

ТОМ XLII. КНИГА 1. СЪДЪРЖАНИЕ

<i>Петко Петков,</i> 50 години Университет „Проф. д-р Асен Златаров“	7
<i>Мариана Тавлиева, Веляна Георгиева,</i> Влияние на изотопния ефект на разтворителя върху електротранспортните характеристики на халкогенитните йони	11
<i>Яна Колева,</i> Влияние на някои антибактериални сулфонамиди в околната среда	17
<i>Диляна Звездова, Евдокия Сотирова, Неделчо Неделчев,</i> Неизотермичен кинетичен анализ на термичното разпадане на хитозан от раци от Черно море	21
<i>Димитрина Кирякова, Людмила Борисова, Атанас Атанасов, Георги Костов,</i> Влияние на природата на наноглините върху свойствата на нанокompозити на основа винилен флуорид – хексафлуоропропенов съполимер, получени чрез смесване от стопилка	27
<i>Димитрина Кирякова, Стилияна Михалева, Атанас Атанасов, Андон Попов,</i> Фотоокислителна способност на кобалтов ацетилацетонат като прооксидант за полиетилен висока плътност	33
<i>А. Попов, Т. Ангелов, Х. Узов, В. Велев, С. Михалева,</i> Деформационно якостно поведение на ПКЛ. I. Изотропно състояние	39
<i>Недялка Петкова, Иван Рангелов,</i> Изследване на корозионните процеси и методи за редуцирането им в хидроочистващи инсталации в нефтопреработването	45
<i>Антон Паличев, Йорданка Ташева, Петко Петков,</i> Изследвания на фазовата толерантност на различни бензин-алкохолни смеси	51
<i>Вичо Халваджиев, Недялка Бенова, Петко Петков,</i> Оценяване на качеството на суровината и прогнозиране на някои показатели на тежките нефтени остатъци	56
<i>Добрoмир Йорданов, Николай Добрев,</i> Анализ на работата на инсталация „Сярно-кисело алкилиране“ (СКА) и представяне на алгоритъм за отстраняване на несъответствия	61
<i>Е. Покровская, А. Шебаров, Ю. Ковалчук, Ж. Стефанов,</i> Биоциди от ново поколение, обезпечавщи дълготрайност на строителните конструкции в условията на повишена влажност на атмосферата	67
<i>Надка Бакалова, Светла Петрова, Димитър Колев,</i> Ензимна хидролиза. Получаване на ксилоолигозахариди чрез ксиланази от ASPERGILLUS SPP	73
<i>Добрoмир Йорданов, Галина Йорданова,</i> Анализ на причините да спад в производството на фирма за месо и месни продукти	77

<i>Диана Инджелиева, Катя Вълкова-Йоргова,</i> Влияние на свободните и микрокапсулирани LACTOBACILLUS PLANTARUM с пробиотични свойства в колбаси тип „луканка”	83
<i>Д. Илиева, А. Дамянов, И. Беловски,</i> Термопредупредително средство за незрящи	89
<i>Магдалена Долгерова, Румяна Матева, Емил Богословов, Васил Василев,</i> Натурни изследвания на задържането на автомобилния поток на кръстовища в Бургас, централна градска част	93
<i>Йордан Георгиев, Лилия Анастиева,</i> Електронен часовник, захранващ се от възобновяем енергиен източник и сверяващ се от RDS на радиото	97
<i>Л. Анастиева, Ю. Петров, Й. Георгиев, И. Беловски, Ст. Едрев,</i> Програмна реализация на компютърна лаборатория на базата на MATLAB-GUIDE	100
<i>Станчо Едрев, Юлиян Петров, Емил Богословов,</i> Автоматизиран избор на лагер по каталог чрез програмата MATLAB-GUIDE	103
<i>Благой Мечков, Вера Мечкова, Васил Василев, Ирина Кънчева,</i> Възможности за използването на енерго-ефективни източници на светлина за битово осветление	106

50 ГОДИНИ УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р А. ЗЛАТАРОВ“ - БУРГАС

В продължение на своето 50-годишно съществуване най-голямата държавна академична структура в Югоизточна България - Университет „Проф. д-р Асен Златаров“-Бургас, извоюва и убедително отстоява своето национално и международно признание, своето достойно място в образователното и научно пространство.

Първоприемник на настоящата управленска структура е основаният на 6 октомври 1963 година с Указ № 162 на Министерски съвет Химико-технологичен институт с първи ректор проф. д-н Иван Младенов. Пет години по-късно, през 1967 г., с акт на Президиума на Народното събрание, институтът е преобразуван във Висш Химико-технологичен институт и приема името на големия учен, хуманист и общественик проф. д-р Асен Златаров.

За успешното развитие на ХТИ и ВХТИ голям принос имат следващите ректори: проф. ктн Цветан Обретенов и проф. кхн Гергина Ангелова.

През 1988 година ректорът проф. ктн Иван Добревски предприе първата стъпка към прерастването на института в модерна университетска структура чрез присъединяването му към Магна харта на европейските университети. Усилията за създаване на университетска структура бяха продължени и от следващите ректори - проф. д-н Аристотел Димов и проф. д-н Тодор Пеев.

Интензифицирането на процесите за създаване на класическа университетска структура и поставянето на жалоните за нейното проспериращо развитие безспорно се свързват с името на ректорите доц. д-р Николай Ралев, проф. д-н Димитър Каменски, както и с настоящото ректорско ръководство.

През 1995 г. бяха създадени два нови факултета — Стопански и Хуманитарен, а на 21 юли 1995 год. с решение на Народното събрание ВХТИ е преобразуван в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ със седалище Бургас.

Две години по-късно, през 1997 г., с ПМС № 16 и 17 бяха реструктурирани съществуващите полувисши институти на територията на гр. Бургас и бяха включени като основни структурни звена в новата университетска структура като 3 колежа - Колеж по туризъм, Медицински колеж, Технически колеж и Педагогически факултет.

С ПМС № 36/2000 г. бе направено ново преобразуване - от наличните факултети и колежи със статут на юридически лица бе създадена хомогенна академична структура, представена от 3 факултета; 3 колежа и 2 департамента.

Тези промени дадоха реални възможности и тласък за развитието на настоящата обединена университетска структура. И както е уникална духовната същност на нашия патрон - проф. д-р Асен Златаров, съчетала в себе си учения, учителя, философа, общественика, публициста, така и нашата университетска структура през годините на своето 50-годишно функциониране и метаморфози се утвърди като единен уникален център, съчетал в себе си богатството и палитрата на образователния, научния и духовен потенциал във водещи стопански области: химия, физика, техники и технологии, електроника и информатика, икономика, туризъм, здравеопазване и спорт, педагогика, както и редица други хуманитарни и обществени науки.

Към настоящия момент в Университета се обучават студенти и докторанти в общо 29 акредитирани специалности на ОКС „Бакалавър“ и „Професионален бакалавър“ и в

над 60 акредитирани специалности на ОКС „Магистър“, разпределени по професионални направления и научни области, както следва: Факултет по природни науки; Факултет по технически науки; Факултет по обществени науки; Колеж по туризъм; Медицински колеж; Технически колеж.

Образователният и научен процес се подпомагат от следните звена: Департамент за езиково обучение, Централна научноизследователска лаборатория, Компютърен център, Библиотечно-информационен център, Център за кариерно развитие, Учебно-производствен комплекс, Издателска база.

Организацията и управлението на образователните и научни дейности в Университета са в пълен синхрон с европейските директиви и критерии за осигуряване на качество и ефективност на образователно-изследователските процеси и се осъществяват от висококвалифициран академичен състав.

Гордост за всички нас - студенти, докторанти, преподаватели, ръководство, е, че Университетът е класиран на едно от първите места в българската система Хирш за принос в науката.

Средногодишно Университетът обслужва 120 договора по научноизследователска дейност.

Уникална за Университета, в национален и международен мащаб, е Лабораторията за математична химия и химична информатика с ръководител проф. дхн Ованес Мекенян. За своята над 25-годишна престижна научна дейност проф. Ованес Мекенян бе удостоен с наградата „Питагор 2012 г.“ През 2013 г. същата награда в областта на техническите науки бе присъдена на проф. дмн Красимир Атанасов.

Университетът разполага със съвременна материално-техническа, учебна, информационна, спортна, социална база, състояща се от 6 учебни корпуса, спортни бази, 3 студентски общежития и 3 студентски стола, център за медицинското обслужване.

В резултат на устойчивото си развитие той се утвърждава като желан и предпочитан партньор в образователното, професионалното и научното пространство в страната и в чужбина. Имаме сключени 39 договора за сътрудничество. По Университетска Харта „Еразъм“ се осъществява преподавателска и студентска мобилност в рамките на 35 договора с университети в чужбина.

Поради доверието към образователния, научния и ресурсен потенциал, който притежава Университетът, се забелязва тенденция за нарастване интереса на бизнеса към нас. Това е ясен знак за адекватността на образователния и научен продукт, който предоставяме на обществото в отговор на перманентната динамика и потребностите на регионалния, национален и международен трудово-професионален пазар. Като подкрепя на тази тенденция със задоволство и гордост ще посочим успешната реализация на нашите възпитаници в страната и чужбина .

Положителен атестат за устойчивото развитие на нашата Бургаска Алма матер е получената от НАОА висока оценка и нова 5-годишна институционална акредитация, както и положителните проектни и програмни акредитации по обучаваните специалности.

В процедура за разкриване от МС и НС е положително акредитирано ново структурно звено - Факултет по обществено здраве и здравни грижи, за нуждите на който се строи модерен специализиран учебно-практически корпус.

За значителен принос в образователната и научна дейности Университетът е получил редица престижни отличия и награди, които са ярко доказателство за високите обществени оценки, признание и доверие в качеството, ефективността и конкурентоспособността му.

Тези резултати са немислими без наличието на оптималното съчетание на академизма, творческия дух и професионално-личностната активност на преподаватели, студенти, докторанти, служители; без разширяването и утвърждаването на демократичното и иновативно управление на цялостната университетска структура.

Академичното ръководство си поставя като приоритети на нашето бъдещо развитие изпълнението на водещите европейски образователни и научни инициативи и директиви за постигане на целите на Стратегия „Европа 2020“, а именно:

- спешно инвестиране във висококачествено, модернизирано и реформирано обучение, което ще помогне за преодоляване в краткосрочен план на последиците от кризата и дългосрочно подобряване благосъстоянието и качеството на живот;

- успешно реализиране на двете водещи и стратегически инициативи на „Европа 2020“: „Младежта в движение“ и „Програма за нови умения и работни места“.

В унисон с тези стратегически цели и директиви, бяха иновирани Мисията, целите и приоритетите на цялостното функциониране на Университета.

Направената равностметка ми дава основание да изразя своята увереност, че въпреки усложнената икономическа и политическа обстановка в страната ни, водени от стратегическия девиз „Развитие, растеж, инвестиции, доходи“, всички ние - заедно и с нараснала академична отговорност, ще съумеем да осигурим по-нататъшното устойчиво и проспериращо развитие на нашата Бургаска Алма матер, ще укрепваме завоювания национален и международен престиж и обществено признание, ще отстояваме своето достойно място в ранглистата на модерните и съвременни образователно-научни структури.

Като Ваш Ректор, от името на академичното ръководство и лично от свое име, Ви поднасям най-искрените благопожелания за здраве, жизнерадост, творчески амбиции, академична дързост и отдаденост за просперитета на всички нас и на всеки от нас, за просперитета на нашия Университет, за издигане и утвърждаване академизма и духовността на нашия любим Бургас!

Честит 50-годишен юбилей, скъпи приятели!



проф. д-р Петко Петков
Ректор на Университет „Проф. д-р А. Златаров“

ВЛИЯНИЕ НА ИЗОТОПНИЯ ЕФЕКТ НА РАЗТВОРИТЕЛЯ ВЪРХУ ЕЛЕКТРОТРАНСПОРТНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ХАЛКОГЕНИТНИТЕ ЙОНИ

Мариана Тавлиева, Веляна Георгиева

INFLUENCE OF THE ISOTOPE EFFECT OF THE SOLVENT ON THE ELECTROTRANSPORT CHARACTERISTICS OF CHALCOGENITE IONS

Mariana Tavlieva, Velyana Georgieva
E-mail: mariana_tavlieva@btu.bg

ABSTRACT

The influence of the isotope effect was studied on the basis of conductometric measurements of the electrical conductivity in light and heavy water of four chalcogenites: SeO_2 , NaHSeO_3 , Na_2SeO_3 and K_2TeO_3 . The obtained electrotransport characteristics in the two solvents were compared and conclusions were made about the structure of the solutions. Some trends were established and discussed.

Key words: electrical conductivity, chalcogenite ions, light and heavy water, isotope effect

ВЪВЕДЕНИЕ

Развитието на високите технологии и стремежът за получаване на нови материали с ценни за практиката свойства стимулира синтезирането и изучаването на нови селенити и телурити [1–3]. Основните реагенти за получаване на всички селенити и телурити са селеновият диоксид, натриевият селенит и калиевият телурит. През последните години особено се засили интересът към изучаване електротранспортните характеристики на някои йони в тежка вода [4–7]. Този интерес е свързан както с изучаване изотопния ефект на разтворителя върху електротранспортните характеристики на йоните [8], така и с възможността на някои йони на тежки елементи да забавят бързите неутрони, като се добавят малки количества техни соли в тежката вода, използвана като модератор в ядрените реактори тип CANDU.

Целта на настоящата работа е да се изучи влиянието на изотопното заместване във водата като разтворител, отчитайки различните диелектрична проникваемост, вискозитет и плътността на H_2O и D_2O , върху структурата и свойствата на разредените разтвори на SeO_2 , NaHSeO_3 , Na_2SeO_3 и K_2TeO_3 , сравнявайки електротранспортните характеристики на халкогенитните йони при стандартна температура 25°C .

ЕКСПЕРИМЕНТ

За определяне специфичната електропроводност на разтворите в лека и тежка вода е използван дигитален кондуктометър Inolab Level-1 WTW (Германия) с константа на кондуктометричната клетка $0,4752 \text{ cm}^{-1}$. Измерването на специфичната електропроводност на разтворите в зависимост от температурата и концентрацията е проведено в термостатирано стъклено съдче с обем 70 cm^3 (запушено с гумена тапа за избягване увеличаване електропроводността на разтворите от разтварянето на CO_2 и други газове от въздуха), в което са поставени по 50 cm^3 от изследваните разтвори. Температурата на разтворите е поддържана с воден термостат Ultrathermostat U-1 (Германия) с точност $\pm 0,05^\circ\text{C}$, а разбъркването (600 min^{-1}) е осъществено с електромагнитна бъркалка WLW (Германия). Относителната грешка на измерванията по време на експериментите е не по-голяма от 0,1%.

При кондуктометричните измервания са използвани следните реактиви: SeO_2 с квалификация puriss. на фирмата Aldrich; NaHSeO_3 с квалификация puriss. на фирмата BDH; Na_2SeO_3 с квалификация puriss. на фирмата Aldrich; K_2TeO_3 с квалификация puriss. на фирмата Aldrich; бидестилирана дейонизирана вода със специфична електропроводност $\kappa = 9,2 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ при 25°C ; D_2O с квалификация puriss. p. a. на фирмата Fluka със специфична

електропроводност $\kappa = 3,8 \cdot 10^{-7}$ S/cm при 25°C.

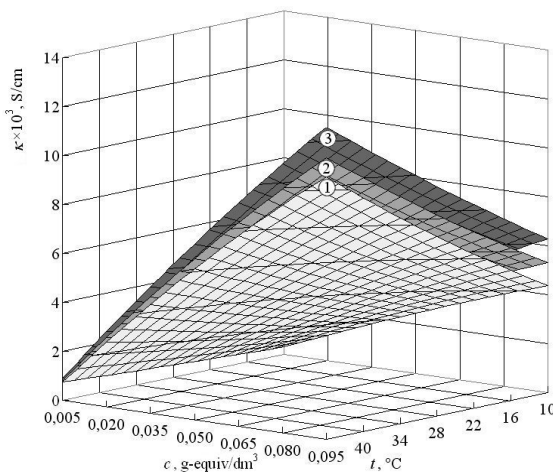
Изходните разтвори на SeO_2 , NaHSeO_3 , Na_2SeO_3 и K_2TeO_3 в лека вода и на SeO_2 , Na_2SeO_3 и K_2TeO_3 в тежка вода са получени чрез разтваряне в съответния разтворител при 20°C в мерителни колби от 250 cm³. Разтворите са стандартизирани чрез йодометрично титруване за Se(IV) [9] и чрез обратно титруване за Te(IV) [10], съответно. Чрез разреждане на аликвотни части от изходните разтвори с бидестилирана дейонизирана вода, съответно за разтворите в обикновена вода, и D₂O, за разтворите в тежка вода, са приготвени серии от по осем разтвора. Концентрацията на разтворите е така подбрана, че да са валидни уравненията за силни или слаби електролити, използвани по-късно при пресмятанията. На всеки от така получените разтвори са измерени стойностите на специфичната електропроводност през един градус в температурния интервал 12 – 45°C.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Обобщавайки резултатите от кондуктометричните изследвания на електропроводността на разтворите на SeO_2 , NaHSeO_3 , Na_2SeO_3 и K_2TeO_3 в обикновена и тежка вода, могат да се направят изводи относно влиянието на изотопния ефект върху електротранспортните характеристики на халкогенитните йони. Въз основа на измерените стойности на специфичната електропроводност на разтворите е изучена температурната и концентрационната им зависимост [4–7,11]. На фиг. 1 са представени повърхностите, описващи зависимостта на специфичната електропроводност на разтворите на силните електролити NaHSeO_3 , Na_2SeO_3 и K_2TeO_3 в обикновена вода от температурата и концентрацията.

От фиг. 1 се вижда, че специфичната електропроводност на разтворите в обикновена вода при дадена температура и концентрация расте в реда $\text{NaHSeO}_3 < \text{Na}_2\text{SeO}_3 < \text{K}_2\text{TeO}_3$. Като се включи при съпоставката и специфичната електропроводност на разтворите на SeO_2 в H₂O, редът добива следния вид: $\text{H}_2\text{SeO}_3 < \text{NaHSeO}_3 < \text{Na}_2\text{SeO}_3 < \text{K}_2\text{TeO}_3$. Същата тенденция се наблюдава и при разтворите в тежка вода: $\text{D}_2\text{SeO}_3 < \text{Na}_2\text{SeO}_3 < \text{K}_2\text{TeO}_3$, като в случая стойностите на κ са по-малки поради изотопното заместване на по-леките H атоми с два пъти по-тежките D атоми. Изведени са съответните емпирични уравнения,

описващи тези повърхности, респ. явния вид на функцията $\kappa = f(t, c)$ [4–7,11].



Фиг. 1. Зависимост на специфичната електропроводност на разтвори на: 1 – NaHSeO_3 , 2 – Na_2SeO_3 и 3 – K_2TeO_3 в обикновена вода от температурата и концентрацията

За да се сравнят различните електролити един с друг, електропроводността е отнесена към единица концентрация. Концентрацията в случая е изразена в g-equiv/dm³; така в съпоставяните разтвори се намират химически сравними количества от тях. Използвайки измерените стойности на специфичната електропроводност на разтворите при съответните температури и концентрации и връзката между специфичната κ и еквивалентната Λ електропроводност, са изчислени стойностите на еквивалентната електропроводност на SeO_2 , NaHSeO_3 , Na_2SeO_3 и K_2TeO_3 в H₂O, респ. D₂O.

Еквивалентна електропроводност на анионите λ_- зависи от външното налягане, температурата и концентрация на разтвора, както и от тяхната природа и вида на разтворителя. Поради това, елиминирайки три от факторите: налягане, температура и концентрация, чрез провеждане на измерванията на специфичната електропроводност на разтворите при атмосферно налягане и сравнявайки получените стойности при 25°C и при безкрайно разреждане, могат да се направят изводи относно влиянието на разтворителя върху стойността на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане λ_-^0 на изследваните халкогенитни йони. В таблица 1 са представени получените стойности при няколко температури.

Таблица 1. Стойности на λ_-^0 , S.cm²/g-equiv за някои халкогенитни аниони в H₂O и D₂O при различни температури

$t, ^\circ\text{C}$	SeO ₂		NaHSeO ₃		Na ₂ SeO ₃		K ₂ TeO ₃	
	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	
12	28,52	24,87	28,03	56,27	44,28	46,82	34,99	
15	32,51	26,55	32,00	61,14	48,35	51,07	38,24	
20	39,05	31,81	38,51	69,81	55,57	58,62	44,17	
25	45,67	35,98	45,12	78,72	63,04	66,61	50,41	
30	54,08	39,38	53,49	88,23	71,00	75,23	56,96	
35	62,39	46,86	61,69	98,21	79,12	84,27	63,79	
40	69,29	50,58	68,40	108,58	87,73	93,85	71,06	
45	79,33	58,22	78,31	119,14	96,37	103,77	78,64	

От таблица 1 се вижда, че с повишаване на температурата стойностите на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане на HSeO₃⁻ (DSeO₃⁻), SeO₃²⁻ и TeO₃²⁻ аниони закономерно нарастват. Замяната на H₂O с D₂O като разтворител, независимо от температурата, води до намаляване стойностите на λ_-^0 на съответните йони. Причините за това са по-високите стойности на плътността, вискозитета и диелектричната проницаемост на тежката вода, при което диелектричната проницаемост оказва сравнително малко влияние, тъй като изотопният ефект върху стойността λ_-^0 е само 0,4% при прехода от H₂O към D₂O, а промяната във вискозитета е близо 23% [12]. По-малките стойности на λ_-^0 на HSeO₃⁻ йон в сравнение с тези на SeO₃²⁻ и TeO₃²⁻ йон се дължат на два пъти по-малкия му заряд, а по-ниските стойности на λ_-^0 на TeO₃²⁻ йон в сравнение с тези на SeO₃²⁻ йон – на по-големия атомен (йонен) радиус на телура и произтичащия от там по-голям обем на TeO₃²⁻ анион. Затова следва да се очакват и различия в кинетичните характеристики на тези йони в двата разтворителя.

Използвайки определен математичен апарат, са изчислени параметрите, характеризиращи кинетиката на халкогенитните йони в H₂O и D₂O. Така абсолютните скорости на движение на анионите при безкрайно разреждане u_-^0 са изчислени въз основа на формулата [13,14]:

$$u_-^0 = \frac{\lambda_-^0}{|z_-|F}, \quad (1)$$

където: z_- – заряд на анионите, F – константа на *Фарадей*. А използвайки уравнението на

Нернст – Айнциайн [15], са изчислени стойностите на коефициентите на самодифузия на йоните при безкрайно разреждане D_-^0 :

$$D_-^0 = \frac{RTu_-^0}{F} = \frac{RT\lambda_-^0}{|z_-|F^2} \quad (2)$$

Стоксовите радиуси на йоните r_{Stokes} [15] са изчислени по формулата:

$$r_{\text{Stokes}} = \frac{|z_\pm|F^2}{6\pi N_A \eta \lambda_-^0} \quad (3)$$

А използвайки стойностите на ефективния радиус на йоните, получени по уравнението на Гил [16], са изчислени хидратационните числа n_s [17]:

$$n_s = \frac{4\pi}{3V_L} (r_{\text{eff}}^3 - r_{\text{cr}}^3), \quad (4)$$

където V_L е обемът молекула на разтворителя (29,98 Å³ за H₂O и 30,07 Å³ за D₂O при 25°C), а r_{eff} и r_{cryst} са съответно ефективният и кристалографският радиус на йоните. Пресметнати са стойностите на изменението на енергията на Гибс $\Delta G_{\lambda_-^0}^\ddagger$ при образуване на активирания комплекс от съответните халкогенитни йони по следното уравнение [13,15,17]:

$$\Delta G_{\lambda_-^0}^\ddagger = RT \left[\ln \frac{|z_\pm|e_o F}{6h(N_A)^{2/3}} + \frac{2 \ln V_m}{3} - \ln \lambda_-^0 \right], \quad (5)$$

където V_m е молният обем на разтворителя.

В таблица 2 са представени стойностите на параметрите u_-^0 , D_-^0 , r_{Stokes} , n_s и $\Delta G_{\lambda_-^0}^\ddagger$ при 25°C на изследваните халкогенитните йони, HSeO₃⁻ (DSeO₃⁻), SeO₃²⁻ и TeO₃²⁻, в H₂O и D₂O.

