОЛНАТА СРЕДА”, ЗА ПЕРИОДА ЮНИ 2010 – ОКТОМВРИ 2010**

Венко Бешков, Петко Петков

**IMPLEMENTATION OF THE PROJECT “PROGRAMS AND TOOLS FOR ENHANCING THE SCIENTIFIC POTENTIAL OF PHD, POSTGRADUATE AND YOUNG SCIENTISTS IN THE FIELD OF CHEMICAL AND BIOCHEMICAL TECHNOLOGY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION”, FOR THE PERIOD JUNE 2010 – OCTOBER 2010**

Venko Beshkov\*, Petko Petkov\*\*

\*Institute of Chemical Engineering, Bulgarian Academy of Sciences

\*\*Assen Zlatarov University – Burgas

E-mail: bioreac@bas.bg; rector@btu.bg

**ABSTRACT**

*Two-year project “Programs and tools for enhancing the scientific potential of PhD, postgraduate and young scientists in the field of chemical and biochemical technology and environmental protection”, funded by European Social Fund, has been implemented in partnership by Institute of chemical engineering – BAS and Assen Zlatarov University – Burgas, under the guidance of prof. Venko Beshkov and prof. Petko Petkov.*

**Key words:** *project, programs, scientific potential, young scientists, chemical and biochemical technology, environmental protection.*

Проектът е двугодишен, с бюджет 311 225,64 лв. и се изпълнява съвместно от Института по инженерна химия (Водеща Организация) при БАН и Университета „Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас (Партньор) чрез Договор № BG051PO001 – 3.3.04/30/28.08.2009. Целевата група (ЦГ) по проекта включва 22 човека – докторанти, постдокторанти и млади учени. Ръководител на проекта е проф. д-н Венко Бешков от ВО, а отговорник от П – проф. Петко Петков. Целите на проекта се реализират чрез изпълнението на три Дейности. Чрез Дейност 1 и Дейност 2 се осъществяват тримодулни програми за обучение, подпомагане на изследователската дейност и мобилността за докторантите и съответно – за постдокторантите и младите учени. За всеки от ЦГ е определен ръководител или наставник, който следи за изпълнението на програмата му. Дейност 3 е свързана с Наблюдение и оценка на текущото научно ниво на всички участници в ЦГ и провеждане на ежегодни

Лятна школа и съпътстваща Работна среща за ЦГ.

С финансовата помощ от Европейския социален фонд по проекта за периода от юни до октомври 2010 беше извършено следното:

Проведени бяха 2 обучителни специализирани курса в Университет „Проф. д-р Асен Златаров” и езикови обучения по английски и немски език за членовете на ЦГ.

Участниците от ЦГ изготвиха 18 научни публикации за реномирани научни списания, защитени са 2 дисертации за ОНС доктор и са открити 71 цитата. Една от публикациите (на Елисавета Кирилова) е селектирана в бюлетин към Директората по Околна среда на Европейската комисия.

Участниците от ЦГ представиха на национални и международни конференции в България 29 доклада и постерни съобщения на участниците в ЦГ. Три от участията бяха отличени и с грамоти (Десислава Колева, Адриана Георгиева, Живко Иванов).

От 6 до 8 юли 2010, Партньорът организира и проведе в Бургас Лятна школа и Работна среща за цялата ЦГ. Бяха представени 21 доклада от ЦГ и 3 пленарни лекции от водещи учени в направления *Химична технология*, *Биохимична технология* и *Опазване на околната сред*, които са публикувани на CD.

Поддържат се две интернет страници за изпълнението на дейностите и постигнатите резултати:

[www.btu.bg/bg/Aktualno/site-proekt-final/meeting.html](http://www.btu.bg/bg/Aktualno/site-proekt-final/meeting.html),

[www.pse.ice.bas.bg:8080/PhPS\\_WWW\\_Finale/bulgarian/PhPS\\_HOME.html](http://www.pse.ice.bas.bg:8080/PhPS_WWW_Finale/bulgarian/PhPS_HOME.html)

През втората проектна година ще се изпълняват основно модули изследователска работа и мобилност на ЦГ и се планира провеждането на втората Лятна школа.