Таблица 2. Стойности на u_-° , D_-° , r_{Stokes} , n_s и $\Delta G_{\lambda_-^{\circ}}^{\ddagger}$ за някои халкогенитни йони в лека и тежка вода при 25°C

Параметър	SeO ₂		Na ₂ SeO ₃		K ₂ TeO ₃	
	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
$u_-^{\circ} \cdot 10^4$, cm ² /V.s	4,73	3,73	4,08	3,27	3,45	2,61
$D_-^{\circ} \cdot 10^5$, cm ² /s	1,22	0,96	1,05	0,84	0,89	0,67
r_{Stokes} , Å	2,017	2,079	2,340	2,373	2,765	2,967
n_s	5,7	6,1	8,0	8,2	11,3	13,2
$\Delta G_{\lambda_-^{\circ}}^{\ddagger}$, kJ/mol	10,93	11,53	11,30	11,85	11,71	12,41

От таблица 2 се вижда, че за разтворите на SeO₂, Na₂SeO₃ и K₂TeO₃ стойностите на параметрите u_-° и D_-° са по-големи в обикновена вода, а тези на r_{Stokes} , n_s и $\Delta G_{\lambda_-^{\circ}}^{\ddagger}$ – в тежка вода. Правейки анализ на величините, от които зависят тези параметри, и вземайки под внимание отношенията и взаимовръзките между тях, може да се направи тълкуване за наблюдаваните различия както при преминаването от разтворител H₂O към D₂O, така и при прехода от хидрогенселенитен през селенитен до телуритен йон (HSeO₃⁻ (DSeO₃⁻) → SeO₃²⁻ → TeO₃²⁻).

Основна величина, характеризираща поведението на един йон в даден разтвор, е стойността на еквивалентната му електропроводност при безкрайно разреждане. Останалите параметри, които оказват влияние, са тези, характеризиращи йона като материална частица от една страна, а именно неговата големина и заряд, а от друга – тези, характеризиращи разтворителя, т.е.: обем на молекулата, плътност, вискозитет и диелектрична проникваемост.

Стойностите на абсолютните скорости на движение на халкогенитните йоните u_-° зависят правопрпорционално от стойностите на еквивалентната им електропроводност при безкрайно разреждане и обратнопрпорционално от техния заряд. Поради това еднозарядните HSeO₃⁻ и DSeO₃⁻ имат по-големи стойности от тези на двузарядните SeO₃²⁻ и TeO₃²⁻ йони в H₂O (D₂O), въпреки че техните стойности на λ_-° (таблица 1) са от 1,3 до почти 2 пъти по-малки. От своя страна стойностите на u_-° на SeO₃²⁻ аниони са по-високи от тези на TeO₃²⁻ аниони поради техните по-високи стойности на λ_-° както в H₂O, така и в

D₂O. Намалването на u_-° при изотопната замяна на разтворителя (H₂O с D₂O) е следствие от различията в техния вискозитет и диелектрична проникваемост, които пряко влияят на λ_-° .

Дифузионният коефициент D_-° е величина, зависеща правопрпорционално от еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане λ_-° и обратнопрпорционално от заряда на дадения анион. Това е причината да се наблюдава симбатна зависимост в изменението на стойностите на дифузионния коефициент D_-° и на абсолютната скорост на движение u_-° на халкогенитните йони както по разтворител, така и по природа на аниона. Редът, в който расте стойността на D_-° в лека вода, е TeO₃²⁻ < SeO₃²⁻ < HSeO₃⁻. В тежка вода е аналогичен, но стойностите са по-ниски.

Хидродинамичните (стоксовите) радиуси r_{Stokes} на движещите се солватирани йони, за разлика от абсолютните им скорости на движение и дифузионните им коефициенти, зависят обратнопрпорционално от еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане и правопрпорционално от заряда. Най-ниската стойност на r_{Stokes} за HSeO₃⁻ (DSeO₃⁻) йон се дължи на това, че той е еднозаряден и с най-малка стойност на λ_-° . Тъй като от двузарядните халкогенитни йони SeO₃²⁻ йон има по-голяма стойност на λ_-° от TeO₃²⁻ йон, той има по-малък стоксов радиус от него. Редът на нарастването на хидродинамичните радиуси на йоните съответно е: HSeO₃⁻ < SeO₃²⁻ < TeO₃²⁻. Поради обратнопрпорционалната зависимост на r_{Stokes} от вискозитета на разтворителя замяната на леката вода с тежка, която има по-високи стойности

на η , води до известно увеличаване на стойността му.

При определяне хидратационното число n_s на хидрогенселенитните, селенитните и телуритните йони в лека и тежка вода при дадена температура, освен влиянието на величините, от които зависи стойността на стоксовия им радиус (еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане на аниона, неговият заряд и вискозитетът на разтворителя), се отчита и влиянието на някои други параметри, характеризиращи природата на разтворителя, а именно – неговата диелектрична проникваемост и обемът на молекулата му. Хидратационното число зависи правопрпорционално от стоксовия радиус на йона, който има по-висока стойност в тежка вода, и от реципрочната стойност на обема на молекулата на разтворителя. Последното означава, че с повишаване плътността на разтворителя следва да се наблюдава нарастване броя на хидратиращите го молекули и тъй като плътността на тежката вода е по-голяма от тази на обикновената вода, закономерно следва n_s в D_2O да е по-голямо от това в H_2O . Промяната на стойността на диелектричната проникваемост при изотопната замяна е малка и не от съществено значение. Така редът, в който се увеличават стойностите на хидратационните числа, е същият като този за стоксовите радиуси: $HSeO_3^- < SeO_3^{2-} < TeO_3^{2-}$ в H_2O и $DSeO_3^- < SeO_3^{2-} < TeO_3^{2-}$ в D_2O .

От анализа на съдържащите се в уравнение (5) величини следват няколко логични извода относно стойностите на изменението на енергията на $G_{\text{ибс}}$ при образуване на активирания комплекс от съответните халкогенитни йони в стандартно състояние в разтвора $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$. Първо, наблюдава се нарастване на стойността на $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$ при преминаването от разтворител лека вода към разтворител тежка вода, поради по-големия обем на молекулата на D_2O . Второ, налице е намаляване на стойността на $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$ при увеличаване стойността на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане λ_0 . Трето, има увеличаване на стойността на $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$ при прехода от еднозарядни към двузарядни йони. Тези три причини водят до увеличаване стойността на $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$ в реда $HSeO_3^- < SeO_3^{2-} < TeO_3^{2-}$ при разтво-

рител H_2O (таблица 2). Редът, в който се увеличават стойностите на $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$ в D_2O , е аналогичен ($DSeO_3^- < SeO_3^{2-} < TeO_3^{2-}$) с тази разлика, че стойностите са малко по-високи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

От получените резултати може да се заключи, че замяната на леката вода с тежка води до намаляване на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане, абсолютната скорост на движение и коефициента на самодифузия на изучените халкогенитни аниони. В същото време се наблюдава увеличаване на стоксовия радиус, хидратационното число и изменението на енергията на $G_{\text{ибс}}$ за образуване на активирания комплекс в стандартно състояние. Причините за това са по-големият вискозитет на тежката вода, нейната по-голяма плътност и по-големия обем на молекулата ѝ в сравнение с леката вода. Диелектричната проникваемост на разтворителя също оказва известно въздействие, но в сравнително по-малка степен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yuan, X.-Q., M.-L. Feng, J.-R. Li and X.-Y. Huang. Syntheses, crystal structures, and properties of three new metal selenites $Na_2Co_2(SeO_3)_3$, $Na_2Co_{1.67}Ni_{0.33}(SeO_3)_3$, and $Na_2Ni_2(SeO_3)_3$. – *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, v. 183, pp. 1955–1961.
2. Krivovichev, V. G., D. A. Tarasevich, M. V. Charykova, S. N. Britvin, O. I. Siidra and W. Depmeier. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: V. Chalcomenite and its synthetic analog, properties, and formation conditions. – *Geology of Ore Deposits*, 2012, v. 54, pp. 498–502.
3. Kong, F., C.-F. Sun, B.-P. Yang and J.-G. Mao. Second-order nonlinear optical materials based on metal iodates, selenites, and tellurites. – *Structure and Bonding*, 2012, v. 144, pp. 43–104.
4. Vlaev, L., M. Tavlieva and M. Bešter-Rogač. Temperature and concentration dependences of the electrical conductance, diffusion and kinetic parameters of selenium dioxide solutions in ordinary and heavy water. – *Journal of Solution Chemistry*, 2007, v. 36, pp. 171–192.
5. Tavlieva, M. P. and L. T. Vlaev. Temperature and Concentration Dependencies of the Elec-

- trical Conductance of Potassium Tellurite Solutions in Ordinary and Heavy Water. – *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007, v. 52, pp. 476–480.
6. Vlaev, L., M. Tavlieva and J. Barthel. Temperature and concentration dependences of the electrical conductance, diffusion and kinetic parameters of sodium selenite solutions in ordinary and heavy water. – *Journal of Solution Chemistry*, 2007, v. 36, pp. 447–465.
 7. Vlaev, L. T., M. P. Tavlieva and S. D. Genieva. Temperature dependences of the diffusion and kinetic parameters of potassium tellurite solutions in ordinary and heavy water. – *Journal of Molecular Liquids*, 2008, v. 137, pp. 138–146.
 8. Bowron, D. T., M. Amboage, R. Boada, A. Freeman, S. Hayama and Sofia Diaz-Moreno. The hydration structure of Cu^{2+} : more tetrahedral than octahedral? – *RSC Advances*, 2013, v. 3, pp. 17803–17812.
 9. Kotarski, A. Methods of determination of selenium and its compounds. Iodometric method of determination of selenious acid. – *Chemia Analityczna*, 1965, v. 10, pp. 161–167.
 10. Назаренко, И. И. и А. Н. Ермаков. Аналитическая химия селена и теллура. Москва, Наука, 1971, с. 70.
 11. Тавлиева, М., В. Георгиева и С. Гениева. Специфична и еквивалентна електропроводност на натриев хидрогенселенит в обикновена вода. – *Управление и образование*, 2012, т. 9, с. 62–68.
 12. Swain, C. G. and D. F. Evans, Conductance of ions in light and heavy water at 25°. – *Journal of the American Chemical Society*, 1966, v. 88, pp. 383–390.
 13. Robinson, R. A. and R. H. Stokes. Electrolyte Solutions. London, Butterworths Science Publications, 1959, p. 388.
 14. Samoylov, O. Ya. Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Hydration of Ions. New York, Consultants Bureau, 1965.
 15. Сафонова, Л. П. и А. М. Колкер. Кондуктометрия растворов электролитов. – *Успехи химии*, 1992, т. 61, с. 1748–1775.
 16. Gill, D. S. Evaluation of solvated radii of ions in non-aqueous solvents. – *Electrochim Acta*, 1979, v. 24, pp. 701–703.
 17. Грилихес, М. и Б. Филановский. Контактная кондуктометрия. Ленинград, Химия, 1980, с. 176.

ВЛИЯНИЕ НА НЯКОИ АНТИБАКТЕРИАЛНИ СУЛФОНАМИДИ В ОКОЛНАТА СРЕДА

Яна Колева

INFLUENCE OF SOME ANTIBACTERIAL SULPHONAMIDES IN THE ENVIRONMENT

Yana Koleva

E-mail: ykoleva@btu.bg

ABSTRACT

Medications are the most frequently employed therapeutic intervention for disease and have led to substantial improvements in the morbidity, mortality, and quality of life of patients around the world. However, medications, for all their virtues, can also cause harm, and there is growing recognition that our knowledge of a drug's potential for harm is incomplete at the time of licensing. The aim of this work was to predict the persistence, bioaccumulation and toxicity for some antibacterial sulphonamides.

Key words: antibacterial sulphonamides, environment

INTRODUCTION

Pharmaceutical drugs are bioactive compounds, generally developed and synthesized with a strict compliance with several requirements, in order to fully accomplish their role in diagnosis, prophylaxis and treatment of disease. Pharmaceuticals are thus designed and manufactured in order to allow a good bioavailability, high pharmacological activity, low incidence of side effects, and simple mode of administration. In order to comply with these general needs, pharmaceuticals generally possess common characteristics, such as specific biological activity and relative resistance to biotransformation. However, these common features are also responsible for the main environmental concerns associated to pharmaceutical drugs, since high pharmacological potency may lead to biological activity on non-target species, present in the wild. Concomitantly, resistance to biotransformation implies that pharmaceuticals are somewhat refractory to degradation, and this may lead to a certain degree of environmental persistence. Even if some of the pharmaceutical drugs are not persistent, their continuous input into the aquatic environment is responsible for a residual level been found. Therapeutic agents can thus be considered a major class of chemical compounds,

characterized by indiscriminate and continuous use and biological activity [1-4].

The matters of environmental presence of pharmaceutical drugs substantially grew during the nineties, as a consequence of the publication of data showing unexpected levels of contamination by several pharmaceutical drugs, in several ecosystems. These data referred to the contamination of sewage systems, rivers, lakes, subterranean water, sources, and oceans [2, 5].

When studying the contamination of aquatic environments by pharmaceutical drugs, one must consider several confounding factors. Pharmaceutical residues in the wild are not restricted to prescription drugs, and a large number of pharmaceuticals is also employed in veterinary therapeutics. Furthermore, other drugs may also be used in illegal abuse phenomena, and cannot be followed along normal commercial circuits, thus not being eligible for monitoring since it is impossible to have official statistics of use/consumption. If some of the given examples of contamination were allegedly attributed to parent compounds, some of the examples referred simultaneously to their metabolites and products of environmental degradation. The biological activity of some of these metabolites is similar to the pharmacological activity described for parent compounds, but others are not. Toxicological phenomena assessed in human patients may also

be different for the toxicity exerted in animal models, and correlations between human and animal toxicity data are not abundant and well understood [6].

The aim of this work was to predict the persistence, bioaccumulation and toxicity for some antibacterial sulphonamides.

EXPERIMENTAL

Compounds. Some antibacterial sulphonamides [7] were investigated which are presented in Table 1.

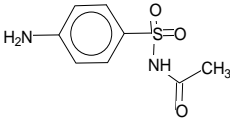
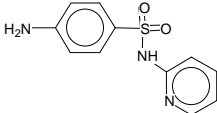
Criteria used by the PBT Profiler. The PBT Profiler is a screening-level tool that provides estimates of the persistence, bioaccumulation, and chronic fish toxicity potential of chemical compounds. It is designed to be used when data are not available. In order to help interested parties make informed decision on a chemical's PBT characteristics, the PBT profiler automatically identifies chemicals that may persistent in the environment and bio accumulate in the food chain. These chemicals are identified using thresholds published by the EPA [8].

Persistence criteria. The PBT Profiler combines the persistence criteria for water, soil, and sediment and highlights chemicals with an estimated half-life ≥ 2 months and < 6 months as persistent and those with an estimated half-life ≥ 6 months as very persistent. The half-life in air is not used in the PBT Profiler's Persistence summary (chemicals with an estimated half-life > 2 days are considered as persistent). The PBT Profiler uses 30 days in a month for its comparisons.

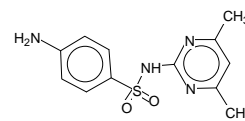
Bioaccumulation criteria. The PBT Profiler combines the bioaccumulation criteria and highlights chemicals with a BCF ≥ 1000 and < 5000 as bioaccumulative and those with a BCF ≥ 5000 as very bioaccumulative.

Toxicity criteria. To highlight a chemical that may be chronically toxic to fish, the PBT profiler uses the following criteria: Fish ChV (Chronic Value) $> 10 \text{ mg/dm}^3$ (low concern), Fish ChV = $0.1 - 10 \text{ mg/dm}^3$ (moderate concern) and Fish ChV $< 0.1 \text{ mg/dm}^3$ (high concern).

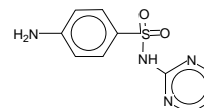
Table 1. CAS number, Name, therapeutic uses and structure of selected antibacterial sulphonamides

No	CAS number	Name of compounds	Therapeutic uses	Structure
1	144-80-9	N-((p-Aminophenyl) sulfonyl)acetamide	Ophthalmologic use	
2	144-83-2	4-Amino-N-2-pyridinylbenzenesulfonamide	Dermatitis herpiformis	

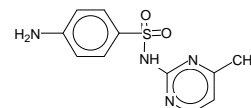
3 57-68-1 4-Amino-N-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-benzenesulfonamide Used in meningitis



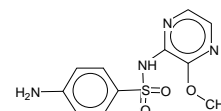
4 68-35-9 4-Amino-N-2-pyrimidinyl-benzenesulfonamide Used in meningitis and nocardiosis



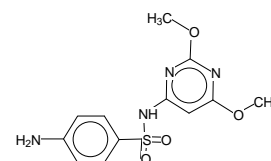
5 127-79-7 4-Amino-N-(4-methyl-2-pyrimidinyl)-benzenesulfonamide Systemic sulfonamides



6 152-47-6 4-Amino-N-(3-methoxypyrazinyl)-benzenesulfonamide Chronic bronchitis, respiratory tract infection



7 122-11-2 4-amino-N-(2,6-dimethoxy-4-pyrimidinyl)-benzenesulfonamide Systemic sulfonamides



RESULTS AND DISCUSSION

Chemicals that are persistent, bioaccumulative, and toxic have the potential to concentrate

to levels that may cause significant adverse impact on human health and the environment. The results of estimation of antibacterial sulfonamides for persistence, bioaccumulation and toxicity are presented in Table 2.

Table 2. PBT Profiler estimate of the antibacterial sulphonamides

№	Name of compound	Persistence		Bioaccumulation	Toxicity
		Media (water, soil, ediment, air) Half-life (days)	Percent in Each Medium	BCF	Fish ChV (mg/dm ³)
1	N-((p-Amino phenyl)sulfonyl) acetamide	38; 75; 340; 0.54	33%; 67%; 0%; 0%	3.2	1.7
2	4-Amino-N-2-pyridinyl- benzene sulfonamide	38; 75; 340; 0.5	16%; 84%; 0%; 0%	3.2	0.6
3	4-Amino-N-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)- benzene sulfonamide	38; 75; 340; 0.28	15%; 85%; 0%; 0%	3.2	0.53
4	4-Amino-N-2-pyrimidinyl- benzene sulfonamide	38; 75; 340; 0.58	19%; 81%; 0%; 0%	3.2	1.5
5	4-Amino-N-(4-methyl-2-pyrimidinyl)-benzenesulfonamide	38; 75; 340; 0.46	16%; 83%; 2%; 0%	3.2	0.89
6	4-Amino-N-(3-methoxypyrazinyl)-benzenesulfonamide	38; 75; 340; 0.58	22%; 78%; 0%; 0%	3.2	0.6
7	4-amino-N-(2,6-dimethoxy-4-pyrimidinyl)- benzene sulfonamide	38; 75; 340; 0.079	25%; 74%; 0%; 0%	5.5	0.38

Analysis of data in Table 2 reveals that antibacterial sulphonamides are persistent and toxic (Fish ChV). The PBT Profiler estimates that antibacterial sulphonamides are not expected to bioaccumulate in the food chain because it does not exceed the BCF criteria. The compounds are with moderate toxicity (0.1-10 mg/dm³).

CONCLUSION

The number of drugs found in the wild is an ever-increasing subject, and they have been found in previously unsuspected environments. Besides parent compounds, metabolic degradation products are also a matter of debate, since they are also responsible for biological effects. Using the PBT Profiler for the investigated antibacterial sulphonamides was established that according to the Criteria used by the PBT Profiler they are persistent, do not bioaccumulate in the food chain and are with moderate toxicity.

REFERENCES

1. Jones, O.A.H., N. Voulvoulis, J.N. Lester, *Water Research*, **36** (2002), p. 5013.

2. Miao, X.-S., B.G. Koenig, C.D. Metcalfe, *Journal of Chromatography A*, **952** (2002), p. 139.

3. Daughton, C.G. and T.A. Ternes, *Environmental Health Perspectives*, **107** (1999), p. 907.

4. Halling-Sørensen, B., S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lützhof, S.E. Jørgensen, *Chemosphere*, **36** (1998), p. 357.

5. Ternes, T.A., *Water Research*, **32** (1998), p. 3245.

6. Olson, H., G. Betton, D. Robinson, K. Thomas, A. Monro, G. Kolaja, P. Lilly, J. Sanders, G. Sipes, W. Bracken, M. Dorato, K. Van Deun, P. Smith, B. Berger, A. Heller, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **32** (2000), p. 56.

7. ChemIDPlus website:
<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>

8. Criteria used by the PBT Profiler:
<http://www.pbtprofiler.net/criteria.asp>

НЕИЗОТЕРМИЧЕН КИНЕТИЧЕН АНАЛИЗ НА ТЕРМИЧНОТО РАЗПАДАНЕ НА
ХИТОЗАН ОТ РАЦИ ОТ ЧЕРНО МОРЕ

Д. Т. Звездова, Е. Н. Сотирова, Н. М. Неделчев

NON-ISOTHERMAL KINETIC STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF CHITOZAN
FROM CRAB SHELLS FROM THE BLACK SEA

D. T. Zvezdova, E. N. Sotirova, N. M. Nedelchev

E-mail: dzvezdova@yahoo.com

ABSTRACT

Decomposition thermal analysis of chitosan derived from the chitin of Black Sea crabs was carried out. The decomposition of a complex process solid-phase was studied. The method of non-isothermal thermogravimetry was applied for this purpose. A complex optimization criterion in which the decomposition is most accurate was developed. The data obtained on the basis of the Complex method and Complex criteria show that the most relevant results are obtained by separating the complex process into four sub-processes. The advantage of the direct Complex thermogravimetry method compared to other methods was shown. The results of the decomposition identification were analyzed.

Key words: Chitosan, non-isothermal TG study, Complex method, Complex criteria.

ВЪВЕДЕНИЕ

Хитозанът е линеен полизахарид, макро-молекулата на който се състои от β -(1-4), свързани D-глюказаминни и N-ацетил-D-глюказаминни звена, получени при деацетилиране на хитин.

Основният източник за получаване на хитозан е хитин, който е в неограничено количество в природата. с годишна продукция от 10^{10} – 10^{12} t [1]. Хитозанът намира приложение в областта на биотехнологиите, биомедицината, хранително-вкусовата промишленост, козметика и др. Хитозатът е перспективен за създаване на биосензори, тъканно инженерство, пречистване на отпадъчни води и др. Поради това познаването на термичната му стабилност и пиролиза може да помогне за по-доброто разбиране и планиране при промишлената му преработка [2].

На термичното разлагане на хитозан са посветени редица публикации [1 - 8]. Процесът на деструкция е изследван като съставен от два [4,8], три [6,9] и по-голям [1,6] брой подпроцеси. Qin и колектив [1] предлагат химически механизъм на пиролиз на хитозан,

състоящ се от един основен и няколко вторични подпроцеса.

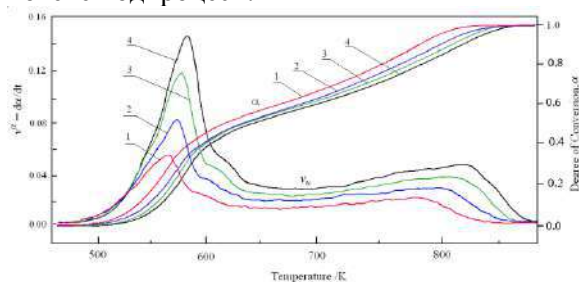
ЕКСПЕРИМЕНТ

Използван е хитозан от черупки на раци от Черно море, със степен на деацетилиране над 75%. Преди да се използва, хитозанът се стрива в хаван и се суши във въздушна среда при 60°C в продължение на 4 часа.

Термогравиметричните експерименти са проведени на апарат за комплексен термичен анализ STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH – Germany). Получени са експериментални данни за температурния интервал 20-800°C при четири скорости на нагряване $\beta = 5.9, 8.8, 11.7$ и $14.6 \text{ deg min}^{-1}$. Масите на пробите са около 3.4 mg. Продухването се осъществява с изкуствен въздух със скорост 20 ml min^{-1} .

Получени са по около 7500 точки за всеки експеримент. Всяка точка съдържа данни за времето τ , TG, DTG и DSC- данни и др. Данните за масата в експерименталните точки са филтрувани с двупосочен филтър, а скоростта е изчислена чрез формиране за полином от втора степен за всяка точка [10]. Ходографите на линиите α -T и ν α -T

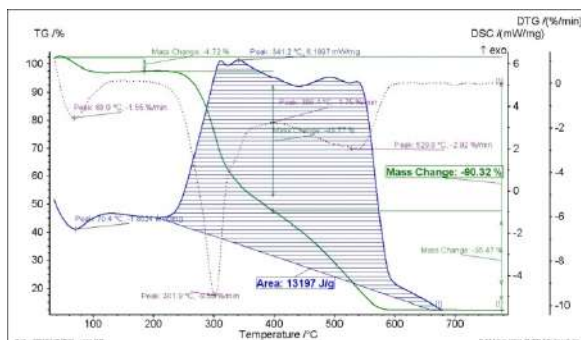
($v_\alpha \equiv d\alpha/d\tau$), получени след филтруване на експерименталните маси, са показани на фиг.1. На фигурата не е показан етапът на изпарение на адсорбираната вода, тъй като той не е предмет на настоящото изследване. Равномерното изместване на линиите на зависимостите между степента на конверсия α и температурата T , както и между скоростта на конверсия v_α и температурата T , е сигурен признак за коректността на данните. Характерът на линиите предполага, че комплексният процес се състои от два или повече подпроцеси.



Фиг.1. Зависимости на степента на конверсия α и скоростта на конверсия v_α от температурата при термична деструкция на хитозан от раци от Черно море при четири скорости на нагриване

1 – 5.9; 2 – 8.8; 3 – 11.7; 4 – 14.6 deg min⁻¹.

На фиг. 2 са дадени TG, DTG и DSC – криви, получени при скорост на нагриване $\beta = 11.7 \text{ K min}^{-1}$. Характерът на кривите дава основание термичното разлагане да се раздели на два основни етапа.



Фиг. 2. TG, DTG и DSC – криви, получени чрез термична деструкция на хитозан, получен от раци от Черно море при скорост на нагриване $\beta = 11.7 \text{ K min}^{-1}$.

Първият етап има максимална скорост при 68°C и практически е завършил при 100°C. При него протича ендотермичен процес на изпаряване на водата, абсорбирана от

полимера, която е 4.72% от масата на полимера.

Вторият етап е основният процес на деструкция на хитозан. Той започва при 200°C и практически завършва при 620°C. Той е силно ендотермичен процес и завършва с 85.60% от общата маса на пробата. В него се извършват изпаряване и изгаряне на летливите съединения, получени от термично разлагане на полимерната верига. Деструкцията на полизахаридната структура започва от произволно разделяне на гликозидните връзки. От своя страна получените структури се разпадат с образуване оцетна и мастни киселини и серия от нисши мастни киселини [11].

От TG и DSC – кривите се вижда, че вторият етап е комплексен процес, състоящ се от поне четири подпроцеса. За целия температурен обхват 200-620°C DTG-кривата не достига стойност нула, поради което подпроцесите, включени в този етап, са припокрити и не могат да се изследват независимо от останалите.

АЛГОРИТЪМИ ЗА ДЕКОМПОЗИЦИЯ НА КОМПЛЕКСНИ ПРОЦЕСИ НА СЪСТАВНИ ПОДПРОЦЕСИ

Математическият апарат за декомпозиция на комплексни процеси на съставни подпроцеси е разработен в [10, 12]. Той се основава на обобщеното кинетично уравнение на процесите на деструкция на твърди вещества [13] в неговите диференциална

$$v_\alpha \equiv \frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) h(p), \quad (1)$$

и интегрална

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2)$$

форма, където α е степен на конверсия за съответния процес или подпроцес

$$\alpha_\tau = \frac{m_i - m_\tau}{m_i - m_f} \quad (3),$$

където: m_i , m_f и m_τ са съответно началната, крайната и текущата (в момент τ) маси на пробите;

$f(\alpha)$ и $g(\alpha)$ съответно диференциална и интегрална форма на кинетична функция, които най често са свързани с уравнението на Šesták - Berggren (SB) [14];

A е коефициент на Арениус, E – активираща енергия, T – абсолютна температура, R – универсална газова константа

$\beta = dT/d\tau$ е скоростта на нагряване;

$h(p)$ – функция, която отчита влиянието на налягането върху v_α . В разработените алгоритми се приема $h(p)=1$.

Разработени са повече от 40 основни кинетични модела (функции), които описват най-често протичащите единични процеси на твърдофазна деструкция [1]. Най-често използваните могат да се представят чрез три обобщени функции, дадени в табл. 1

Таблица 1. Обобщени кинетични функции

Означение	Диференциален модел $f(\alpha)$	Интегрален модел $g(\alpha)$	Забележка
$F_n(\alpha)$	$N(1-\alpha)^n$	$\frac{(1-\alpha)^{(1-n)} - 1}{N(n-1)}$	$N = \left \frac{1}{n-1} \right $
$P_m(\alpha)$	$M(1-\alpha)^m$	$\frac{\alpha^{(1-m)}}{M(1-m)}$	$M = \left \frac{1}{m-1} \right $
$A_p(\alpha)$	$P(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^p$	$\frac{[- \ln(1-\alpha)]^{(1-p)}}{P(1-p)}$	$P = \left \frac{1}{p-1} \right $

В [15, 16] е разработен псевдо-изоковерсионен метод, при който, вместо при определена стойност на α_0 , определянето на E се извършва за интервала $\alpha_0 \pm \Delta\alpha$. При подходяща стойност на $\Delta\alpha$, този подход е по-обхванат, тъй като се използват по-пълно експерименталните данни, и за този интервал да се определи и коефициентът на Арениус A и вида $f(\alpha)$ или $g(\alpha)$.

При деструкция на сложни твърдофазни системи е възможно в една комплексна степен на деструкция да протичат следните типа единични подпроцеси: паралелни, последователни и смесени. За опростяване на алгоритъма ще разглеждаме подпроцесите като паралелни, но с различни измествания (закъснения).

При експериментални работни стойности на $\alpha_{j,i}$, β_j , $T_{j,i}$ и формирани стойности на $v_{j,i}^{\alpha, \text{work}}$ от M експеримента с избрани N_0 точки от всеки експеримент, разработеният алгоритъм реализира търсене на броя на кинетичните подпроцеси (Sp) в комплексната степен на разделяне, като за всеки подпроцес се търсят кинетичният модел $f_k(\alpha)$, по който той протича, активиращата му енергия E_k , коефициентът на Арениус A_k и тегловният му коефициент w_k в обединената степен.

Според конкретния алгоритъм за идентификация се използват различни критерии за оптимална идентификация

- при идентификация по α (α -Criteria) [10]

$$J_\alpha = \frac{1}{\bar{\alpha}^2} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N_0} \left[\alpha_{j,i}^{\text{work}} - \sum_{k=1}^{\text{Sp}} w_k \alpha_{k,j,i}^{\text{calc}} \right]^2; \quad (4)$$

- при идентификация по v_α (v_α -Criteria) [12]

$$J_v = \frac{1}{\bar{v}_\alpha^2} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N_0} \left[v_{j,i}^{\alpha, \text{work}} - \sum_{k=1}^{\text{Sp}} w_k v_{k,j,i}^{\alpha, \text{calc}} \right]^2, \quad (5)$$

където

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{M \cdot N_0} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N_0} \alpha_{j,i}^{\text{work}}; \quad \bar{v}_\alpha = \frac{1}{M \cdot N_0} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N_0} v_{j,i}^{\alpha, \text{work}} \quad (6)$$

са съответно средноаритметичните стойности на α и v_α , формирани от експерименталните данни.

Като вторични критерии може да се използват стандартните отклонения съответно σ_α или σ_v , коефициентите на корелация R_α^2 или R_v^2 и др.

Нашите изследвания показаха, че при идентификация по α -Criteria, при оптимални стойности на J_α , (σ_α , R_α^2), то стойностите на J_v , (σ_v , R_v^2) са далеч от оптималните (табл. 2).

Аналогично при идентификация по v_α -Criteria, при оптимални стойности на J_v , (σ_v , R_v^2) стойностите на J_v , (σ_v , R_v^2) са неоптимални. Резултатите, получени чрез критерии (4) и (5), показват същата тенденция. За преодоляване на този проблем е разработен *комплексен критерий (Complex Criteria)*.

$$J = J_\alpha + \gamma J_\alpha \quad (7)$$

Тегловният коефициент γ е включен, за да нормира стойностите на отделните подкрите-

рии така, че в областта на оптимума $J_\alpha \approx \gamma J_\alpha$. Уточняването на γ се извършва итеративно. В някои идентификации това решение е извън зададения обхват на изследваните параметри или не съществува.

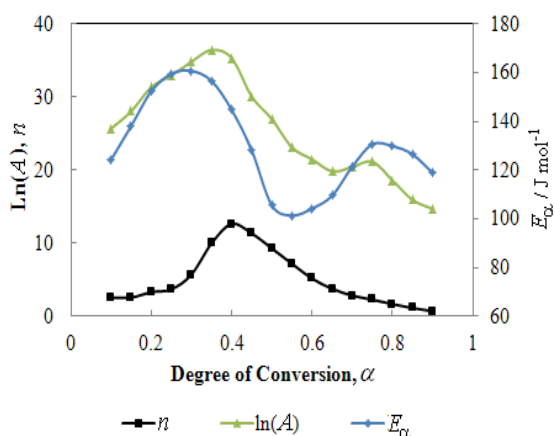
Табл. 2 показва, че при идентификация с Complex Criteria оптималните стойности при $Sp \geq 3$ това решение е намерено, при $Sp=2$ решението е извън изследваната област, а при $Sp=1$ то вероятно не съществува.

Таблица 2. Влияние на критерия на оптималност върху точността на идентификация с различен брой подпроцеси Sp

Sp	α -Criteria		v_α -Criteria		Complex Criteria			
	R_α^2	$R_{v_\alpha}^2$	R_α^2	$R_{v_\alpha}^2$	R_α^2	$R_{v_\alpha}^2$	σ_α	σ_{v_α}
1	0.9700	0.4750	0.9510	0.6931	0.9346	0.6587	5.035×10^{-2}	2.462×10^{-4}
2	0.9984	0.8529	0.9917	0.9656	0.9680	0.9538	2.849×10^{-2}	3.359×10^{-5}
3	0.9985	0.9090	0.9813	0.9820	0.9787	0.9787	2.268×10^{-2}	3.645×10^{-5}
4	0.9993	0.9543	0.9722	0.9922	0.9911	0.9918	2.165×10^{-2}	6.476×10^{-6}
5	0.9991	0.9014	0.9726	0.9901	0.9860	0.9851	2.336×10^{-2}	1.040×10^{-5}

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДАННИ И РЕЗУЛТАТИ

С експерименталните TG-данни е проведен псевдо-изоковерсиален анализ [9, 12]. За комплексната степен на деструкция в обхвата $0.1 < \alpha < 0.9$ с използване на $F_n(\alpha)$ -модели и метода на *Friedman* [18], резултатите са показани на фиг. 3.



Фиг. 3. Псевдо-изоковерсиален анализ по метода на *Friedman* за комплексната степен

на деструкция на хитозан, получен от раци от Черно море.

Аналогичен ход имат резултатите, получени метода на *Kissinger-Akahira-Sinose* [6]. Ходографите на линиите имат по два и три екстремума, което е предпоставка за наличието на четири подпроцеса. Това се предполага и от графиките на диференциалните зависимости от фиг. 1 (v_α) и фиг. 2 (TG и DSC).

Проведено е разделяне на комплексния процес на различен брой подпроцеси, различни критерии и всички кинетични модели от табл.1 [1]. Част от резултатите са показани в табл. 2. За сравнение на качеството на разделяне между отделните методи, в таблицата е даден коефициент на корелация. При всички методи най-добро разделяне се получава при декомпозиция на четири подпроцеса. За достоверни приемаме данните, получени при Complex criteria, при който $R_\alpha^2 \approx R_{v_\alpha}^2$. За него са дадени съответните стандартните отклонения σ_α и σ_{v_α} .

Намерените оптимални параметри при идентификация чрез комплексен критерий с

четири подпроцеса са дадени в табл. 3. Въз основа на тях може да се изчислят

стойностите на степените на конверсия $\alpha_{j,calc}$ и скоростта конверсия $v_{1,calc}^{\alpha}$, на всеки под-

Таблица 3. Оптимални параметри при идентификация чрез Complex Criteria с четири подпроцеса

Parameter	Subprocesses №			
	1	2	3	4
Type of Model	F_n	F_n	F_n	F_n
Activate Energy, $E / \text{kJ mol}^{-1}$	172.0	216.2	200.6	168.0
Arrhenius Coefficient A / min^{-1}	3.09×10^{13}	2.34×10^{19}	2.52×10^{14}	$1.24E \times 10^{10}$
Exponent, n	1.008	5.525	2.764	0.697
Weight Factor, w	0.328	0.361	0.140	0.171

процес и общата изчислена стойност на пробата, съответно $\alpha_{sample,calc}$ и $v_{sample,calc}^{\alpha}$.

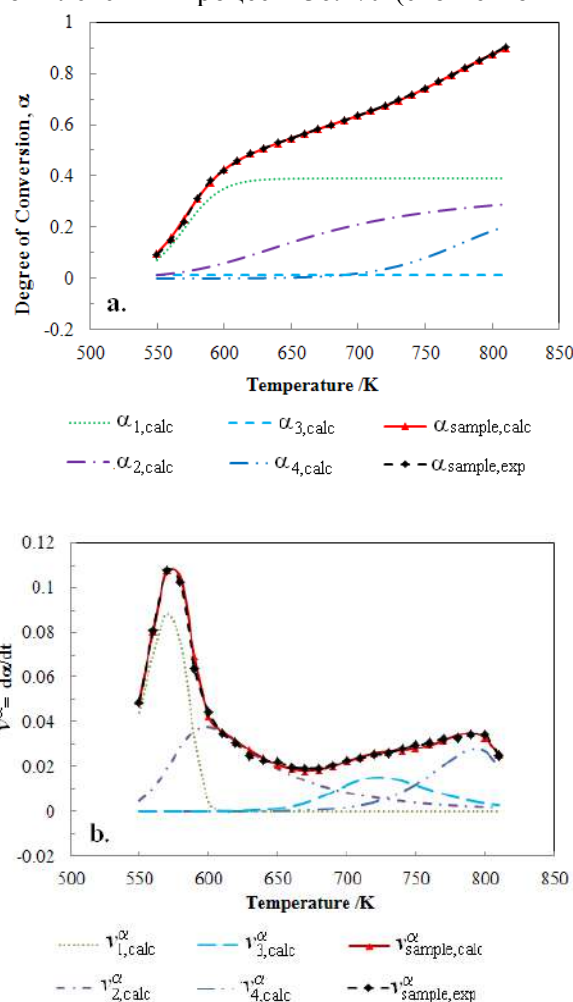
За параметрите от табл. 3, експериментални данни за $0.1 < \alpha_{sample,exp} < 0.9$ и скорост на нагряване $\beta = 11.7 \text{ K min}^{-1}$, са изчислени и показани в графичен вид зависимостите на $\alpha_{j,calc}$ и $\alpha_{sample,calc}$ от температурата (фиг. 4a). На фиг. 4b за същите входни данни са изчислени и представени температурните зависимости на $v_{1,calc}^{\alpha}$ и $v_{sample,calc}^{\alpha}$. За сравнение, на фигурите са показани и изчислените въз основа на експерименталните данни зависимости на $\alpha_{sample,exp}$ и $v_{sample,exp}^{\alpha}$.

Деструкцията завършва с достигане на овъглен и неразпадащ се при по-висока температура остатък, който е 9.68% от общата маса на пробата (фиг. 2).

Първият подпроцес ($\alpha_{1,calc}$, $v_{1,calc}^{\alpha}$) е основен процес на деструкция на хитозан. Той започва значимо при $\approx 490 \text{ K}$, достига максимална скорост при 570 K и практически приключва при $\approx 600 \text{ K}$. Това е процесът на деструкция на хитозан с произволно разкъсване на глюкозидните връзки. Част от продуктите на подпроцеса са летливи съединения. С приключване на този подпроцес комплексният процес губи 32.8% от масата си, или 28.8% от общата маса на пробата. Някои от междинните продукти на този подпроцес се деструктират от следващите подпроцеси.

Вторият процес започва почти едновременно с първия ($\approx 500 \text{ K}$, протича с максимална скорост при 600 K , след което скоростта

бавно намалява и приключва при $\approx 750 \text{ K}$. Този процес е с най-голяма загуба на маса на комплексния процес - 36.1% (съответно



Фиг. 4. Зависимости на изчислените по данни от табл. 3 и експериментални данни ($\beta = 11.7 \text{ K min}^{-1}$, $0.1 < \alpha < 0.9$) подпроцеси, както и на комплексни изчислени и експериментални процеси от температурата
а. степен на конверсия;

в. скорост на конверсия. на 30.9% от масата на пробата). В този процес протичат вторични процеси на деструкция.

Третият процес започва, когато първият и вторият подпроцеси са в крайната си фаза първия (≈ 645 K), което е сигурен признак, че оперира с продукти от тези подпроцеси. Процесът протича с максимална скорост при 720 K, след което скоростта бавно намалява и приключва при ≈ 840 K. Този процес е с 14.0% (съответно 12.0%) загуба на маса.

Четвъртият процес започва при най-висока температура (≈ 685 K), достига максимална скорост при 790 K, и завършва с пълното овъгляване на пробата (960 K. Процесът е с 17.1% (съответно 14.6%) загуба на маса.

Тези подпроцеси на деструкция на хитозан са много близки до предлагания от [1] предполагаем механизъм за пиролиз на хитозан с образуването на летливи съединения. Разликата с деструкцията на хитозан от черупки на скариди, получен от фирма „Sigma-Aldrich“ [9] се дължи на наличието на различни функционални групи и на различната степен на деацетилиране.

За всеки от идентифицираните и параметрирани подпроцеси може за се изчислят и оценят термичните параметри – измененята на ентропията, ΔS_j^\ddagger , на енталпията, ΔH_j^\ddagger , на енергията на Gibbs, ΔG_j^\ddagger и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неделчев, Н. М., *Годишник на секция „Информатика“*, Съюз на учените в България, 5 (2013), (под печат).
2. Неделчев, Н. М., Д. Т. Звездова, *Int. Sci. on-line J., “Science & Technologies”*, Stara Zagora, 3, 4 (2013), p. 66.
3. Arora, S., S. Lal, S., Kuma, M. Kumar and M. Kumar, *Scholars Research Library*, 3, 3 (2011), p.188.
4. El-Hefian E. A., E. S. Elgannoudi, A. Mainal, A. H. Yahaya, *Turk. J. Chem.*, 34 (2010), p. 47.
5. Georgieva V., D. Zvezdova, L. Vlaev, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111, 1 (2013), p. 763.
6. Georgieva, V., D. Zvezdova, L. Vlaev, *Chemistry Central Journal*, 6, 81 (2012), p. 2.
7. Georgieva V., D. Zvezdova, L. Vlaev, *Oxidation Communications*, 35, 3 2012, p. 611.
8. Kissinger H.E., *Anal.Chem.*, 29 (1957), p.1 702.
9. Stolarek, P., S. Ledakowicz, *Thermochimica Acta*, 433 (2005), p. 200.
10. Wanjun T., W. Cunxin, C. Donghua, *Polymer Degradation and Stability*, 87 (2005), p. 389.
11. Zawadzki, J., H. Kaczmarek, *Carbohydrate Polymers*, 80 (2010), p. 394.
12. Zeng, L., C. Qin, L. Wang, W. Li, *Carbohydrate Polymers*, 83 (2011), p. 1553.
13. Zvezdova, D., *Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria Bourgas*, 41, 1 (2012), p. 31.
14. Zvezdova, D. T., N. M. Nedelchev, *International scientific on-line journal “Science & Technologies*, 2, 4 (2012), p. 15.
15. Звездова, Д. Т., Н. М. Неделчев, *Int Sci on-line J., “Science & Technologies”*, Stara Zagora, 3, 4 (2013), p. 139.
16. Vyazovkin, S., A. K. Burnham, J. M. Criado., L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta*, 520, (1201), p. 1.
17. Šesták, J., G. Berggren, *Thermochim Acta*, 3 (1971), p. 1.
18. Friedman H. L., *J. Polym. Sci.*, 50 (1965), p. 183.
19. Lopez FA, Merce ALR, Alguacil FJ, Lopez-Delgado A, *J. Therm. Anal. Cal.*, 91, 2 (2008), p. 633.

**ВЛИЯНИЕ НА ПРИРОДАТА НА НАНОГЛИНИ ВЪРХУ СВОЙСТВАТА НА
НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВА ВИНИЛИДЕН ФЛУОРИД –
ХЕКСАФЛУОРОПРОПЕНОВ СЪПОЛИМЕР, ПОЛУЧЕНИ
ЧРЕЗ СМЕСВАНЕ ОТ СТОПИЛКА**

Димитрина Кирякова, Людмила Борисова, Атанас Атанасов, Георги Костов

**THE EFFECT OF NANOCCLAYS' NATURE ON THE PROPERTIES OF
NANOCOMPOSITES BASED ON VINYLIDENE FLUORIDE–HEXAFLUOROPROPYLENE
COPOLYMER PREPARED BY MELT-MIXING**

Dimitrina Kiryakova, Lyudmila Borisova, Atanas Atanassov and George Kostov

E-mail: dkiryakova@abv.bg

ABSTRACT

Nanocomposite materials based on vinylidene fluoride–hexafluoropropylene copolymer containing nanoclays of different nature were prepared by melt-mixing at 200°C. Three organically modified montmorillonite nanoclays (Nanomer® I. 31 PS, Cloisite® 15 A and Cloisite® 30 B) and commercially available hydrophilic nanoclay based on bentonite (Nanomer® PGV) were used. The nanocomposites obtained were characterized by X-ray diffraction, FT–IR spectroscopy, thermal analysis, tensile and other properties. It was found that the filler nature has certain effect on the properties of the composite materials studied. The use of organically modified nanoclay Cloisite® 15 A resulted in materials with better tensile properties and increased content of β - phase. At 0.75 mass% content of Cloisite® 15 A in the nanocomposites, their tensile strength and elongation at break showed maximal values (45 MPa and 1200%, respectively) while the β - phase content in the materials with 3.0 mass% Cloisite® 15 A was 86%.

Key words: *nanoclays, vinylidene fluoride–hexafluoropropylene copolymer, nanocomposites, properties*

INTRODUCTION

Vinylidene fluoride–hexafluoropropylene copolymer was first obtained in 1957 by Du Pont under the commercial brand Viton®. Vinylidene fluoride–hexafluoropropylene (VDF–HFP) copolymers are offered as different products depending on the HFP content. The copolymers with HFP content less than 15-19 mol% are thermoplasts while these with higher HFP content are elastoplasts [1]. At HFP contents higher than 16 mol%, the crystal lattice is destroyed. Copolymers containing up to 50 mol% HFP have been reported. An interesting fact is that the polymorphism characteristic for polyvinylidene fluoride (PVDF) is preserved for many copolymers of VDF containing small amounts of comonomer [2].

Over the past decade, many researchers have reported a possibility to stabilize β - phase in PVDF and its copolymers with HFP in the pres-

ence of layered silicates well scattered within the polymer matrix. The addition of 1 – 6 mass% nanoclays is a prerequisite for the improvement of the mechanical, barrier, piezo-, pyro- and ferroelectric properties [3–5]. The authors of [4] reported that the addition of organically modified nanoclays to VDF–HFP copolymer facilitated the transformation from α - to β - phase. The nanocomposite materials obtained showed increased values of elongation at break compared to the initial copolymer, as well as high dielectric permeability in wide temperature interval. The piezoelectric β - phase was retained in nanocomposites of VDF–HFP copolymer with layered silicate after swift heavy ion irradiation, indicating that the nanocomposites can be used as radiation-resistant materials at high temperature [5].

The aim of the present work is to study the effect of nanocomposites nature on the properties of nanocomposite materials based on vinylidene fluoride–hexafluoropropylene copolymer prepared by melt-mixing.

EXPERIMENTAL

Materials

Vinylidene fluoride–hexafluoropropylene copolymer (referred to as VDF–HFP) is a copolymer (15 mol% HFP comonomer) with melting temperature 117°C and melt index 6.52 g/10 min (220 °C, load 98 N) and was purchased as powder from Arkema, France.

Three organically modified montmorillonite nanoclays (Nanomer® I. 31 PS, Cloisite® 15 A and Cloisite® 30 B) and a hydrophilic nanoclay based on bentonite commercially available from Nanocor® Inc. (Nanomer® PGV) were used. Nanomer® I. 31 PS from Nanocor® Inc. is surface modified with 0.5–5.0 mass% aminopropyltriethoxysilane and 15–35 mass% octadecylamine, Cloisite® 15 A from Southern Clay Products Inc., a dimethyl, dehydrogenated tallow ammonium-exchanged montmorillonite, and Cloisite® 30 B from Southern Clay Products Inc., a bis(hydroethyl)methyl tallow ammonium-exchanged montmorillonite.

Sample Preparation

Compositions containing 0.75, 1.5, 3, 6 and 10 mass% of these nanoclays were mixed with VDF–HFP copolymer and homogenized as powder by stirring at 50–60°C for 10 min, and then twice in a “Brabender” at 200°C. They were pressed on a laboratory press PHI (England) between aluminium foils under the following conditions: samples thickness about 1 mm, temperature 200°C, melting period at 200°C – 3 min, pressing pressure – 12 MPa; cooling rate – 40°C/min.

Characterization

The melt indices of the initial polymer and the nanomaterials based on it were determined by the *MFI* (g/10 min) method on an apparatus MFI 3350 Prodemat (France) at temperature of 200°C and load 98 N.

The behavior under melting and crystallization in nitrogen atmosphere of samples with mass ca.4 mg was analyzed using simultaneous thermal analyzer „STA 449F3 Jupiter” (Netzsch, Germany) under the following conditions: first heating from 20 to 240°C at rate of 10°C/min, isothermal period of 1 min at 240°C (to remove any traces of crystalline structure) followed by cooling to 20°C and second heating to 240°C at the same rate. The degree of crystallinity of the

samples was calculated at $\Delta H_{100\%} = 104.7$ J/g for 100% crystalline PVDF–HFP [6].

Samples prepared as films were analyzed using spectrophotometer produced by “Bruker” (Germany) in the interval 4000–400 cm^{-1} with Tensor 27. To determine the relative quantity of the β - phase, the heights of the series of peaks were determined by simulation of the spectrum observed. This was done using OPUS – 65 software which automatically corrects the baseline. For each sample, the fraction of the β - crystalline phase (F_{β}^{IR}) was calculated by the formula:

$F_{\beta}^{\text{IR}} = A_{\beta} / (1.26A_{\alpha} + A_{\beta})$, where: A_{α} и A_{β} – are the heights of the peaks at 764 and 840 cm^{-1} , respectively, while the coefficient 1.26 represents the ratio of the absorption coefficients at 764 and 840 cm^{-1} [7–9].

The X-ray diffraction patterns were taken by X-ray diffractometer with generator Iris-M (Russia) and goniometer URD-6 (2 θ) (Germany) at atmospheric pressure, room temperature, Ni-filtered Cu target K_{α} radiation in the interval $2\theta = 4 - 50^{\circ}$.

The light microscope studies were performed on an apparatus AmplivalPol (Germany) at magnification of 400.

The tensile strength (σ), elongation (ϵ) and the other characteristics of the initial PVDF–HFP and the nanocomposite materials based on it were measured on a dynamometer INSTRON 4203 (England) at speed of 100 mm/min and room temperature.

The *Vicat* softening points were determined under the following conditions: thickness of the pressed samples – 2 - 4 mm, cross-section of the finished rod 1 mm^2 , load 9.81 N and temperature increase rate 50°C/h (Fritz Heckert, Germany).

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows micrographs of the nanocomposite materials prepared from vinylidene fluoride–hexafluoropropylene (VDF–HFP) copolymer with 15 mol% content of hexafluoropropylene and 10 mass% content of Cloisite® 15 A (a) and Cloisite® 30 B (b). The filler dispersal in the matrix was observed to be fairly good at 10 mass% content of Cloisite® 30 B, containing longer bis(hydroethyl)methyl tallow. Similarly, better filler distribution was obtained by using Nanomer® I. 31 PS, surface modified with 0.5 – 5.0 mass% aminopropyltriethoxysilane and 15 –

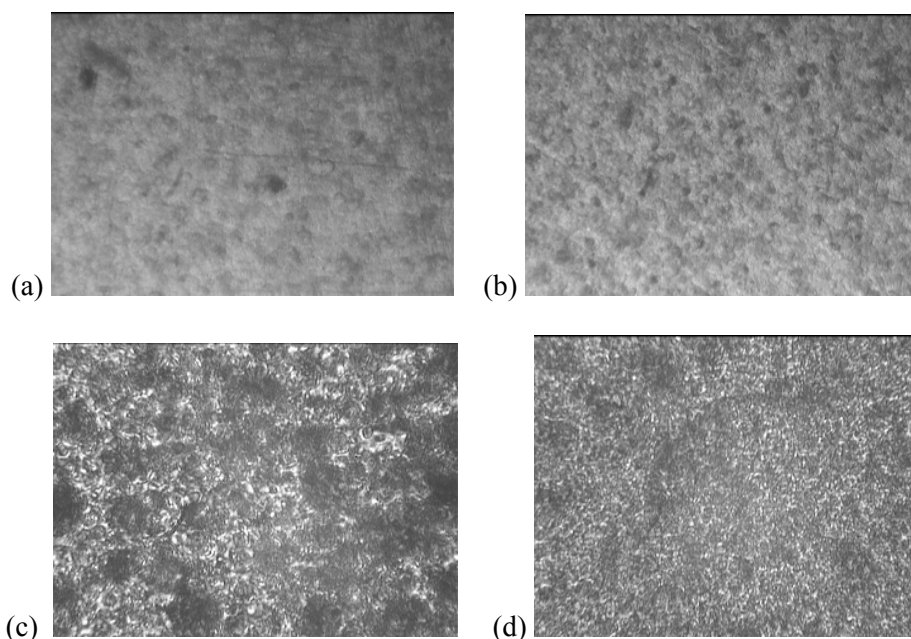


Fig. 1. Microphotographs of nanocomposite materials based on VDF–HFP copolymer with 10 mass % Cloisite® 15 A (a) and Cloisite® 30 B (b), Nanomer® I. 31 PS (c) and Nanomer® PGV (d)

35 mass% octadecylamine. This was due to the organophilic character of Nanomer® I. 31 PS compared to Nanomer® PGV – Fig. 1, (c) and (d), respectively.

PVDF and copolymers based on it have different unit cells of varying polarity due to different crystal modifications. At least four different crystal modifications of PVDF with different molecular conformations and lattice parameters [10] are known. The most common, easily obtainable and thermodynamically stable phase is the α - phase. It does not show a net lattice polarization due to its antiparallel chain arrangement (a trans-gauche conformation). In the β - phase, the molecules are configured in all-trans conformation. This gives the β - phase crystals a spontaneous lattice polarization which is necessary to observe ferroelectricity in PVDF. The γ - phase is a combination of alternating conformational units from the α - and β - phases, while δ - phase is a polar version of the α - phase.

The crystal forms of PVDF homopolymer are retained in many copolymers of VDF containing small amounts of the comonomer [2]. For this reason, the XRD diffractograms of VDF–HFP copolymer were analyzed in reference to the standard XRD patterns for PVDF [11]. Our previous studies on nanocomposite materials based on VDF–HFP copolymer with various organically modified nanoclays Nanomer® I. 31 PS, Cloisite® 15 A, Cloisite® 30 B, as well as non-

modified one Nanomer® PGV [12–14] showed that the initial copolymer contains mainly the non-polar α - phase. It was found also that the filler nature has certain effect on the diffraction patterns of the composite materials studied. With the addition of the nanoclays used, the intensities of the peaks at 2θ higher than 20° increased accompanied by decrease of the intensity at $2\theta = 18\text{--}19^\circ$ which clearly indicates for the formation of β - phase [12–14]. With the increase of Cloisite® 15 A (higher than 3.0 mass%) and Cloisite® 30 B content (higher than 6.0 mass%) in the nanomaterial, the diffractograms changed to single-peak shape [13, 14].

Using the absorptions at 764 and 840 cm^{-1} (characteristic bands for the α - and β - phases, respectively) from the IR spectra, the relative fractions of the two crystalline phases can be calculated.

The values calculated for F_β^{IR} by the FT–IR method for VDF–HFP copolymer and its nanocomposites showed that the increase of nanoclay content gave the highest increase of β - phase content from about 30% in the initial copolymer up to 86% in the materials containing 3.0 mass% Cloisite® 15 A [13]. For the materials containing 10.0 mass% Cloisite® 30 B, β - phase reached 68% [14] while for the other compositions containing 10.0 mass% nanoclays it was in the range 44 – 55%.

Table 1. DSC-parameters of initial VDF–HFP copolymer and nanocomposite materials based on it with Nanomer® PGV, Nanomer® I. 31 PS, Cloisite® 15 A and Cloisite® 30 B

Filler content	Heating								Crystallization		
	First				Second				T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	
	T_b (°C)	T_m (°C)	T_e (°C)	α (%)	T_b (°C)	T_m (°C)	T_e (°C)	α (%)			
VDF–HFP copolymer		83.2	132.4	150.2	26.4	88.1	131.9	150.1	23.9	95.5	29.6
Nanomer® PGV	1.5 %	84.1	131.4	150.2	24.5	88.1	131.5	150.1	22.1	97.6	28.2
	6 %	87.3	131.1	150.3	26.9	87.1	133.2	150.3	21.9	103.3	24.6
	10 %	88.4	131.0	151.3	27.2	90.2	133.0	151.4	20.3	102.8	23.8
Nanomer® I. 31 PS	1.5%	90.2	132.0	153.4	24.0	90.2	133.2	151.3	23.3	101.2	27.3
	6 %	90.1	130.6	152.1	22.6	90.1	131.9	152.4	21.1	101.1	23.8
	10 %	90.2	131.4	152.1	20.5	90.2	132.4	153.1	18.7	101.0	22.5
Cloisite® 15 A	1.5 %	101.1	135.8	153.7	20.7	101.1	136.6	153.4	21.6	100.8	22.4
	6 %	102.9	140.6	162.3	17.7	102.8	142.2	161.1	20.7	106.7	22.6
	10 %	103.1	140.8	162.4	17.6	102.9	142.4	161.5	20.5	106.9	22.6
Cloisite® 30 B	1.5 %	100.0	140.3	161.1	20.1	103.1	142.4	159.4	20.9	105.7	22.4
	6 %	102.3	141.0	160.6	18.7	103.4	142.5	159.7	19.6	106.8	21.2
	10 %	101.8	136.0	162.3	19.7	102.3	140.4	159.1	20.9	104.4	19.8

Table 1 presents the temperatures of beginning T_b and end T_e of melting, the melting temperature T_m and the degree of crystallinity α for both heating processes of the initial VDF–HFP copolymer and the samples based on it with the hydrophilic Nanomer® PGV and modified Nanomer® I. 31 PS, Cloisite® 15 A and Cloisite® 30 B [12–14]. It can be seen that the temperatures of beginning and end of melting and the melting temperature for the materials with Nanomer® I. 31 PS were 3 to 6°C higher than those for materials based on hydrophilic Nanomer® PGV. The above mentioned properties of the nanocomposites based on Cloisite® 30 B and Cloisite® 15 A were still higher than those of Nanomer® PGV by 10 – 15°C. The temperature of crystallization T_c also increased to reach 105 – 107°C. Perhaps, this was due to increased active surface and consequently the amount of intermediate phase at higher degrees of filling with Nanomer® I. 31 PS and especially Cloisite® 30 B and Cloisite® 15 A. The nanocomposite materials based on Cloisite® 30 B and Cloisite® 15 A had less defects and more perfect structure. This was

confirmed by the results obtained for the tensile properties. The lowest degree of crystallinity was observed in nanocomposites based on Cloisite® 15 A (17 – 22%) for first and second heating processes, and the highest for Nanomer® PGV (21 – 27%) depending on the degree of filling.

The melt index MFI of the nanocomposite materials obtained (Fig. 2) was found to decrease with the increase of filler content. For the composites with Cloisite® 30 B and Nanomer® PGV it reached to 2.92 and 4.83 g/10 min, respectively [12–14]. The lowest melt index of compositions containing 10 mass% of the organic modified nanoclays used (Cloisite® 30 B and Nanomer® I. 31 PS) was due to the appropriate modifiers – bis(hydro ethyl) methyl tallow ammonium-exchanged montmorillonite, 0.5 – 5.0 mass% aminopropyltriethoxysilane and 15 – 35 mass% octadecylamine.

The tensile strength σ for the materials based on VDF–HFP copolymer (Fig. 3) with Nanomer® I. 31 PS increased from 29.8 to 34.4 MPa at 0.75 mass % filler content and then decreased to 13 MPa at 10 mass % [12–14]. The results obtained with Cloisite® 30 B

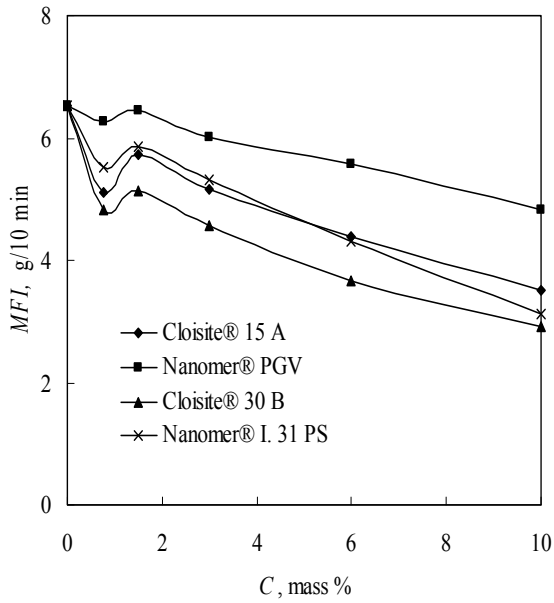


Fig. 2. Dependence of the melt index MFI of nanocomposite materials based on VDF-HFP copolymer on filler content

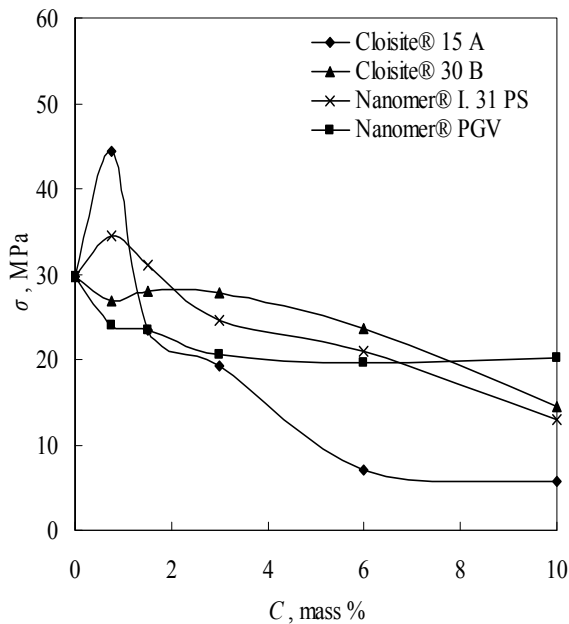


Fig. 3. Dependence of the tensile strength σ of the nanocomposite materials based on VDF-HFP copolymer on filler content

were slightly better and similar to those of nanomaterials based on Nanomer® I. 31 PS. The tensile strength of the fluorocopolymer with Cloisite® 30 B and Nanomer® PGV with degree of filling up to 6 mass% was close to that of the initial copolymer. The nanomaterials containing

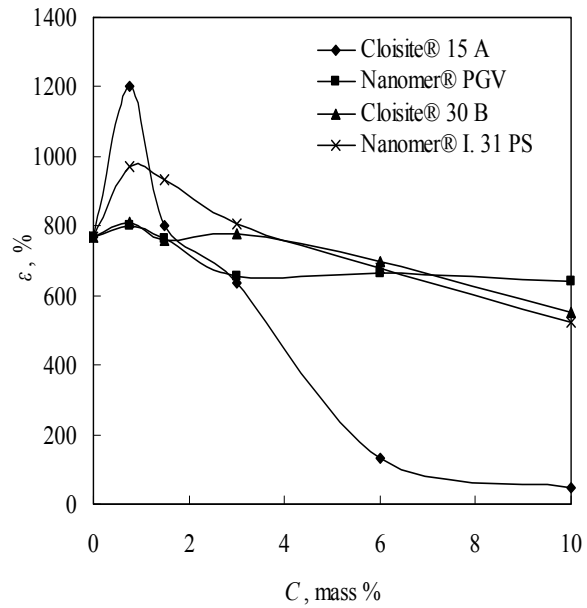


Fig. 4. Dependence of the elongation ε of nanocomposite materials based on VDF-HFP copolymer on filler content

0.75 mass% filler Cloisite® 15 A and 0.75 – 6 mass% Nanomer® I. 31 PS showed the highest tensile strength – 45 and 27–24 MPa, respectively. These conclusions were confirmed by the high content of β - phase in the nanocomposites.

The dependence of the elongation ε of the nanocomposites studied on nanofillers content [12–14] was similar to that observed for the tensile strength – Fig. 4. With Nanomer® I. 31 PS, the elongation first increased and at filler concentrations higher than 0.75 mass % gradually decreased while for the materials with Nanomer® PGV and Cloisite® 30 B it slightly decreased and remained almost the same at concentrations higher than 3 mass%. The nanomaterials containing 0.75 mass% Cloisite® 15 A showed a maximum of the elongation – about 1200%. The different behaviors regarding elongation of samples containing different by nature nanoclays can be attributed to the different degree of dispersion [15].

Regardless of the nature of the nanoclay used, the *Young* modulus Y (Fig. 5) of the composite materials obtained had a minimum at 0.75 mass% degree of filling but at filling degrees higher than 1.5 mass% it was almost independent on nanoclays content and remained within the interval 215–265 MPa. The minimum observed for the *Young* modulus was probably due to the weak interaction between the particles of these fillers.

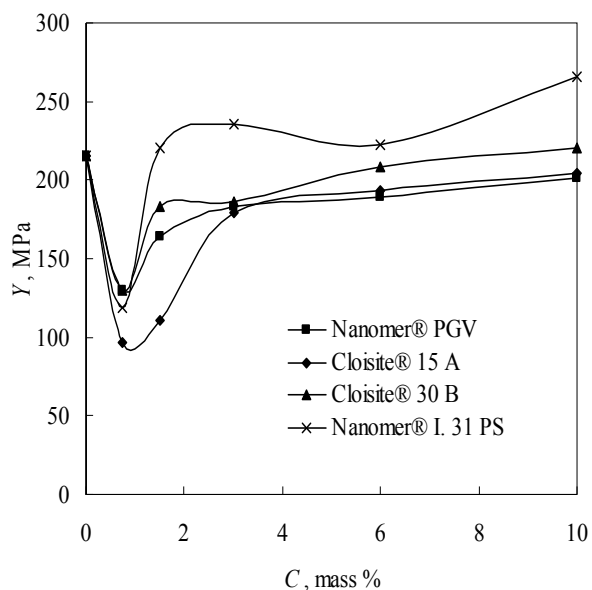


Fig. 5. Dependence of *Young* modulus Y of nanocomposite materials based on VDF–HFP copolymer on filler content

For all of nanocomposite materials with different by nature nanoclays, the heat resistance by *Vicat* increased by 7–10°C compared to the initial copolymer and it was measured to be 132°C at 10 mass% content of Cloisite® 30 B.

CONCLUSIONS

Nanocomposites of vinylidene fluoride–hexafluoropropylene copolymer with content from 0.75 to 10 mass % Nanomer® PGV, Nanomer® I. 31 PS, Cloisite® 15 A and Cloisite® 30 B were prepared. The materials containing 3 mass% Cloisite® 15 A and 10 mass% Cloisite® 30 B showed significant increase of β - phase content – 86 and 68%, respectively. The tensile strength of the fluorocopolymer with Cloisite® 30 B and Nanomer® I. 31 PS was better. The highest tensile strength had the nanomaterials containing 0.75 mass% fillers Cloisite® 15 A and 0.75–6 mass% Nanomer® I. 31 PS – 45 and 27–24 MPa, respectively. This was confirmed by the better distribution of these modified fillers throughout the matrix. For the nanocomposite materials with Cloisite® 30 B and Cloisite® 15 A studied, the heat resistance by *Vicat* increased by 7–10°C

compared to the initial copolymer and it was measured to be 132°C at 10 mass% content of Cloisite® 30 B.

REFERENCES

- Hougham, G., P. E. Cassidy, K. Johns and J. Davidson. *Fluoropolymers: Synthesis and Applications, Vol. 1 and 2*, Plenum Publish., New-York, 1999.
- Panshin, Yu. A., S. G. Malkevich and Z. S. Dunaevskaya. *Ftoroplasty, Khimiya, Leningrad*, 1978.
- Priya, L. and J. P. Jog. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **41**, (2003), p. 31.
- Kelarakis, A., S. Hayrapetyan, S. Ansari, J. Fang, L. Estevez and E. P. Giannelis. *Polymer*, **51**, (2010), p. 469.
- Tiwari, V. K., P. K. Kulriya, D. K. Avasthi and P. Maiti. *J. Phys. Chem. B*, **113**, (2009), p. 11632.
- Rudhzhiah, S., N. Muda, S. Ibrahim, A. A. Rahman and N. S. Mohamed. *Sains. Malays.*, **40**, (2011), p. 707.
- Sobhani, H., M. Razavi-Nouri and A. A. Yousefi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, (2007), p. 89.
- Huan, Y., Y. Liu, Y. Yang and Y. Wu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, (2007), p. 858.
- Salimi, A. and A. A. Yousefi. *Polym. Test.*, **22**, (2003), p. 699.
- Humphrey, J. S. and R. Amin-Sanayei. *Encyclopedia of polymer science and technology*, New York, Wiley, Vol. 4, 2006.
- Gregorio, R.. *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, (2006), p. 3272.
- Atanassov, A., G. Kostov, D. Kiryakova and L. Borisova-Koleva. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, (2012), doi: 10.1177/0892705712443249.
- Atanassov, A., L. Borisova, D. Kiryakova and G. Kostov. *Appl. Polym. Compos.*, **1**, (2013), p. 27.
- Borisova, L., D. Kiryakova, A. Atanassov and G. Kostov. *Science & Technologies*, **3**, (2013), p. 11.
- Umasankar Patro, T., Milind V. Mhalgi, D. V. Khakhar and A. Misra. *Polymer*, **49**, (2008), p. 3486.

ФОТООКИСЛИТЕЛНА СПОСОБНОСТ НА КОБАЛТОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ КАТО ПРООКСИДАНТ ЗА ПОЛИЕТИЛЕН ВИСОКА ПЛЪТНОСТ

Димитрина Кирякова, Стилияна Михалева, Атанас Атанасов, Андон Попов

PHOTO-OXIDATIVE ABILITY OF COBALT (III) ACETYLACETONATE AS PRO-OXIDANT FOR HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Dimitrina Kiryakova, Stiliyana Mihaleva, Atanas Atanassov and Andon Popov

E-mail: dskiryakova@abv.bg

ABSTRACT

The effect of cobalt (III) acetylacetonate as pro-oxidant additive in the photo-oxidative degradation of high density polyethylene films was studied. Films with thickness of about 400 μm and different content of the pro-oxidant (2 and 4 mmol/kg polymer) were exposed to UV irradiation for 300 hours. The chemical and physical changes induced after irradiation were monitored by the changes in carbonyl index and mechanical properties (tensile strength and elongation at break). The mechanical properties reduction was attributed to the extensive macromolecular chain scission. From the FT-IR study it was found that different oxidative products were formed in high density polyethylene films during UV irradiation. The degree of oxidation for materials containing pro-oxidant is higher than that of the initial high density polyethylene. This showed that cobalt (III) acetylacetonate is effective as pro-oxidant and is capable of accelerating the photo-oxidation of the polymer.

Key words: high density polyethylene, cobalt (III) acetylacetonate, UV irradiation, photo-oxidative degradation

ВЪВЕДЕНИЕ

Синтетичните полимери могат да се класифицират на две групи в зависимост от промените, които настъпват в тях при облъчване с УВ- светлина. Към първата група се отнасят полимери като поливинилхлорид и полиакрилонитрил, които запазват физичните си свойства за продължителен период от време при облъчване, но се обезцветяват бързо от УВ- светлина. При тези полимери се наблюдава промяна в химичната структура след облъчване, но няма разкъсване на полимерната верига. Към втората група се отнасят полимери като полиетилен, полипропилен и полистирол, които под действие на УВ- светлина стават крехки.

Причините за трудното разрушаване на полиетилен се дължат на високата му молекулна маса и наличието на неполярни връзки във веригата му. Макромолекулните вериги са плътно подредени, формирайки частично-кристални области, които допълнително затрудняват разрушаването, т. к. практически няма дифузия на вода или кислород в тези

области. Комбинацията от всички тези фактори допринася за инертността на полиетилена. Освен това, към полимера обикновено е добавен антиоксидант, който предотвратява разлагането му при преработка и това допълнително затруднява разрушаването.

Въз основа на литературни данни [1–3] е известно, че добавянето на прооксиданти в полимерите допринася за инициране и протичане на радикалови реакции, водещи до разкъсване на веригата. Като такива понастоящем се използват йони на преходни метали. Най-често използваните преходни метали са: желязо, кобалт, никел, манган и други, като металните йони обикновено се въвеждат под формата на органичен комплекс.

Според [4] по време на фотоокислението на полиолефини, съдържащи прооксиданти, разкъсването на веригата настъпва преимуществено при по-слабите връзки в полимерите. Това води до формиране на свободни радикали. Разкъсването на веригата може да настъпи не само поради УВ- облъчване, но също и под действието на топлина, йонизиращи лъчения и механични напрежения. Формираните радикали могат допълнително

да взаимодействат с кислорода от въздуха и да доведат до окисление на полимера. Тази реакция продължава, в резултат на което макроверигата се разкъсва, получават се окислителни продукти с ниска молекулна маса: карбоксилни киселини, алкохоли, кетони и други съединения. Скоростта на разрушаване зависи от природата на полимера, вида и количеството на адитивите, предварителната обработка при повишена температура и други условия [5–7].

Целта на настоящата работа е да се изследва фотоокислителната способност на кобалтов ацетилацетонат $\text{Co}(\text{AcAc})_3$ като прооксидант за филми от полиетилен висока плътност.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Материали

За получаване на филмите е използван прахообразен полиетилен висока плътност (ПЕВП), производство на „Лукойл Нефтохим Бургас“ АД, с температура на топене 130°C и индекс на стопилка $0,16 \text{ g}/10 \text{ min}$ (190°C , $2,160 \text{ kg}$). Прореагент – кобалтов ацетилацетонат $\text{Co}(\text{AcAc})_3$, с химична формула $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, температура на топене $210 - 213^\circ\text{C}$, моларна маса $356,26 \text{ g/mol}$ (Merck, Германия).

Получаване на композициите

Композициите, съдържащи ПЕВП и 2 или 4 mmol/kg $\text{Co}(\text{AcAc})_3$, са хомогенизирани в лабораторен смесител тип MPW-802 (Полша) при скорост 10 s^{-1} в продължение на 15 min . Съставите са таблетирани (поради сравнително ниската си насипна маса) и пресовани на лабораторна преса тип РНІ (Англия) между алуминиево фолио при следните условия: дебелина на образците около $400 \mu\text{m}$, температура 190°C , време на затапяне 3 min при 190°C , налягане 22 MPa за 1 min и скорост на охлаждане $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

УВ- експозиция

Получените композиции под формата на филми с дебелина около $400 \mu\text{m}$ са облъчени с УВ- светлина с дължина на вълната в интервала $185-254 \text{ nm}$ от пет лампи по 8 W всяка при стайна температура в продължение на $35, 60, 90, 150, 250$ и 300 h .

Използвани методи

Образците под формата на фолия с дебелина $25-35 \mu\text{m}$ са анализирани чрез спектrophотометър на фирмата „Bruker“ (Германия) в интервала $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ с Tensor 27.

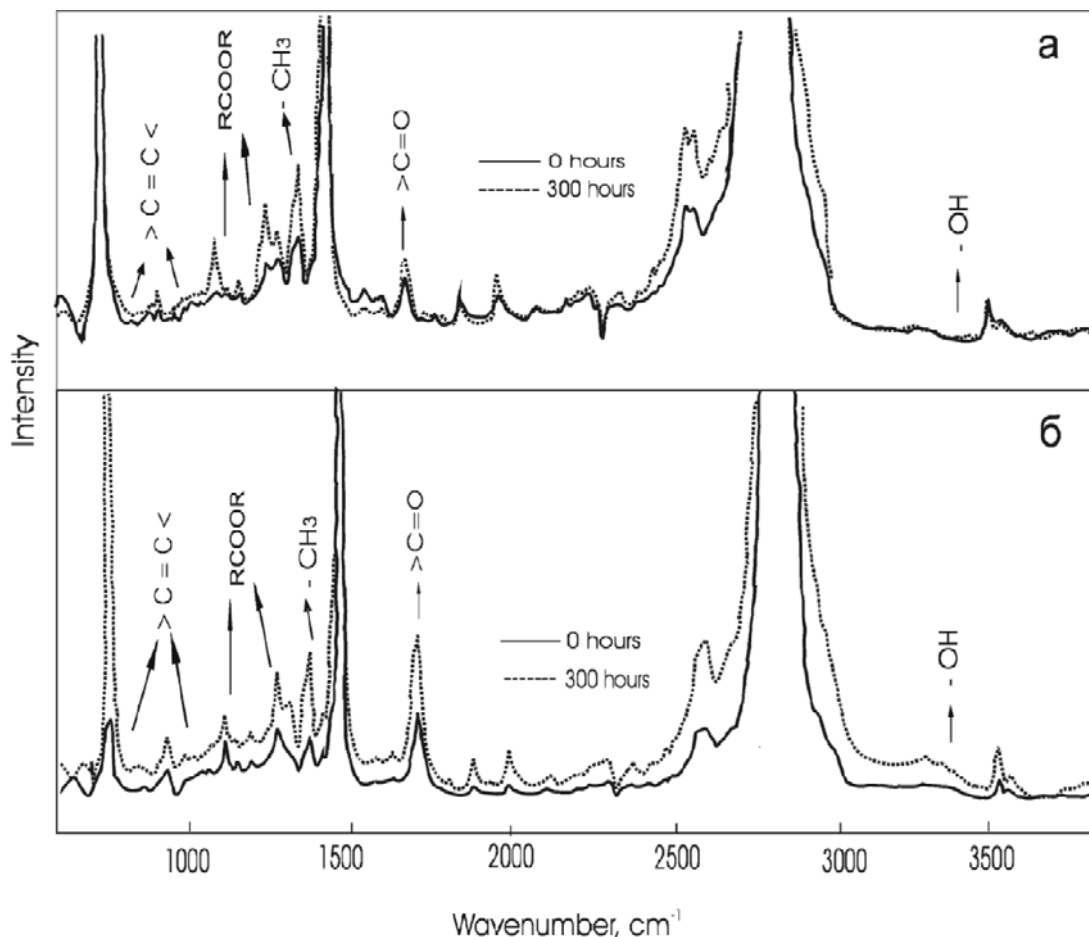
Якостта при опън, относителното удължение и другите характеристики на изходния ПЕВП и фолиата, съдържащи 2 или 4 mmol/kg $\text{Co}(\text{AcAc})_3$, са определени на динамометър „INSTRON“, модел 4203 (Англия), при скорост 50 mm/min и стайна температура.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

FT-IR спектроскопия е използвана при охарактеризирането на структурните промени, настъпващи в полимерите преди и след експозиция с УВ- светлина. Чрез нея могат да се идентифицират различни функционални групи, степента на разклоненост, кристалността, степента на окисление и т.н. Тъй като структурата на полиетилен е изградена почти изцяло от метиленови групи, може да се очаква, че инфрачервеният му спектър се състои единствено от валентни и деформационни трептения на тези групи. Наблюдават се четири характеристични ивици в спектъра на ПЕВП. Силните ивици при 2890 и 2844 cm^{-1} са свързани съответно с асиметричните и симетричните валентни $-\text{CH}_2$ трептения. Пиковете при 1463 и 720 cm^{-1} се дължат на деформационните $-\text{CH}_2$ трептения. Поради високата кристалност на полимера (около 70%), пиковете при 1463 и 720 cm^{-1} са раздвоени (дублет) и се наблюдават два допълнителни пика при 1472 и 730 cm^{-1} [8].

На Фиг. 1а е показан инфрачервеният спектър на изходния филм от ПЕВП преди и след експозиция с УВ- светлина. Установено е, че спектърът се променя значително с увеличаване на времето на облъчване [9]. Областите, които показват най-големи изменения в образците, са тези около $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ (наличие на карбонилни групи), областта около $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ (хидроксилни групи), при 1303 cm^{-1} (аморфна област) и около 909 cm^{-1} (ненаситени групи).

Добавянето на прооксиданти в полимерите допринася за инициране и протичане на радикалови реакции и явления на разкъсване на веригата. Това води до формиране на свободни радикали. Формираните радикали мо-



Фиг. 1. ИЧ- спектър на фолия от изходен ПЕВП (а) и такива, съдържащи 2 mmol/kg полимер $\text{Co}(\text{AsAc})_3$, при различно време на експозиция

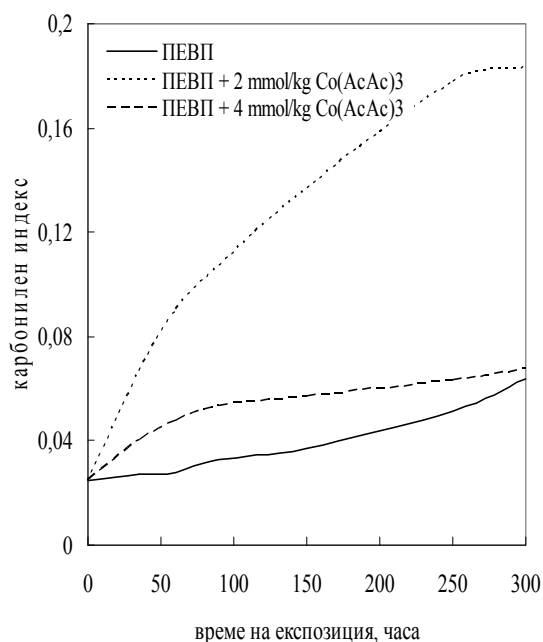
гат допълнително да взаимодействат с кислорода от въздуха и да доведат до окисление на полимера. Поради тази причина е проследена окислителната способност на $\text{Co}(\text{AsAc})_3$ в ПЕВП при облъчване. Както при филмите от изходен ПЕВП (Фиг. 1а), така и при материалите на негова основа с 2 mmol/kg полимер $\text{Co}(\text{AsAc})_3$, са наблюдавани промени във всички посочени по-горе области (Фиг. 1б). Интензивностите на тези пикове се повишават с увеличаване на времето на облъчване, което означава, че в полимерната верига са въведени карбонилни ($\text{C}=\text{O}$) и кислородсъдържащи групи. Наблюдава се увеличаване на пика при $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ при увеличаване на времето на експозиция. Това се дължи на появата на различни окислителни продукти като карбоксилни киселини, кетони, алдехиди и лактони [10–12].

При сравняване на областта на карбонилния пик се вижда, че той е по-голям при използване на 2 mmol/kg полимер $\text{Co}(\text{AsAc})_3$, в сравнение с този за изходния ПЕВП при

същото време на облъчване. Това ясно доказва, че наличието на използвания продеградант в ПЕВП повишава степента на фотоокислението му. Големината на карбонилния пик за материалите с 4 mmol/kg полимер $\text{Co}(\text{AsAc})_3$ е подобен на този на изходния полимер.

С цел изясняване на влиянието на добавката от кобалтов ацетилацетонат върху фоторазрушаването на полимера (степента на окисление) е определен карбонилният индекс на образците. Той е изчислен като отношение на абсорбцията при 1717 cm^{-1} и тази при 1463 cm^{-1} [13].

За материалите, съдържащи 2 и 4 mmol/kg полимер $\text{Co}(\text{AsAc})_3$, карбонилният индекс нараства с времето на експозиция (Фиг. 2). Вижда се, че най-голямо повишаване има при използване на 2 mmol/kg полимер кобалтов ацетилацетонат. Повишаването на карбонилния индекс се дължи на реакции на разкъсване на веригата в резултат от фотоокислението, което води до получаване на фрагмен-



Фиг. 2. Зависимост на карбонилния индекс на изходни и металсъдържащи фолия от времето на облъчване

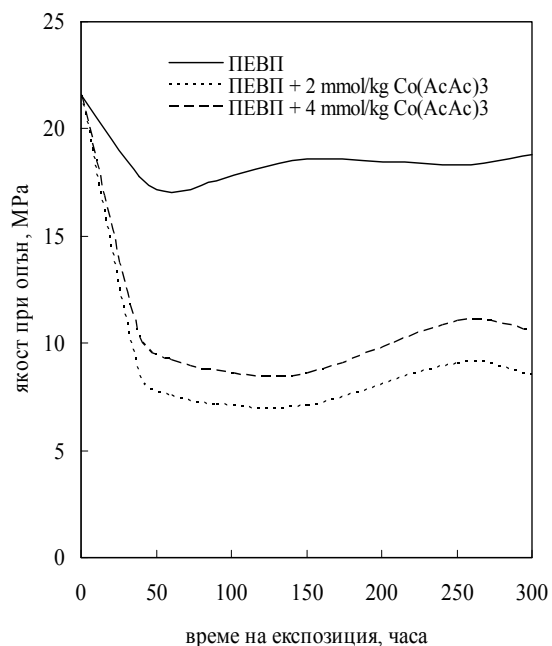
ти с по-ниска молекулна маса [14]. Добавянето на прооксидант предизвиква по-бързо окисление на образците от ПЕВП. Това показва, че използването $\text{Co}(\text{AcAc})_3$ като прооксидант при фотоокислението на полимера е ефективно. Карбонилният индекс на материалите, съдържащи 4 mmol/kg полимер прооксидант, почти не се променя с времето на експозиция и е малко по-висок от този на изходния ПЕВП. Това се дължи на факта, че устойчивостта на окисление се повишава с увеличаване на плътността на полиолефините поради това, че по-малко разклонените полимери имат ограничена пропускливост на газове и по-малък брой третични въглеродни атоми в макромолекулата (те са чувствителни места за атака). Стабилността на ПЕВП при окисление е по-голяма от тази на ПЕНП, както е докладвано в литературата [15]. Причината за по-трудното окисление на ПЕВП се дължи на това, че той притежава по-малко разклонения от ПЕНП.

Почти всички изделия от ПЕВП се използват в богата на кислород атмосфера, което води до окисление на полимера и има отрицателен ефект върху свойствата им. Процесът на окисление се ускорява при излагане на полимера на слънчева светлина или при облъчването му с УВ- светлина с подходяща дължина на вълната. Добре

известно е, че експлоатационният срок на полимерните продукти зависи от запазването на механичните им свойства. Поради тази причина е важно да се проследи изменението на механичните свойства, причинено от облъчването с УВ- светлина.

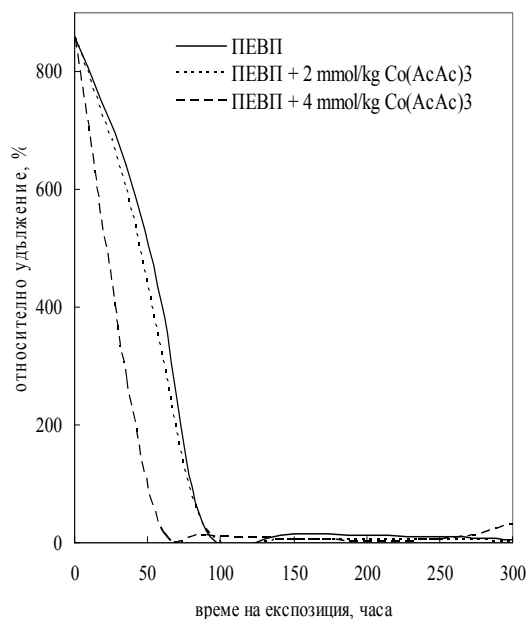
Механичните свойства най-чувствително се променят при деструкция. Иницирането на процеса на разрушаване е свързано със загуба на механични свойства. Поради това якостта и относителното удължение при опън често се използват за проследяване на процеса на деструкция.

На Фиг. 3 е показана зависимостта на якостта при опън на изходния ПЕВП и материалите на негова основа, съдържащи 2 и 4 mmol/kg $\text{Co}(\text{AcAc})_3$, от времето на облъчване. С добавяне на кобалтов ацетилацетонат в материалите, якостта при опън се понижава по-силно от тази на изходния полимер. Това показва, че използваният продеградант влияе върху процеса на ускоряване на фоторазрушаването на ПЕВП.

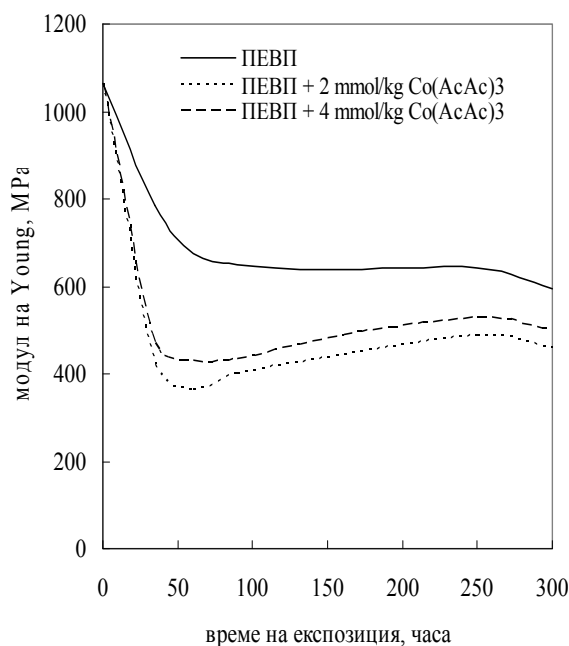


Фиг. 3. Зависимост на якостта при опън на изходни и металсъдържащи фолия от времето на облъчване

Понижаването на механичните свойства, особено относителното удължение при опън, е един от начините, чрез които пряко се съди за фотоокислителното разрушаване на полимерите. Това е поради факта, че то силно зависи от молекулната структура, морфологията и възможните дефекти на повърхността.



Фиг. 4. Зависимост на относителното удължение на изходни и металсъдържащи фолиа от времето на облъчване



Фиг. 5. Зависимост на модула на *Young* на изходни и металсъдържащи фолиа от времето на облъчване

Промените в стойностите на удължението при опън за всеки образец, в зависимост от времето на облъчване, са показани на Фиг. 4. Образците с добавка от продеградант показват по-бързо понижаване на относителното

удължение, в сравнение с изходните образци от ПЕВП. Изходният ПЕВП губи 800–900% от началното си относително удължение след 90 часа облъчване при посочените в експерименталната част условия. Понижението в стойностите на якостта и относителното удължение при опън при фотоокислението на материалите от ПЕВП и съдържащите Co(AcAc)₃ е в съответствие с данните от FT-IR спектрите. Това може да бъде свързано с понижаване на молекулната маса и с формиране на дефекти върху повърхността на образците с увеличаване на времето на облъчване, което води до разпространяването на дефектите в образеца. По този начин се предизвиква преждевременно напукване [16].

Аналогични резултати са получени и за модула на *Young* от времето на облъчване – Фиг. 5. Първоначално модулът не се променя значително, както се очаква за химична реакция в начален етап. С напредване на процеса се наблюдават ефекти на разрушаване и стойностите на модула намаляват.

ИЗВОДИ

Получени са филми от полиетилен висока плътност със съдържание на 2 или 4 mmol/kg полимер кобалтов ацетилацетонат. Филмите с дебелина около 400 μm са облъчени с УВ-светлина с дължина на вълната в интервала 185–254 nm. Установено е, че с увеличаване на времето на експозиция областите, които показват най-големи изменения в спектрите на образците, са тези при 1700 – 1800 cm⁻¹, 3300 – 3400 cm⁻¹, 1303 cm⁻¹ и около 909 cm⁻¹. Това потвърждава формирането на различни окислителни продукти в материалите при експозицията с УВ- светлина. Наблюдава се повишаване на карбонилния индекс и понижаване на деформационноякостните свойства на фолиата, съдържащи 2 и 4 mmol/kg полимер кобалтов ацетилацетонат, спрямо тези на изходните фолиа. Това показва, че използвания органичен комплекс на кобалта, особено в количество 2 mmol/kg полимер, е подходящ като прооксидант и ускорява фотоокислителната деструкция на фолиа от полиетилен висока плътност.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chiellini, E., A. Corti, S. D'Antone and R. Vaci. *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, (2006), p. 2739.

2. Reddy, M. M., R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya and R. Parthasarathy. *J. Polym. Environ.*, **16**, (2008), p. 27.
3. Lacoste, J. and D. J. Carlsson. *J. Polym. Sci.*, **30**, (1992), p. 493.
4. Arkatkar, A., J. Arutchelvi, M. Sudhakar, S. Bhaduri, P. V. Uppara and M. Doble. *Open Environ. Eng. J.*, **2**, (2009), p. 68.
5. Kyrikou, I. and D. Briassoulis. *J. Polym. Environ.*, **15**, (2007), p. 125.
6. Koutny, M., J. Lemaire and A. M. Delort. *Chemosphere*, **64**, (2006), p. 1243.
7. Ammala, A., S. Bateman, K. Dean, E. Petinakis, P. Sangwan, S. Wong, Q. Yuan, L. Yu, C. Patrick and K. H. Leong. *Prog. Polym. Sci.*, **36**, (2011), p. 1015.
8. Gulmine, J. V., P. R. Janissek, H. M. Heise and L. Akcelrud. *Polym. Test.*, **21**, (2002), p. 557.
9. Fabiyi, J. S., A. G. McDonald, M. P. Wolcott and P. R. Griffiths. *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, (2008), p. 1405.
10. Roy, P. K., P. Surekha, C. Rajagopal, S. N. Chatterjee and V. Choudhary. *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, (2006), p. 1791.
11. Suresh, B., S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V. S. Muralidharan, R. Ragunathan, M. Kannan and K. N. Pandiyaraj. *J. Polym. Res.*, **18**, (2011), p. 2175.
12. Roy, P. K., P. Surekha, R. Raman and C. Rajagopal. *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, (2009), p. 1033.
13. Ohtake, Y., T. Kobayashi, H. Asabe and N. Murakami. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, (1995), p. 1789.
14. Kulich, D.M. and M. D. Wolkowicz. *In ACS Adv Chem Series, American Chemical Society, Washington DC, 1989, p. 329.*
15. Barr-Kumarakuiasinghe, S. A. *Polymer*, **35**, (1994), p. 995.
16. Andrady, A. L., J. E. Pegram and S. Nakatsuka. *J. Polym. Environ.*, **1**, (1993), p. 31.
17. Winslow, F. H. *Pure and Appl. Chem.*, **49**, (1977), p. 495.
18. La Mantia, F. P. and N. T. Dintcheva. *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, (2004), p. 2244.

ДЕФОРМАЦИОННО-ЯКОСТНО ПОВЕДЕНИЕ НА ПКЛ. I. ИЗОТРОПНО СЪСТОЯНИЕ

А. Попов, Т. Ангелов*, Х. Узов, В. Велев**, С. Михалева

*Лукойл Нефтохим Бургас АД, Бургас, България

**Университет „Еп. К. Преславски” 9712 Шумен, България

DEFORMATION AND STRENGTH BEHAVIOR OF POLYCAPROLACTAM. I. ISOTROPIC STATE

A. Popov, T. Angelov, Chr. Uzov, V. Veleev, S. Mihaleva

E-mail: apopov@btu.bg

ABSTRACT

There are thin foils from different types of polycaprolactam with different isotropic structures. Taking into account the scale factor small footprint specimens have been prepared for mechanical research in disoriented state. The tensile strength, the elongation and the elastic modulus of all studied structures were determined. The dependencies between the obtained experimental results and the molding conditions were analyzed. It has been suggested that the morphological microheterogeneity has a decisive role in their behavior.

Key words: polycaprolactam, thin foils, isotropic state, mechanical properties

ВЪВЕДЕНИЕ

Известно е, че деформационно-якостното поведение на поликапролактама (ПКЛ) е силно нееднозначно в зависимост от предисторията на конкретните обекти и условията на самото измерване. Така е поради силната му структурна зависимост [1-12]. Затова е свързано и със структурното му многообразие при различните експлоатационни условия [1-7]. Богатият му полиморфизъм [8-12] и възможността за различно инициирани полиморфни преходи [8] позволяват лесната структурна модификация и изменение на механичното му поведение в широки граници. Това е полезно за разширяване на експлоатационния интервал за материалите и изделията на негова основа, но и обуславя необходимостта от детайлното му изследване. Защото непознаването на деформационно-якостните характеристики на материалите и изделията от тях може да доведе до неизпълнение на очакваното им поведение при експлоатационните условия.

Известно е още, че в повечето случаи ПКЛ се използва във вид на материали и изделия в ориентирано състояние [13-16], високо ориентирано или свръхвисоко ориентирано състояние. Това са така наречените свръхвисоко-

якостни и свръхвисокомодулни материали. Не са известни обаче технологии за получаването на ПКЛ директно в насцентно ориентирано състояние. Насцентното състояние на ПКЛ е изотропно, като съществуват редица начини за механична, обикновена, термо-механична модификация на ПКЛ за получаването на изделия от него в ориентирано състояние [14-16]. Поради използването му предимно в листово, лентово, фолийно, влакнесто състояние и други, такива са каландриране, екструдирание, ориентационно изтегляне и така нататък.

Много важно и основно при производството на фолии, ленти и влакна, е ниско- и високотемпературното ориентационно изтегляне. Условията за ефективното му провеждане са свързани основно с изходната изотропна структура на полимера. Понеже е трудно точното и еднозначно количествено структурно оценяване, удобно е подобно оценяване да се извършва по свързаното със структурата механично поведение.

Затова е изключително важно доброто познаване на основните механични характеристики на поликапролактама в изотропно, неориентирано състояние.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Основните механични характеристики на поликапролактама в изотропно, неориентирано състояние са силно свързани с неподредената аморфна структурна организация относително удължение, якост на опън и еластичен модул. Те носят основната информация за средностатистическата дължина, дисперсия състав по дължина и степен на опънатост на носещите натоварването междукристалитни молекули-връзки в аморфните области. Затова са проведени деформационно-якостни изследвания на тънки фолии от ПКЛ с цел отчитане на машабния фактор върху влиянието на дефектите върху резултатите при механичните изследвания.

Механичните изследвания са проведени на динамометри тип Tiratest 2000 с ниско и високотемпературни камери и TiraTest 1600 реализация за маломашабни обекти и влакна (Türinger Test, Germany) при стайна температура 20°C, образци с размери 50×500×5000 µm и скорост на едноосна деформация 10 мм/мин.

Използвани материали:

Използвани са ПКЛ-1 с относителен вискозитет в 1%-ен p-p на H₂SO₄ $\eta_{rel} = 2.64$, влагосъдържание $W_{mass\%} = 0.1$, съдържание на нискомолекулни съединения (н.м.с.) н.м.с.mass% = 1.0 и ПКЛ-2 с относителен вискозитет в 1%-ен p-p на H₂SO₄ $\eta_{rel} = 2.31$, влагосъдържание $W_{mass\%} = 0.01$, съдържание на нискомолекулни съединения (н.м.с.) н.м.с.mass% = 0.12.

Подготвени обекти:

Подготвени са чрез пресоване тънки 50 мкм фолии при температури на пресоване $t_{пр.} = 215, 220, 225, 230, 235$ и 240°C, кристализирали при силно различаващи се степени на преохлаждане в зависимост от температурата на охлаждане и спецификата на охлаждащите агенти. Напр.: почти напълно аморфни дълбоко закалявани при $t_{охл.} = -196^\circ\text{C}$ – температурата на течния азот; закалявани при $t_{охл.} = -93^\circ\text{C}$ – температурата на замръзващ ацетон; закалявани при $t_{охл.} = 0^\circ\text{C}$ – температурата на замръзваща бидестилирана вода; неравновесно кристализирали при $t_{охл.} = 20^\circ\text{C}$ нормални условия на въздух – температурата на околната среда; изотермично кристализирали в

пресата при $t_{охл.} = 200^\circ\text{C}$ – 30 мин при температурата на пресата, близка до температурата на топене на аморфните области на ПКЛ-1; изотермична кристализация под налягането на пресоване при $t_{охл.} = 205^\circ\text{C}$ – 120 мин при температура, възможно най-близка при тези условия до температурата на начало на топене на аморфната фаза на ПКЛ-1 (несушен, пластифициран от влагата и неекстрахираните нискомолекулни вещества, изходна смола след леене и гранулиране, най-близкия до насцентно състояние ПКЛ с най-нисък относителен вискозитет).

Използвана е поляризационна светлинна микроскопия и сканираща електронна микроскопия за охарактеризиране на изходната изотропна кристална структура и морфология на обектите в интервала от увеличения 50 – 5000 пъти. Използван е поляризационен микроскоп Amplival Pol (Karl Zeis, Jena, Germany) и сканиращ електронен микроскоп SEM BS-340 (Tesla, Brno, Czech Republic).

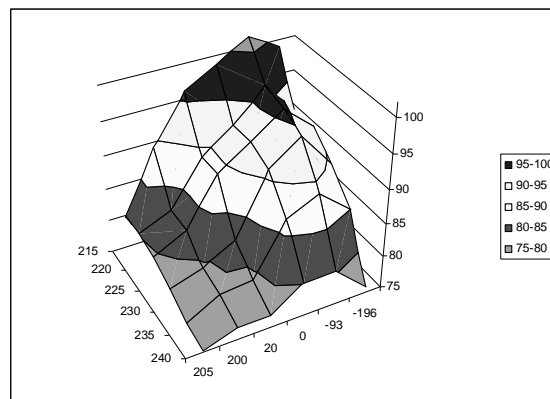
За всяка температура на пресоване са реализирани всички режими на охлаждане за получаване на достатъчно на брой, коренно различаващи се изотропни изходни структури. Последните са необходими при намирането на оптимални изходни изотропни структури и условия за ориентирането им за получаването на високоякостни и високомодулни материали в ориентирано състояние. За целта, разбира се, е необходимо провеждане на детайлни структурни и прецизиращите ги количествено механични изследвания, каквато е основната цел на настоящата работа

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

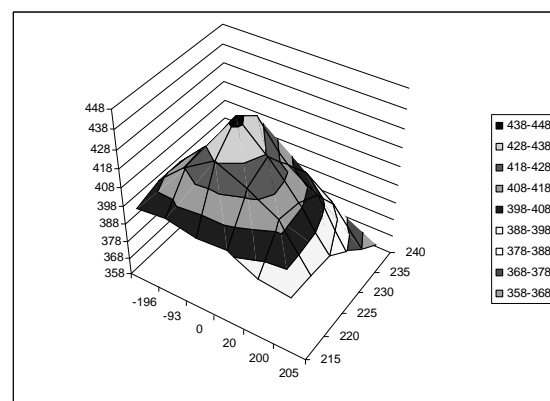
На фиг. 1-6 и в табл. 1 и 2 са представени резултатите от деформационно-якостните изпитания за тънки фолии от ПКЛ-1 и ПКЛ-2 в изотропно неориентирано състояние. Те обхващат достатъчен на брой изотропни структури, реализиращи различна плътност на опаковка на макромолекулните верижни сегменти (ММВС) както в кристалните, така и в аморфните области, определящите механичните свойства на материала. Определянето на механичните характеристики на изучаваните структури ще обоснове и позволи изследването и анализирането на резултатите от механичните изследвания в ориентирано състояние на ПКЛ в следващи наши работи. Крайната цел на провежданите изследвания е изясняване на релацията структура – свойства

не само в крайното ориентирано, експлоатационно състояние. Същинското изясняване на нещата е познаването на релацията „изходна изотропна структура – експлоатационни свойства”. Механичните свойства и в изотропно и ориентирано състояние са взаимно свързани и взаимно обосновани и оптималната връзка между тях е възможността за провеждане на ориентационния процес с максимално успоредно подреждане на сегментите при изтегляне с минимум съпътстващи разрушителни процеси, т. е. разгъване, разплитане, отцепване, разкачване, измъкване, приплъзване, изтегляне, изпъване и т. н., но не и разрушаване на ММВС при ориентационното изтегляне на полимера. За намирането на оптималните за това условия е необходимо да знаем към какво се стремим. Да знаем даден материал на какво е способен. Да познаваме изходното и крайно механично поведение и чрез оптимизиране условията на ориентационно изтегляне да се стремим към подобряването им. За научно обосноваване на нещата, в крайна сметка е необходимо детайлно изучаване на механизма и кинетиката на структурното преустройство при изтегляне, но началото е изясняване механиката на изотропната структура. Следваща крачка е изтегляне на изследваните изходни структури при нормални условия и възможната най-опростена (за добра повтаряемост) схема до съответните специфични пределни степени. Определяне механичното поведение на тези ориентирани структури. Подобряването на тези механични характеристики посредством специфично оптимизиране на условията на ориентационно изтегляне и т. н. и т. н.

От фиг. 1 се вижда най-общо, че понижаване температурите на пресоване и охлаждане способстват за заздравяване на изотропните структури. Над 105 МПа якост на опън $\sigma_{оп}$ позволяват структури, пресовани при ниски температурим и аморфизирани чрез силно преохлаждане. Действително, при дълбоко закалените структури ММВС са очаквано по-слабо заплетени и нагънати (кристализирани). При определяне на якостта на опън това обуславя по-лесното безразрушително ориентационно структурно преустройство. Ниските температури на пресоване способстват и ниската скорост на термо-окислителна деструкция (ТОД), която при ПКЛ-1 би протичала със забележима скорост заради присъстващите като инициатори влага и нискомолекулни веще-ства (н.м.с.).



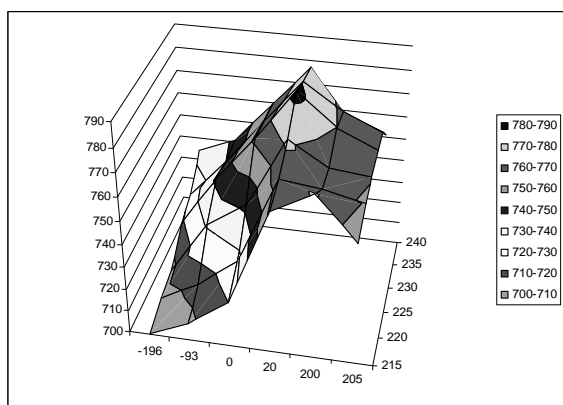
Фиг. 1. Зависимост на якостта в МПа на изотропни тънки фолии от ПКЛ-1 от температурата на пресоване в интервала 215 – 240°C и температурата на кристализация (охлаждане) в интервала –196 – 205°C.



Фиг. 2. Зависимост на относителното удължение на опън в % на изотропни тънки фолии от ПКЛ-1 от температурата на пресоване в интервала 215 – 240°C и кристализация (охлаждане) в интервала –196 – 205°C.

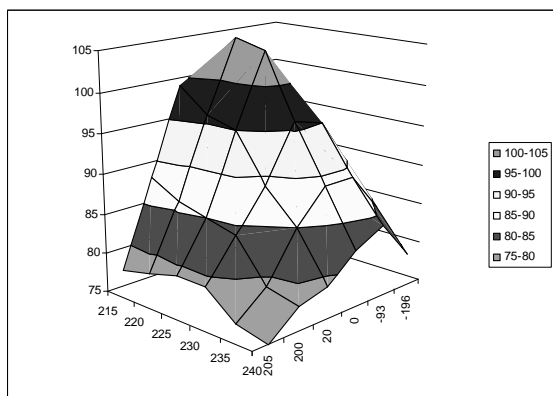
Повишеното влагосъдържание и н.м.с. способстват като пластификатори и към постигането на достатъчно високи относителни удължения около $\epsilon_{отн} \sim 450\%$ (фиг. 2). Наблюдава се ясно изразена екстремална зависимост за относителното удължение около слабо закалените и слабо кристализирани структури. Това е логично, като се има предвид, че по-високоплътните структури все пак би трябвало да имат по-висок ресурс от материал за постигане на по-високи стойности на относителното удължение, без навлизане в зоната на трудно разплитащи се изотермично кристализирани.

Зависимостта на еластичния модул E за ПКЛ-1 от условията на формоване на изотропната структура (фиг. 3) показва по-скоро тенденция, обратна на якостта.



Фиг. 3. Зависимост на еластичния модул в МРа на изотропни тънки фолии от ПКЛ-1 от температурата на пресоване в интервала 215 – 240°C и кристализация (охлаждане) в интервала –196 – 205°C.

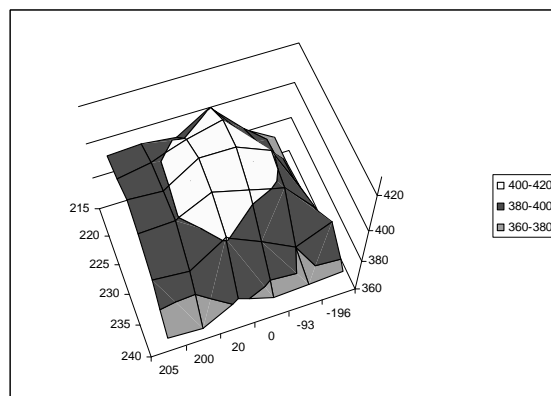
Възможността за получаването на максимални модулни характеристики се изтегля забележимо към кристализиралите обекти. Това е логично от гледна точка на „втвърдените“ кристализирани структури с нагънати ММВС. От друга страна, както и при относителното удължение, еластичният модул като че ли „бяга“ ниските и високи температури на пресоване. Вероятно високите деструктират силно полимера и понижават числото на проходните сегменти-връзки, чийто изпъната транс-зиг-заг конформация повишава E , докато ниските обуславят неподходящи изходни условия за добра кристализация при охлаждане.



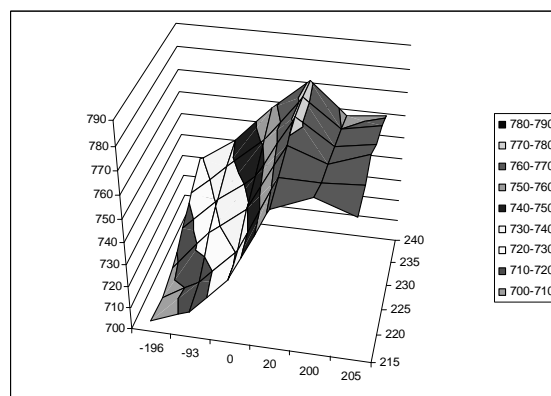
Фиг. 4. Зависимост на якостта в МРа на изотропни тънки фолии от ПКЛ-2 от температурата на пресоване в интервала 215 – 240°C и кристализация (охлаждане) в интервала –196 – 205°C.

Всички наблюдавани разлики за механичното поведение на ПКЛ-2 в сравнение с ПКЛ-1 в изотропно поведение се дължат на чувствителността на високотемпературните режими на пресоване към липсата на инициация ТОД ефект на н.м.с. и на липсата на пластифициращия им ефект при бързата кри-

стализация при нискотемпературните охлаждащи режими. Максималните стойности при $\sigma_{оп}$ (фиг.4), $\varepsilon_{отн}$ (фиг. 5) и E (фиг. 6) се изместват в определена степен към режимите на формоване, свързани с т. нар. „близки към технологичните условия“.



Фиг. 5. Зависимост на относителното удължение на опън в % на изотропни тънки фолии от ПКЛ-2 от температурата на пресоване в интервала 215 – 240°C и кристализация (охлаждане) в интервала –196 – 205°C.



Фиг. 6. Зависимост на еластичния модул в МРа на изотропни тънки фолии от ПКЛ-2 от температурата на пресоване в интервала 215 – 240°C и кристализация (охлаждане) в интервала –196 – 205°C.

В табл. 1 и 2 е направен опит да се обобщи сложната информация от всички вариации на различните видове ПКЛ и режимите му на формоване като влияние върху основните му деформационно-якостни характеристики в изотропно състояние. Показано е, че най-добра якост (105 МРа) в изотропно състояние може да се получи за ПКЛ-2 пресован при „щадящата“, относително ниска температура на пресоване $t_{пр.} = 220^\circ\text{C}$ и не много дълбоката, т. нар. „мека“ закалка при $t_{охл.} = 0^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Макс. и мин. стойности на $\sigma_{оп}$, $\varepsilon_{отн}$ и E за ПКЛ-1 и ПКЛ-2 при различни температури на пресоване, в зависимост от степента на преохлаждане ($t_{охл}$).

Обект	Якост, МПа	Деформация, %	Модул, МПа
ПКЛ-	101,5 ⁻⁹³	402 ⁻⁹³	771 ²⁰⁰
1 ₂₁₅	79,9 ²⁰⁵	390 ²⁰⁵	700 ⁻¹⁹⁶
ПКЛ-	96,8 ⁻⁹³	428,5 ⁰	765 ²⁰
1 ₂₂₀	80,1 ²⁰⁵	389,6 ²⁰⁵	705 ⁻¹⁹⁶
ПКЛ-	95,9 ⁻⁹³	441 ⁰	772 ²⁰
1 ₂₂₅	79,7 ²⁰⁵	388,2 ²⁰⁵	706,9 ⁻¹⁹⁶
ПКЛ-	94,4 ⁻⁹³	432,2 ⁰	783 ²⁰
1 ₂₃₀	77,8 ²⁰⁵	379 ²⁰⁵	718 ⁻¹⁹⁶
ПКЛ-	88,8 ⁻⁹³	408 ⁻⁹³	779 ²⁰
1 ₂₃₅	76,0 ²⁰⁵	368 ²⁰⁵	722 ⁻¹⁹⁶
ПКЛ-	80,3 ⁻⁹³	393,3 ⁻⁹³	777 ²⁰
1 ₂₄₀	75,2 ²⁰⁵	358,8 ²⁰⁵	734 ⁻¹⁹⁶
ПКЛ-	101 ⁰	399,7 ⁰	769 ²⁰⁰
2 ₂₁₅	77 ²⁰⁵	371 ⁻¹⁹⁶	705 ⁻¹⁹⁶
ПКЛ-	105 ⁰	409 ⁰	765 ²⁰
2 ₂₂₀	78 ²⁰⁵	372 ⁻¹⁹⁶	704 ⁻¹⁹⁶
ПКЛ-	104 ⁰	410 ⁰	769 ²⁰
2 ₂₂₅	79 ²⁰⁵	410 ²⁰	769 ²⁰⁵
ПКЛ-	96 ⁰	374 ⁻¹⁹⁶	706,9 ⁻¹⁹⁶
2 ₂₃₀	79 ²⁰⁵	409 ²⁰	772 ²⁰
ПКЛ	89 ⁰	379 ⁻¹⁹⁶	715 ⁻¹⁹⁶
2 ₂₃₅	76 ²⁰⁵	401 ²⁰	772 ²⁰
ПКЛ	82 ⁰	380 ⁻⁹³	722 ⁻¹⁹⁶
2 ₂₄₀	75 ²⁰⁵	382 ²⁰	771 ²⁰
		369 ²⁰⁰	729 ⁻¹⁹⁶

Таблица 2. Макс. и мин. стойности на $\sigma_{оп}$, $\varepsilon_{отн}$ и E за ПКЛ-1 и ПКЛ-2 при различни температури на кристализация ($t_{охл}$), в зависимост от температурата на пресоване.

Обект	Якост, МПа	Деформация, %	Модул, МПа
ПКЛ 1 ₋₁₉₆	99 ²¹⁵	405 ²²⁰	734 ²⁴⁰
	76 ²⁴⁰	405 ²²⁵	700 ²¹⁵
ПКЛ 1 ₋₉₃	101,5 ²¹⁵	391,1 ²⁴⁰	742 ²³⁰
	80,3 ²⁴⁰	420 ²²⁵	707,4 ²¹⁵
ПКЛ 1 ₀	98,7 ²¹⁵	393,3 ²⁴⁰	761,4 ²³⁰
	80,2 ²⁴⁰	441 ²²⁵	720 ²¹⁵
ПКЛ 1 ₂₀	96,1 ²¹⁵	369,1 ²⁴⁰	783 ²³⁰
	77 ²⁴⁰	427 ²²⁵	771 ²¹⁵
ПКЛ 1 ₂₀₀	89,2 ²¹⁵	361 ²⁴⁰	762 ²¹⁵
	77 ²⁴⁰	409,7 ²²⁰	771 ²¹⁵
ПКЛ 1 ₂₀₅	80,1 ²²⁰	359 ²²⁴⁰	756 ²⁴⁰
	75,2 ²⁴⁰	390 ²¹⁵	762,2 ²³⁰
ПКЛ 2 ₋₁₉₆	94 ²¹⁵	258,8 ²⁴⁰	751 ²⁴⁰
	79 ²⁴⁰	389 ²³⁵	729 ²⁴⁰
ПКЛ 2 ₋₉₃	97 ²²⁰	371 ²¹⁵	705 ²¹⁵
	84 ²⁴⁰	402 ²²⁵	740 ²⁴⁰
ПКЛ 2 ₀	105 ²²⁰	376 ²⁴⁰	712 ²¹⁵
	82 ²⁴⁰	410 ²²⁵	757 ²⁴⁰
ПКЛ 2 ₂₀	99 ²¹⁵	375 ²⁴⁰	729 ²¹⁵
	79 ²⁴⁰	410 ²²⁵	772 ²³⁰
ПКЛ 2 ₂₀₀	88 ²¹⁵	382 ²⁴⁰	772 ²³⁵
	78 ²⁴⁰	399 ²³⁰	762 ²¹⁵
ПКЛ 2 ₂₀₅	79 ²²⁵	369 ²⁴⁰	769 ²¹⁵
	79 ²³⁰	399 ²²⁵	757 ²⁴⁰
	75 ²⁴⁰	371 ²⁴⁰	759 ²⁴⁰

При които и да е от тези режими на температурна модификация, в комбинация от какъвто и да е допълнителен за формоването чрез пресоване (в случая $t_{охл} = 205^{\circ}\text{C}$ и $t_{пр} = 240^{\circ}\text{C}$, съответно) се гарантира якост от около 80 МПа (таб. 1, 2).

Максимално възможни относителна деформация (441%) и еластичен модул (783 МПа) в изотропно състояние са възможни за „по-пластифицирания“ ПКЛ-1 при температурните режими $t_{пр} = 225^{\circ}\text{C} / t_{охл} = 0^{\circ}\text{C}$ и $t_{пр} = 235^{\circ}\text{C} / t_{охл} = 20^{\circ}\text{C}$, съответно.

ИЗВОДИ

1. За адекватното изучаване на деформационно-якостното поведение на различни видове поликапролактан в изотропно състояние бяха подготвени множество коренно различаващи се изходни структури посредством пресоване на тънки 50 μm фолии при различни температури и кристализирали при силно различаващи се степени на преохлаждане.
2. При спазване изискването за съобразяване с мащабния фактор и добра статистика от не по-малко от 15 измервания в точка, са определяни якостта на опън, относителното удължение и еластичния модул за всяка изследвана структура.
3. Показано е, че най-добра якост (105 МПа) в изотропно състояние може да се получи за ПКЛ-2 пресован при „щадящата“, относително ниска температура на пресоване $t_{пр} = 220^{\circ}\text{C}$ и не много дълбоката, т. нар. „мека“ закалка при $t_{охл} = 0^{\circ}\text{C}$. Максимално възможни относителна деформация (441 %) и еластичен модул (783 МПа) в изотропно състояние са възможни за „по-пластифицирания“ ПКЛ-1 при температурните режими $t_{пр} = 225^{\circ}\text{C} / t_{охл} = 0^{\circ}\text{C}$ и $t_{пр} = 235^{\circ}\text{C} / t_{охл} = 20^{\circ}\text{C}$, съответно.
4. Може да се предположи, че различната морфологична микрохетерогенност на изследваните структури може да бъде разглеждана като основен дефектиращ фактор, определящ деформационно-якостните свойства и поведение на полакпролактама в изотропно състояние. Като това се изразява количествено посредством разпределението по брой и степен на опънатост на носещите натоварването молекули-връзки между морфологичните елементи в обема на полимера.
5. За еднозначно изясняване на механизма и кинетиката на структурната реорганизация при съпровождащата измерванията деформация, както и за оптимизиране на условия на заздравяващо полимера ориентационно изтегляне, е препоръчително планирането на детайлни механични изследвания при

различни скорости на натоварване и различни температури както в изотропно, така и в ориентирано състояние.

ACKNOWLEDGEMENTS

Part of the present work has been supported by Grant № РД-08-268/14.03.2103 from Konstantin Preslavsky University, Shumen, as well as by Fund scientific investigations NIH-244/2011 from University "Prof. Dr. Assen Zlatarov", Burgas.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сакурада, И., Т. Ито, К. Накамае, *Химия и технология полимеров* (перев.), кн. 1, 1964, с. 19-35.
2. Bartenev G. M., Yu. V. Zelenev, *Materials Science and Engineering*, Vol. 6, Issue 6, December 1970, pp. 337-350.
3. Friedland K. J., V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova, V. I. Vettegren, *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 58, 1977, p. 185-194.
4. Бартенев, Г. М., Е. С. Савин, *ВМС*, с-я А, т. 22, 6, 1980, с. 1420-1423.
5. Tashiro K., H. Tadokoro, *Macromol.*, V. 14, 3, 1981, p. 781-785.
6. Тараканов, Б. М., *ХВЭ*, 3, 1987, с. 196-207.
7. Песчанская, Н. Н., П. Н. Якушев, *ФТТ*, 30, 7, 1988, с. 2196-2198.
8. Попов, А., Й. Денев, К. Маркова, Т. Ангелов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, *Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2005"*, 02-03.06.2005 г., т. 1, с. 249-253.
9. Попов, А., Й. Денев, К. Маркова, Т. Ангелов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, *Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2007"*, 06-08.06.2007 г., Стара Загора, т. 3, с. 184.
10. Попов, А., Й. Денев, К. Маркова, Т. Ангелов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, *Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2007"*, 06-08.06.2007 г., Стара Загора, т. 3, с. 238.
11. Попов, А., Й. Денев, В. Велев, Т. Ангелов, М. Загорчева, Х. Узов, З. Димитрова, *Сб. мат. XIX Int. Sci. Conf. 4 – 5 June Stara Zagora '09*, vol. IV, p. 11, ISBN 9 789549 329452.
12. Попов, А., Й. Денев, В. Велев, Т. Ангелов, М. Загорчева, Х. Узов, З. Димитрова, *Акад. сп. "Мениджмънт и образование"*, т. 5 (2009), кн. 2, с. 244.
13. Tarin, P. M., E. L. Thomas, *Polym. Eng. & Sci.*, Vol. 19, No. 14, 1979, p. 1017-1022.
14. Попов, А., Й. Денев, К. Маркова, Т. Ангелов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, *Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2005"*, 02-03.06.2005 г., т. 1, с. 438-444.
15. Попов, А., Й. Денев, К. Маркова, С. Павлов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, *Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2006"*, 01-02.06.2006 г., т. III, с. 64-69.
16. Попов, А., Й. Денев, К. Маркова, С. Павлов, Х. Узов, М. Загорчева, З. Димитрова, *Сб. мат. Научна конференция с международно участие "Стара Загора'2006"*, 01-02.06.2006г., т. III, с. 70.

ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОРОЗИОННИТЕ ПРОЦЕСИ И МЕТОДИ ЗА РЕДУЦИРАНЕТО ИМ В ХИДРООЧИСТВАЩИ ИНСТАЛАЦИИ В НЕФТОПРЕРАБОТВАНЕТО

Недялка Петкова, Иван Рангелов*
*ИИНСА ОЙЛ - Раковски

INVESTIGATION OF CORROSION PROCESSES AND THEIR REDUCTION IN HDS INSTALLATIONS IN OIL REFINERIES

Nedyalka Petkova, Ivan Rangelov
E-mail: nbpetkova@btu.bg

ABSTRACT

Corrosion is a process that causes the destruction of metals and alloys under the aggressive influence of the environment. Two corrosion mechanisms have been established: chemical and electrochemical. These processes can be observed both in areas with low temperature and high temperature parts of industrial plants. In order to apply the correct approach to reduce or substantially eliminate the corrosive processes, it is paramount to study in detail their causes, the method of their occurrence, the type of metals and alloys that the technological equipment is made of, the type of corrosive environment, the operating conditions of the technological equipment, etc. The approach to protecting the processing equipment from corrosion varies depending on these conditions. The main process in HDS installations is the destructive hydrogenation of diesel fractions, mainly of organic compounds having a heteroatom and unsaturated hydrocarbons, in order to transform the olefins into paraffins, to reduce the aromatic to naphthenic ones and paraffin, to remove sulphur, oxygen, nitrogen and other heteroatoms. The process is carried out by feeding pressurized hydrogen to the main hydrocarbon stream, and this mixture passes through the heated catalyst. HDS installations are widely used not only as an effective process for the purification of the oil fractions of sulphur and the sulphur compounds, but also as a method for preparation of the feed for the catalytic reformer.

Two types of corrosion are observed in HDS installations: high-temperature corrosion and low-temperature corrosion.

Key words: *corrosion, HDS installation, inhibitor protection.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Корозията е процес, който предизвиква разрушаване на металите и сплавите под агресивното въздействие на окръжаващата ги среда. Установени са два основни механизма на протичане на корозията: електрохимичен и химичен. Тези процеси могат да бъдат наблюдавани както в зоните с ниски температури, така и във високотемпературните участъци на промишлените инсталации. За да се приложи правилен подход за редуциране или почти отстраняване

на корозионните процеси, преди всичко детайлно трябва да се изучат причините за пораждаването им, начина на протичането им, вида на металите и сплавите, от които е изработено оборудването, вида на корозионната среда, условията на експлоатация на технологичното оборудване и др. Подходът за защита на технологичното оборудване от корозия е различен в зависимост от изброените условия. Основният процес в инсталациите за „Хидроочистка“ е деструктивна хидрогенизация на дизелови фракции, главно на органичните съединения с

хетероатом и на ненаситените въглеводороди, с цел трансформиране на олефините в парафини, редуциране на ароматните до нафтени и парафини, отстраняване на серните, кислородни, азотни и други хетероатоми. Процесът се осъществява чрез подаване на водород под налягане към основния въглеводороден поток и тази смес преминава през подгрят катализатор.

Хидроочистващите инсталации широко се използват не само като ефективен процес за почистване на нефтените фракции от сярата и серните съединения, но и като метод за подготовка на суровината за каталитичен реформинг.

В инсталациите за хидроочистване на нефтени фракции се наблюдават два типа корозия – високотемпературна и нискотемпературна.

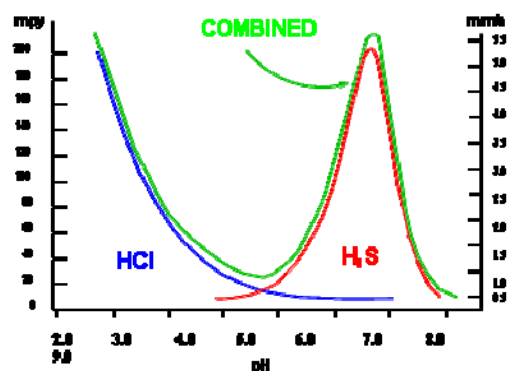
Високотемпературната корозия е предизвикана от присъствието на сероводород и водород при високи налягания. Съществено влияние оказва и рН на средата. При тези условия е възможно да се получи стрес-сулфидно корозионно разпукване на материала [1-6], да се образуват водородни мехури в структурата на материала и да се стигне до водородно разпукване [7] или до стрес корозионно разпукване. Проблемите с този тип корозия обикновено се решават с правилния подбор на металургията на използваните метали и сплави за изработване на технологичното оборудване [8, 9, 10].

Корозията в нискотемпературните зони протича по два основни механизма. Свързана е с т.н. влажна сероводородна корозия в присъствие на цианиди и корозия, протичаща под отложения от амониев хлорид.

Влажното сероводородно разпукване протича главно при следните условия:

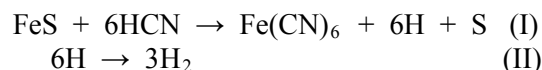
- при високо рН на средата (по-голямо от 8);
- съдържанието на сероводород да е по-голямо от 25 ppm;
- съдържанието на цианиден анион (CN⁻) да е по-голямо от 20-25 ppm.

В зависимост от рН на средата, сероводородът може да съществува в следните форми: H₂S – молекулярно разтворен газ при рН < 6, HS⁻ – тези йони се появяват в електролита само при рН > 6, докато H₂S се дисоциира преди всичко в бисулфиден йон (S²⁻) и атомарен водород само в силно алкални електролити, обикновено при рН > 8, – реакцията е катодна.



Фиг. 1. Съвместното действие на HCl и H₂S върху скоростта на корозионните процеси в зависимост от рН на потока в ХО инсталации

В присъствие на цианидни йони (CN⁻), железният сулфид реагира с тях до образуване на разтворимия Fe(CN)₆ с отделяне на атомарен водород (I), рекомбинирайки се до молекулярен (II):



Образуваният се FeS върху металната повърхност играе роля на слаб защитен филм – изолира металното оборудване от агресивната среда. Когато в технологичната среда присъстват и цианидни йони, моментално се разрушава тази бариера, тъй като железният сулфид реагира с цианидите до образуване на разтворимия железен цианид, който преминава в потока. Металната повърхност се оголва за нова атака от страна на: първо на сероводорода до железен сулфид, а след това от страна на цианидния йон и т.н. Очевидно, налице е интензивен корозионен процес. Затова, изключително опасна е атаката на сероводород в присъствие на цианиди [1].

От друга страна, отделеният атомарен водород дифундира в стоманата, където се рекомбинира до молекулярен водород. В резултат на това са налице няколко различни механизма за протичане на корозионните процеси за въглеродни стомани. Полученият молекулярен водород е с увеличен обем, предизвиква нарастване на вътрешното напрежение, което може да доведе до разпукване на материала [12]. Съчетаването на условията на хидроочистващите инсталации с наличието на замърсявания в стоманата, наличие на напрежения на опън, нехомогенна микроструктура на стоманата, също могат да предизвикат корозионно разпукване. Високотемпературните зони на заварките са апендиксните точки в тези инсталации – там най-често се получават пробиви. Върху сероводородното разпукване оказват влияние допълнително химичния състав и структурата на стоманата, нейните якостни характеристики и термична обработка, деформации и вътрешни напрежения на материала [13].

За процесите на хидроочистка е характерно образуването на амониев хлорид, който сублимира в парната фаза (няма течна фаза) и се отлага върху металната повърхност на тръбопроводите, топлообменното оборудване и др.



Той е силно хигроскопичен, абсорбира водни пари, отделени от върха на колоната и в линиите след нея, при температури над точката на оросяване на водата. Овлажненият амониев хлорид е много добър електролит и формира електрохимична корозионна клетка върху металната повърхност. В тези участъци рН върху металната повърхност може да достигне дори 1 и 2, което характеризира силно активна корозионна среда. Този механизъм на корозионно действие е известен като „корозия под отложение“ [14]. Характерният тип корозионно износване в присъствие на хлорни йони е питинговата корозия. Хлорният атом е с много малък атомен радиус, но с голяма прониквателна способност, затова корозията е локална и под формата на питинги.

Температурата, при която амониевият хлорид започва да сублимира и да се отлага като твърдо вещество върху металната повърхност, зависи от концентрацията на амоняка и хлороводорода в парите във върховете

части на колоната и от дисоциационната константа на амониевия хлорид. След като тези данни са известни, може да се изчисли температурата на сублимиране. Ако температурата на сублимиране е по-висока от точката на оросяване на водата, то отложеният амониев хлорид като депозит върху металната повърхност ще предизвика протичане на описаните по-горе корозионни процеси.

Ако температурата на точката на оросяване на водата е по-висока от температурата на сублимиране на амониевия хлорид, то когато амониевият хлорид започне да се отделя като сол, веднага ще се разтвори във водата и ще се изнесе безобидно от системата. Понякога се практикува да се използва амоняк в качество на неутрализатор. Това е абсолютно погрешно, защото увеличавайки концентрацията на амоняка във върховете части на колоната ще се увеличи температурата на сублимиране и тя ще е по-висока от точката на оросяване на водата. Затова неприемливо е да се използва амоняк за повишаване на рН на средата [15].

Има два начина за контрол на „корозията под отложение“:

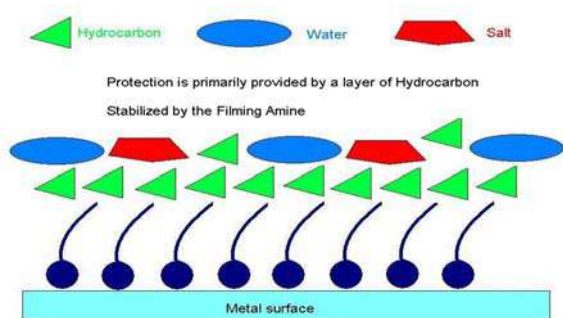
- по-ефективно е да се намали съдържанието на амоняка и хлороводорода във горната част на колоната и след нея, така че водата да кондензира преди да сублимира амониевият хлорид;

- другата алтернатива за реагиране, при положение, че е невъзможен първият начин, е да се инжектира продължително време, но с прекъсвания, допълнително количество вода за отмиване на амониевия хлорид. Правилното водене на тази процедура би било успешен подход за контрол на този тип корозионни процеси.

Основните методи за защита на оборудването във върховете части на колоната и в кондезната част на инсталацията са свързани с прилагане на подходяща инхибиторна защита [16].

При отчетени сравнително ниски стойности за рН е целесъобразно да се подава неутрализиращ тип инхибитор в съчетание с филмообразуващ. В някои случаи е възможно да се контролират корозионните процеси само с използването на филмообразуващ инхибитор.

Използването на филмообразуващ инхибитор обезпечава висока степен на защита на металните апарати и съоръжения, тъй като се формира тънък, но плътен филм върху металната повърхност. Този тип инхибитори представляват дълга въглеродородна молекула, като в единия край има аминна група, която се насочва към металната повърхност (хемосорбция) – фиг. 2.



Фиг. 2. Схема на механизма на действие на филмообразуващия тип инхибитори

Въглеродородният радикал се насочва перпендикулярно на повърхността, към нея се прикрепят въглеродородните молекули от технологичния поток, а водните молекули остават в средата на потока. Тези инхибитори притежават свойството да изтласкват водата от металната повърхност. По този начин, корозионно активните компоненти, съдържащи се предимно във водната фаза, нямат достъп до металната повърхност. Формира се многослоен филм, защитаващ ефективно металното оборудване.

ПРОМИШЛЕНИ ИЗПИТАНИЯ

В инсталацията за хидроочистка в ИНСА ОЙЛ са наблюдавани два неблагоприятни протичащи странични процеси: фаулинг-процеси и корозионни процеси. Фаулинг процесите (отбелязани на технологичната схема с пунктир, отляво, на фигура 3), причините за възникването им и начините за редуцирането им, са разгледани детайлно в други наши публикации [17,18].

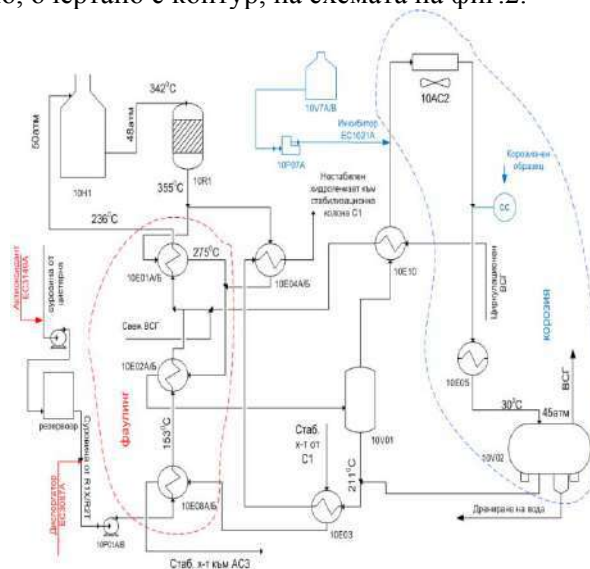
Корозия в хидроочистващите инсталации се наблюдава и в двете зони на инсталацията – в блока с високо налягане и в частта с ниско налягане. Проблемните корозионни участъци в инсталацията са отбелязани на техно-

логичните схеми на фигури 3 и 4 с пунктир и надпис „корозия“.

Корозия във възел „Високо налягане“

Основно, наблюдаваната корозия в този възел е високотемпературна сероводородна, която се елиминира с правилен подбор на конструкционните материали за техническото оборудване от проектантските бюра.

За инсталациите за хидроочистка - възелът след реактора, където се намира въздушният хладник АС-2, топлообменникът Е-05 и сепараторът V-02 – там се наблюдават поинтензивни корозионни процеси. Оборудването, подложено на корозия, се намира отдясно, очертано с контур, на схемата на фиг.2.



Фиг. 3. Възел от инсталация за ХО, подложен на интензивни фаулинг-процеси и корозионни процеси в секцията за високо налягане

Дозирането на подходящ филмообразуващ инхибитор на вход на въздушния хладник ще сведе до минимум тези процеси – ще се създаде стабилен защитен филм върху металните повърхности.

В ИНСА ОЙЛ – Инсталация за хидроочистка, е внедрен инхибитор ЕС1021А на компания „Налко“, който е доказал своята ефективност при подобни условия на работа на ХО-4 в ЛНХБ. Регистрирането на скоростта на корозионните процеси се осъществява в реални условия с корозионни метални образци, изработени от материал, близък до материалите на технологичното оборудване.

. Времето, необходимо за установяване скоростта на корозионните процеси, е минимум 30 денонощия. За целта е необходимо предварително да се осъществят връзвания на задвижки при спряна инсталация, след което по всяко време е възможен монтаж и демонтаж (при работеща инсталация) на механичните държатели с металните образци, по които се отчита не само скоростта на корозионните процеси, но и типът корозионно износване. По гравиметричния метод се изчислява скоростта на корозия, отчитайки времето на експониране на образците. Ефективността от приложението инхибитор се определя на база скоростта на корозия преди и след внедряването му по изчисления инхибиторен ефект – таблица 1.

Таблица 1. Скорост на корозия на оборудването във възел „Високо налягане“

Време на експониране, денонощия	Скорост на корозия, mm/y - преди инхибиране	Време на експониране, денонощия	Скорост на корозия, mm/y - след инхибиране	Инхибиторен ефект, %
32	0,0182	30	0,0007	96,1
60	0,0159	61	0,0006	96,3
60	0,0159	57	0,0006	96,3
85	0,0147	70	0,0005	96,6
85	0,0147	118	0,0006	95,9

От таблица 1 е очевиден ефектът от приложената инхибиторна защита. Около 26 – 30 пъти е снижена скоростта на корозия след използването на инхибитор ЕС1021А.

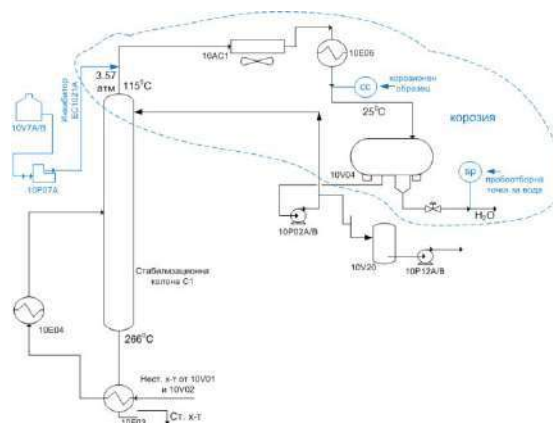
Експонирането на металните образци е за различни периоди от време – от 30 денонощия до 118 денонощия.

Независимо от различния период на експониране на образците, проблемният възел за високо налягане е показал стабилен инхибиторен ефект (около 96%) след използването на този инхибитор. Всички данни сочат, че правилно е подбран и дозиран инхибиторът за тези условия на експлоатация на технологичното оборудване, след като е постигнат такъв висок инхибиторен ефект.

Корозия във възел „Ниско налягане“

Принципната технологична схема на този възел е дадена на фигура 4.

Оборудването и на част от него, подложено на интензивни корозионни процеси, е очертано с пунктир на схемата.



Фиг. 4. Възел от инсталация за ХО на ИНСА ОЙЛ, подложен на корозия в секция „Ниско налягане“

На схемата е посочено мястото на дозиране на филмообразуващия инхибитор и мястото за осъществяване на корозионния контрол. Данните от него са отразени в таблица 2.

Таблица 2. Скорост на корозия на оборудването във възел „Ниско налягане“

Време на експониране, денонощия	Скорост на корозия, mm/y - преди инхибиране	Време на експониране, денонощия	Скорост на корозия, mm/y - след инхибиране	Инхибиторен ефект, %
32	0,0525	30	0,0042	92,0
60	0,0367	61	0,0036	92,0
60	0,0367	57	0,0033	92,0
85	0,0103	70	0,0007	92,0
85	0,0103	118	0,0005	92,0

Във възел „Ниско налягане“ е регистрирана доста по-висока скорост на корозия преди инхибиране на системата. Затова е отчетен и по-нисък инхибиторен ефект – от 90 – 95%. Разбира се, и този резултат от внедрената инхибиторна защита срещу корозия е много

висок, като се има предвид, че в световната практика постигнат инхибиторен ефект над 60%, се счита за успешен и рентабилен за изпълнение.

Освен едномесечният корозионен контрол се провежда и ежедневен аналитичен контрол на проби от дренажна вода от сепараторите 10-V02 и 10-V04. По съдържанието на желязо се съди за работата на инхибиторната система. Преди използването на инхибитор срещу корозия, съдържанието на желязо в тези проби варираше от 5,1 – 12,6 mg/l, а след прилагането на инхибиторната защита, още след първата седмица на инхибиране започна да се отчита отсъствие на желязо в сепарационните води и на двата възела.

ИЗВОДИ

1. От проведеното обследване за протичане на корозионни процеси се установи, че корозия се наблюдава както във възела с високо налягане, така и във възела с ниско налягане.

2. Локализирано е технологичното оборудване, подложено на интензивни корозионни процеси.

3. Установен е обхватът на скоростта на корозия на оборудването без и с прилагане на определен вид защита от корозия. Отчетен е инхибиторният ефект от приложената инхибиторна защита.

4. Внедрена е инхибиторна защита и в двата възела на инсталацията (ниско и високо налягане), с която се постига формиране на стабилен защитен филм върху металните повърхности.

5. След приложената инхибиторна защита е отчетено отсъствие на желязо в пробите от сепарационните води в кондезните възли на инсталацията.

6. Инхибиторният ефект от приложените антикорозионни защити и за двата проблемни възела е много висок – за възел ниско налягане 90 - 95% и за възел високо налягане - около 96% .

ЛИТЕРАТУРА

1. Левин И. А., З. М. Калошина, Хим. нефт. и целл - бум. машиностроене, № 6, (2001), p. 15-18.

2. Левин, И.А., З. М. Калошина. Сб. „Материали, покрития, коррозия“, Изд. „Недра“, 1997, с. 77-90.

3. Backensto, E. B., R. N. Manuel, Oil and Gas J., 19, May, (1999), p. 131-135. (цитиране на статия)

4. Backensto, E. B., Corrosion, 12, № 5, (2003), p. 55-64.

5. Dravnicks, A., G. h. Samans, Proc. Amer. Petrol. Inst., 37 (III), (2001), p. 105.

6. Heller, J. J., G. R. Prescott, Mater. Protection 4, № 9, (2005), p. 14.

7. Арчаков, Ю. Н. И др., ЖПХ, 32, № 12 (1996).

8. Bruns, F. J., Corrosion, 14, № 1 (2005), p. 43-52.

9. Дьяков, В. Г., Ю. М. Медведев и др., Хим. и нефт. Машиностр., № 1.

10. Couper, A. S., J. W. Gorman, Mater. Protection 9, № 1, (2002), p. 31-37.

11. Booth, G.H.; Robb, J.A. and Wakerly, D.S. (1967). In: Preceedings of 3rd International Congress of Metallic Corrosion, Moscow, 2, p.542.

12. A. Groysman, Corrosion Problems and their Solutions in the Refining Industry, The European Corrosion Congress, Proceedings EUROCORR 2004, Nice, 12-16 September, 2004, 9 p., EFC event No. 266, Book of Abstracts, p.223.

13. R. J. Landrum, Fundamentals of Designing for Corrosion Control, NACE, Houston, USA, 1989, p. 352. (монография)

14. Corrosion, Vol. 13, ASM International, USA, 1996, pp. 1262 – 1287.

15. A. John Sedriks, Corrosion of stainless steels, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 1966, 437.

16. Mars G. Fontana, Corrosion Engineering, Third Edition, McGraw-Hill, Inc., New York, USA, 1986, p. 555.

17. Rangelov I., N. Petkova, Z. Tsonev, P. Petkov, Petroleum & Coal 55, 2013, p. 57-61.

18. Rangelov I., N. Petkova, D. Stratiev, I. Shishcova, Z. Tsonev, Oxidation Communication, (2013).

ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ФАЗОВАТА ТОЛЕРАНТНОСТ НА РАЗЛИЧНИ БЕНЗИН-АЛКОХОЛНИ СМЕСИ

Антон Паличев, Йорданка Ташева, Петко Петков

INVESTIGATIONS OF PHASE TOLERANCE OF DIFFERENT GASOLINE-ALCOHOLIC BLENDS

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

ABSTRACT

The present investigations cover the ability of gasoline-alcoholic blends to retain water in a solution or in a stable suspension at the lowest temperature at which they are likely to be stored or exposed to in use. Gasoline from fluid catalytic cracking served as basic fuel. This fuel was supplemented with ethanol, MTBE and low octane gasoline component. The sample of gasoline-alcoholic blend is cooled at controlled rate to its lowest expected storage and is periodically observed for phase separation. The water tolerance of different gasoline-alcoholic blends is established.

Key words: gasoline, additives, ethanol, gasoline-alcoholic blends

INTRODUCTION

The demand for alternative sustainable fuels has grown enormously, especially in the 1990s, as attention has been focused on environmental issues. Currently, ethanol is at the forefront for additives to motor gasolines. Ethanol is renewable and has the potential of reducing carbon dioxide emissions as compared to traditional fuels. It can be used in no adapted, current vehicles at levels up to 10% (by volume). As it was mentioned above, environmental concerns have led to the desire to add oxygenates to traditional gasoline. In the U.S. and other parts of the world, methyl *tert*-butyl ether (MTBE) was accepted as the most economical oxygenate. Unfortunately, MTBE entered groundwater in some areas of the U.S., and its highly unpleasant taste and odor have rendered the water undesirable for human consumption. The removal of MTBE opens a gap for an environmentally acceptable high octane component for gasoline and is a key driving force in the search for alternative components. Ethanol is emerging as the additive to fill the MTBE gap, and it is being phased into circulation in California and the rest of U.S.A. where oxygenated fuels are required. The addition of ethanol to hydrocarbons can

significantly affect the volatility properties. Mixtures of ethanol with hydrocarbons exhibit large deviations from ideal mixing as defined by Raoult's law. Sometimes, such no ideal behavior can be reasonably predicted for binary systems using standard activity coefficient models and newly developed equations of state applicable for associating molecules (e.g., cubic plus association and statistical associating fluid theory). With the exception of octane number specifications, the most important properties defining current "boutique" gasoline are volatility properties. The key volatility properties are the Reid vapor pressure and distillation curve.

It follows from the above statement that it is necessary to understand the structure of alcohol-containing gasoline components in order to resolve the problem of their excessive volatility. It is obvious that when adding alcohol to gasoline it forms a number of azeotropes with gasoline hydrocarbons. Such azeotropes determine the excessive volatility of alcohol-containing gasoline components in comparison with the source gasoline. In this connection, it should be considered that different azeotropes between hydrocarbons were present in the system before the addition of alcohol to the system.

Because of a complex fractional composition of gasoline, we may not expect an exact knowledge of the composition and structure of all azeotropes being formed by ethanol. At the same time, we may expect some general regularity. Particularly, a link should probably exist between the group composition of the source gasoline and the increase in vapor pressure when adding alcohol.

Ethanol has been used in automobile engines since the nineteenth century, but was eventually replaced by cheaper petroleum-based gasoline. Ethanol-gasoline blended fuels applications in SI engines have been studied by many researches.

Today, people around the world use fossil fuels for energy production; the reserves of these petroleum-based fuels are being rapidly depleted. It is also well known that the future availability of energy resources as well as the need of reduced emissions of CO₂ and pollutants promotes an increased utilization of regenerative fuels. Alcohols, such as ethanol, which is colorless liquid with mild characteristic odor and can be produced from coal, natural gas and biomass, have high octane rating and can be used as one of the realistic alternative fuels. Moreover, ethanol has higher heat of vaporization compared to gasoline, which means that it freezes the air allowing mass to be drawn into cylinder and increases the power output. Besides that, ethanol has antiknock properties that improve engine efficiency and give higher compression ratios [1]. Just for these reasons, adaptation of the commercial gasoline engines to fuels with various ratios of ethanol and gasoline are current interests and numerous attempts have been done in the past decade [2-4]. Since the definition of water tolerance or phase separation of gasoline – alcoholic blends is of necessity and significance. In order to find these general regularities, it is necessary to determine how ethanol added is distributed between different fractions of gasoline.

The aim of present article is to investigate the phase separation of eight gasolines –alcoholic blends with different content of bioethanol, ethanol and low octane gasoline fraction and establish the effect of each other components under its phase separation. Gasoline-alcohol blends have a very limited ability to retain water in solution or in a stable suspension, and if the amount of water in the blend exceeds this limit, the fuel will separate into a lower aqueous phase and an upper hydrocarbon phase. The most important factor governing the ability of a specific fuel to retain water without such

separation is its temperature. This test method is intended to determine the maximum temperature at which the fuel will separate. The 10th percentile 6-h minimum temperatures or 10°C (50°F), whichever is lower, for the time of year and geographic area of the United States in which the fuel may be stored or used are tabulated in Table 13 of Specification D 4814.

EXPERIMENTAL

As a basic fuel was used gasoline fraction from fluid catalytic cracking which was produced from “Lukoil Neftohim” Burgas. In Table 1 are given the physico-chemical properties of the basic fraction.

Table 1. Physico-chemical properties of gasoline fraction from FCC

Parameter	Test method	Value
1. Distillation characteristics	BSS EN ISO 3405:2011	
i.p, °C		47
up 70 °C, %(v/v)		28.0
up 100 °C, %(v/v)		53.0
up 150 °C, %(v/v)		85.0
e.p, °C		200
2. Benzene, %	BSS EN12177 + AC : 2003	1.0
3. Sulfur, ppm	BSS EN ISO 20846:2012	23.0
4. Hydrocarbon content, %	ASTM D 1319 2012	
-olefin		14.5
-arene		20.25
5. Density, -at 15 °C, g/cm ³	BSS EN ISO 3675:2004	0.741
6. VPR, κPa	ASTM D 323: 2010	63.6

Physico-chemical characteristics of used gasoline additive are given in Table 2.

Table 2. Physico-chemical characteristics of used gasoline additive

Parameters	Test method	Value
1. Distillation characteristics	BSS EN ISO 3405:2011	
i.p, °C		42
up 70 °C, %(v/v)		24.0
up 100 °C, %(v/v)		49.0
up 150 °C, %(v/v)		76.0
e.p, °C		188

2. Benzene, %	BSS EN12177 + AC : 2003	1.0	90.0	5.0	5.0	-
3. Sulfur*, ppm	БДС EN ISO 20846:2012	11.0	97.0	2.0	-	1.0
4. Hydrocarbon content, %	ASTM D 1319 2012		95.0	3.0	-	2.0
-olefin		4.5	92.0	5.0	-	3.0
-arene		20.20	90.0	5.0	-	5.0
5. Density, -at 15 °C, g/cm ³	BSS EN ISO 3675:2004	0.755				
6. RVP, kPa	ASTM D323: 2010	52.3				

*after extraction purifying with selective solvents

According to standard BSS EN 228:2013 “Technical requirements for automobile gasoline” the contemporary gasoline fuels must content a definite content of oxygen compounds as ethanol, MTBE, ETBE and other.

In the present investigation were used industrial bioethanol and technical ethanol. In Table 3 is given properties of used bioethanol and ethanol. We were prepared different mixtures according to Practice D 4057 and methodology described in [6].

The percent ratio between basic gasoline fraction and components in different mixtures are given in table 4.

Table 3. Physico-chemical properties of bioethanol and ethanol

Parameters	bioethanol	ethanol
Ethanol, %	96,2	99,6
Water content, %	4,5	0,4
Density at 20 °C, kg/m ³	808	789
C ₃ -C ₅ content, g/dm ³	10	-
Dried residue, mg/dm ³	10	-

Table 4. Percent ratio between gasoline and components in different mixtures

Percent content of basic gasoline fraction, % (v/v)	Percent content of gasoline additive, % (v/v)	Percent content of bioethanol, % (v/v)	Percent content of ethanol, % (v/v)
97.0	2.0	1.0	-
95.0	3.0	2.0	-
92.0	5.0	3.0	-

On the consisted mixtures were investigated the ability to retain water in solution or in a stable suspension at the lowest temperature to which they are likely to be stored or exposed in use. The test method is intended to measure the temperature at which a gasoline-alcohol blend separates into two distinct phases in accordance with the criteria defined in ASTM D 6422.

The sample of fuel is cooled at a controlled rate to its lowest expected storage or use temperature and is periodically observed for phase separation. The apparatus of Test Method D 2500 or a dry ice-isopropyl alcohol bath may be used. A maximum cooling rate of 2°C/min is specified because phase separation in gasoline alcohol blends can have a relatively long but unpredictable induction period. It was made the follow procedure:

First the sample was shaken to redissolve any water that may have settled out during storage. We observed to minimize vaporization losses and absorption of water from the atmosphere as: It rinsed out the test container with a portion of the sample to be tested by either pouring a small portion directly from the sample container or by using a 5-mL pipette. If using the 5-mL pipette, draw the specimen from approximately the center of the sample container to minimize the chance of atmospheric moisture coming in contact with the specimen taken. Drain the specimen used to rinse the test container.

We were using a pipette, draw a sufficient quantity of test specimen from approximately the center of the sample container and dispense a volume into the rinsed test container so that the bottom of the test specimen meniscus is at the marked line. Alternatively, pour a test specimen directly from the sample container so that the bottom of the test specimen meniscus is at the line. If the test specimen has phase separated, we terminated the test and obtain a new sample for analysis. Then we inserted a thermometer through a centrally bored Viton rubber, or equivalent material stopper, as specified in ASTM D 6422. Seal the test container that holds the test specimen by snugly fitting the stopper into the test container opening. Position the

thermometer at approximately the center of the fuel sample. Place a gasket around the test container, approximately 25 mm from the bottom, and place a disk on the bottom of the jacket in the cooling bath. Place the disk and jacket into the cooling medium a minimum of 10 min before the test container is inserted. Depending upon the time of year and geographic location at which the fuel may be used, set-up the appropriate number of cooling baths with the temperatures kept between the ranges shown in Table 5. Insert the test container in the jacket of bath. The sample is not to be swirled or shaken while in the jacket. Take the first temperature reading at 14 °C. At 2 °C intervals, remove the test container from the jacket in the cooling bath and shake vigorously for 5 to 10 s. Wipe the exterior of the test container with a towel moistened with isopropyl alcohol to remove any condensation, and observe the condition of the test specimen for no more than 5 s against a light colored, illuminated background. Monitor the cooling rate while in the jacket, so as to not exceed 2°C/min. If the test specimen has not phase separated and has not reached the test temperature identified in Table 5, return the test container to the jacket. If the test specimen has phase separated, record the temperature. If the test specimen has not phase separated and has reached the maximum test temperature above which the fuel must not phase separate, in accordance with standard specification, for the time of year and location for intended use. If the user of the test method is interested in determining the actual phase separation temperature of the test specimen, even though it meets the seasonal and geographical requirement in Specification D 4814, the option exists for continuing the test. When the test specimen temperature reaches + 10°C and has not phase separated or reached its intended test temperature, transfer the test container to bath 2, maintained at a temperature between – 18 and – 15°C. It Repeated steps for the test specimen in Bath 2 until the test specimen reaches a temperature of –8°C. When the test specimen temperature reaches –8°C and has not phase separated or reached its intended test temperature, transfer the test container to Bath 3, maintained at a temperature between– 35 and – 32°C. It repeat steps for the test specimen in Bath 3 until the test specimen reach a temperature of – 24°C. When the test specimen temperature reaches –24°C and has not phase separated or reached its intended test temperature, transfer the

test container to Bath 4, maintained at a temperature between –52 and –49°C. It repeats steps for the test specimen in Bath 4 until the test specimen reaches a temperature of –42°C. Allow the test specimen to warm at ambient temperature. Shake the sample vigorously after each temperature rise of 2°C and observe. Record a *warming* phase recombination temperature. Average the temperature results obtained upon *cooling* and *warming* to determine the phase separation temperature.

Table 5. Bath and test specimen temperature ranges

Bath	Bath temperature settling, °C	Test spesimen temperature range, °C
1	- 1 to + 2	> 10
2	-18 to - 15	+ 10 to - 8
3	- 35 to - 32	- 8 to - 24
4	- 52 to - 49	- 24 to - 42

RESULTS AND DISCUSSION

Investigations of gasoline-alcoholic blends were carried out for cloud point and the phase /water/ separation of mixtures was tedermined according to ASTM D 6422. The gasoline – alcoholic blends are cooled at different temperature ranges. The obtained results are given in the following tables.

Table 6. Cloud points of gasoline-alcoholic blends

Bath 1/probe	Cloud point, °C of blends with bioethanol	Cloud point, °C of blends with ethanol
1	pass	pass
2	pass	pass
3	pass	pass
4	pass	pass

The obtained results have been shown that the phase separation and stabillity of gasoline – bioethanol blends depends from the ethanol content in industrial bioethanol. It was established that for improving of phase separation of gasoline-bioethanol blends must be added additives against separation in low temperatures.

Table 7. Cloud points of gasoline-alcoholic blends

Bath 2/probe	Cloud point, °C of blends with bioethanol	Cloud point, °C of blends with ethanol
1	pass	pass
2	pass	pass
3	pass	pass
4	pass	pass

Table 8. Cloud points of gasoline-alcoholic blends

Bath 3/probe	Cloud point, °C of blends with bioethanol	Cloud point, °C of blends with ethanol
1	pass	pass
2	pass	pass
3	pass	pass
4	pass	pass

For the first time were made gasoline – alcoholic blends with suchlike composition. The obtained gasoline – alcoholic blends were investigated for phase tolerance. It was observed that gasoline-ethanol blends had better phase tolerance than gasoline-bioethanol mixtures. It was established that for improving of phase separation of gasoline-bioethanol blends must be added additives against separation in low temperatures.

Table 9. Cloud points of gasoline-alcoholic blends

Bath 4/probe	Cloud point, °C of blends with bioethanol	Cloud point, °C of blends with ethanol
1	- 25	- 34
2	- 28	- 39
3	- 32	- 40
4	- 36	pass

It may concluded that it must continue researches to find stability additives of gasoline -alcoholic blends which cannot allow phase separation of gasoline mixtures in low temperatures of environment.

LITERATURE

1. Plotkin, J.S., *Petroleum Technology Quarterly*, Q1, (2007), p.65.
2. Pospisil, M., Sebor G., Blazek, J., Maxa, D., *Ecological aspects of use of alternative fuels in transport*, Proceedings 41 International Petroleum Conference Bratislava, October 6 – 8, 2003.
3. Dobrev, D., Stratiev, D., Kirilov, K., Ivanov, S., Ivanov, A., *Oxidation Com.*, 35, 3, (2007), p.654.
4. Dobrev D., *PhD thesis*, (2011), University “Prof. Dr A.Zlatarov”.
5. BSS EN 228:2013.
6. ASTM D 6422:2003.

ОЦЕНЯВАНЕ НА КАЧЕСТВОТО НА СУРОВИНАТА И ПРОГНОЗИРАНЕ НА НЯКОИ ПОКАЗАТЕЛИ НА ТЕЖКИТЕ НЕФТЕНИ ОСТАТЪЦИ

Вичо Халваджиев, Недялка Бенова, Петко Петков

ASSESSMENT OF FEEDSTOCK QUALITY AND PREDICTION OF SOME PARAMETERS OF HEAVY OIL RESIDUES

Vicho Halvadžhiev, Nedyalka Benova, Petko Petkov
E-mail: vh78@abv.bg

ABSTRACT

The quality of heavy oil residues is generally determined by the amount of sulphur, nitrogen, metals contaminants as well as the nature of hydrocarbon components. This information is very important for refineries which process heavy oil residues. It helps to optimize the processes associated with their optimization. Coke content and characterization factor KR correlates very well with the group hydrocarbon composition of the raw material, which helps to assess the performance of heavy residues.

Key words: coke, sulphur, nitrogen, KR, indicators, hydrocracking

ВЪВЕДЕНИЕ

Тенденция през последните десетилетия е намаляване на запасите от нефт и увеличаване на количеството преработван тежък суров петрол. За последния добивът на течни фракции може да се повиши чрез използване на процеси на вторична преработка на тежките и дестилатни остатъци. Тези процеси основно могат да се класифицират на две категории - термични и каталитични.

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

Преработването на тежките остатъци може да се осъществи по две основни направления: чрез намаляване съдържанието на въглерод и добавяне на водород към тежките нефтени въглеводороди.

Процеси, свързани с намаляване съдържанието на въглерод

Към това направление се отнасят голяма група крекинг процеси, които се разделят на термични и каталитични. В термичните про-

цеси за разкъсване на химическата връзка се използва основно висока температура. Висбрекингът и коксуването са също термични процеси. В процеса на каталитичен крекинг за отслабване на химическите връзки и ускоряване на реакциите се използват различни катализатори. Този вариант е по-евтин от варианта с добавяне на водород. Работното налягане в този случай е по-ниско и апаратурното изпълнение на оборудването е по-просто. Малко по-ниска е гъвкавостта по отношение добива на продукти, качеството и дълбочината на превръщане. В процеса на коксуване възникват проблеми с произвеждания високосернист кокс, тъй като изгарянето му се затруднява поради екологични проблеми. Получаваните газообразни и течни нефтени фракции също трябва да се обезсерят, за да се отговори на международните екологични изисквания. Това налага изграждането в рафинериите на инсталации за производство на водород, ако е недостатъчен произвежданият от инсталациите за каталитичен реформинг. Сред достъпните технологии за отделяне на въглерода, които вероятно ще обезпечат приемливи решения за ликвидация на остатъците, са инсталациите за коксуване в псевдокипящ слой и инсталациите за деасфалтизация при свръхкритични условия с последваща газификация в първия случай на кокса, а във втория - на асфалта.

Процеси с добавяне на водород

Хидрообезсерване. С помощта на този процес основно се подготвя суровина за различни технологични инсталации. По принцип при хидрообезсерването в известна степен винаги протича някакъв крекинг, при който се получават газ и други леки фракции.

Хидрокрекинг. Процесът се характеризира с многостранност и гъвкавост, обезпечавайки високи добиви на течни продукти от тежки газьоли, парафинови дестилати и остатъци. Обезсерването се достига с добавяне на водород, с превръщане на серните съединения в сероводород. При това се отстраняват и други съединения, например съединения на азота. Необходимите реакции протичат в няколко слоя на катализатора при високи температури, много високи налягания, в присъствие на водород. Източници на водород са инсталациите за каталитичен реформинг и за производство на водород.

Тези процеси се използват за производство на по-леки, по-ценни продукти с много ниско съдържание на сяра и азот. Съществуват различни технологии за хидрокрекинг, пригодени за превръщане на тежки газьоли, парафинови дестилати или остатъци. Освен това, в зависимост от типа на суровината, катализатора и технологията, са разработени различни схеми на инсталациите с широка граница на работните условия и разхода на водорода.

Тези технологии са ограничени във възможностите за обезсерване на големи молекули, в които атомът на сярата е дълбоко екраниран. За тази цел, наред с големия разход на водород, процесите протичат при високи налягания и температури и кратност на циркуляция.

Инсталациите за хидрокрекинг имат висок относителен разход на водород, който превишава мощностите за производство на водород от НПЗ, когато той се произвежда само от инсталации за каталитичен реформинг. Потребности от водород могат да се обезпечат само с инвестиране в скъпи водородни инсталации с използване в качеството на суровина, основно на природен газ. Необходими са високи налягания, специално оборудване и голямо количество скъпи катализатори. Всичко това води до високи капитални вложения и експлоатационни разходи.

Газификация. Една друга алтернатива за намаляване на нефтените остатъци е тяхната газификация, при която наред с производството на газове (в т.ч. „водород“ „синтез газ“), леки и средни нефтени дестилати, се произвеждат водна пара и електроенергия. [1, 2, 3, 4, 5]

Някои автори [6] предлагат, за да се оцени качеството на суровината, да се използва характеризиращ индекс K_R . Този индекс корелира изключително добре с въгледородния състав на суровината. Според [7] има три класификации на суровините в зависимост от K_R . Първа категория: $K_R > 6$ (подходяща за преработване). Втора категория: $4 < K_R < 6$ (средно подходяща). Трета категория: $K_R < 4$ (трудна за преработване).

ЕКСПЕРИМЕНТ

От литературни данни и предишни изследвания се знае, че коксът, определен по метода на Конрадсон, корелира много добре с характеризацията фактор K_R . Той от своя страна може да се използва, за да се определи груповият въгледороден състав на тежките нефтени остатъци. [7, 8, 9]

За установяване на тези зависимости използвахме 20 моделни смеси на тежки остатъци, съдържащи гудрони, котелни горива и среднодестилатни разредители. Физико-химичните показатели на получените тежки нефтени остатъци са показани на табл. 1, а физикохимичните показатели на разредителите - в табл. 2.

Груповият въгледороден състав на използваните гудрони, котелни горива, ТКГ, ЛКГ, ТДФ, атмосферен газьол и шлам, са определени чрез течна адсорбционна хроматография върху силикагел по следната процедура. Изследваната проба (около 8 g) се разтваря с n-хексан в отношение 1:3 и се пропуска през стъклена колона, запълнена с 80-85 g силика гел (силика гел марка „silica gel 60 Fluka“ с размер на частиците 35-70), предварително омокрен с 120 ml n-хексан. След преминаване на цялото количество проба, през колоната се пропуска 350-450 ml n-хексан с чистота 99.8 % за десорбция на наситените въгледороди. За десорбция на ареновите въгледороди през колоната се пропуска 200 ml бензен с чистота 98.5 %.

Таблица 1. Физико-химични показатели на използваните тежки нефтени остатъци

Показател	Тежък нефтен остатък																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Алкани, %	8,2	1,2	3,2	10,5	13,3	3,7	3,6	6,4	1,5	4,5	7,2	5,5	17,6	5,8	6,3	22,3	4,8	18	16,4	3,1
Арени, %	62	63,9	63,1	61,3	60,4	63,5	60,9	61,2	62,7	61	62	63	59	62	63	54	60	58	58	62
Смоли, %	28,9	34,6	32,7	27,3	25,7	32,5	31,2	29,5	33,7	30,8	29,5	30,9	23,1	30,2	30,3	19,8	30	22,9	23,3	31,9
Асфалтени, %	0,8	0,3	1,1	0,8	0,6	0,3	4,3	2,8	2,1	3,4	1,4	1,0	0,8	2,2	0,8	3,9	4,9	0,7	2,3	3,2
Кокс, %	12,4	15,1	14,3	11,6	10,7	14,1	14,1	13,0	14,9	13,7	12,7	13,4	9,4	13,2	13,1	8	13,6	9,3	9,7	14,3
K_R	3,61	3,14	3,27	3,77	3,98	3,3	3,3	3,49	3,16	3,36	3,54	3,42	4,32	3,45	3,48	4,76	3,38	4,35	4,24	3,27

Таблица 2. Физико-химични показатели на използваните в изследването разреждатели

Показатели	JET	ТДФ	ЛКГ	ТКГ	Шлам
Плътност 20°C, g/cm ³	0,79	0,8425	0,915	0,979	0,9862
ASTM дестилация	D-86	D-86	D-86	D-86	D-1160
Н.К.	134	192	170	250	201
10 об. %	177	274	222	287	232
30 об. %	192	296	235	302	282
50 об. %	206	309	243	314	335
70 об. %	218	323	252	343	373
90 об. %	234	347	267	372	412
К.К.	251	364	288	379	455
добив, об. %	98,5	97,5	98	95	95
Кинематичен вискозитет, m ² /s					
при 40°C	1,37	4,68	1,88	5,44	9,56
при 80°C	0,837	2,13	1,054	2,17	3,56

Легенда:

- JET - гориво за реактивни двигатели
- ТДФ - тежка дизелова фракция
- ЛКГ - леко котелно гориво
- ТКГ - тежко котелно гориво
- Шлам - утайка

За десорбция на смолите се използват 200 ml смес от етанол и бензен в отношение 50 на 50. Накрая колоната се промива с 100 ml етанол с чистота 99,8 %. Ефлуентът се събира в 20 милилитрови стъклени приемници (20 – 25 на брой). Разтворителят се отстранява чрез атмосферна дестилация, в среда на азот, на водна баня. Полученият остатък се претегля. Съдържанието на отделните групи въглево-

дороди се определя чрез определяне на рефракцията (n_d^{20}) при 20 °С.

Алкановите въгледороди имат коефициент на рефракция до 1,49. Моноареновите въгледороди са с коефициент на рефракция между 1,48 – 1,53. Полиареновите въгледороди са с коефициент на рефракция, по-голяма от 1,53.

Смолите не могат да се определят чрез рефракция поради тъмния им цвят. Тяхното съдържание се определя чрез материалния баланс. Добивът не трябва да е по-малко от 97 %, в противен случай анализът се повтаря отново.

Определянето на рефракцията на остатъчните фракции на използваните гудрони, котелни горива, шлам е невъзможно поради техния тъмен цвят. Установено бе, че рефракцията е адитивна величина.

По този начин беше определена тяхната рефракция, чрез използване на стабилен хидрогенизат ($n_d^{20} = 1,5012$). Рефракцията на остатъка е определена по следната зависимост:

$$n_{d^{20} \text{остатък}} = \frac{(n_d^{20} \text{смес} - n_d^{20} \text{хидрогенизат} * X \text{стабилен хидрогенизат})}{X \text{остатък}}, \quad (1)$$

където: $n_d^{20} \text{смес}$ - рефракция на сместа от тежък остатък и стабилен хидрогенизат, определена при 20°C; $n_d^{20} \text{стабилен хидрогенизат}$ - рефракция на стабиления хидрогенизат, определена при 20°C; $X \text{стабилен хидрогенизат}$ - масовата част на стабиления хидрогенизат в сместа; $X \text{остатък}$ - масова част на остатъка в сместа [10].

Определянето на груповия въгледороден състав е трудна и сложна процедура, която трае от три до пет дни. Затова започнахме изследвания за установяване на връзка между

съдържанието на кокс и характеризацията фактор K_R .

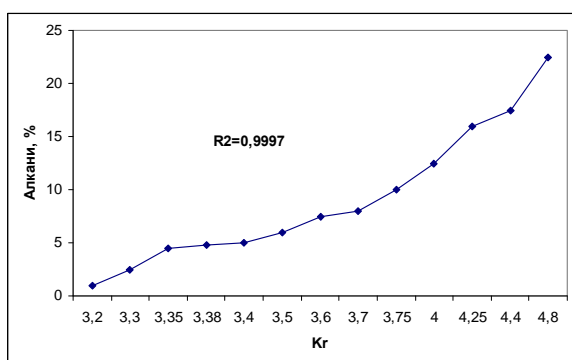
С помощта на кокса, определен по метода на Конрадсон, ние изчислихме характеризацията фактор K_R . Използвахме уравнение от вида:

$$Kr = \frac{a}{\text{кокс} + b} \quad (2)$$

където: $a = 65,685$ и $b = 5,810$.

За съдържанието на алкановите въглеводороди от K_R бе установена следната зависимост, показана на фигура 1. Тя се описва с най-добре с уравнение от вида:

$$y = a \ln(x) - b \quad (3)$$

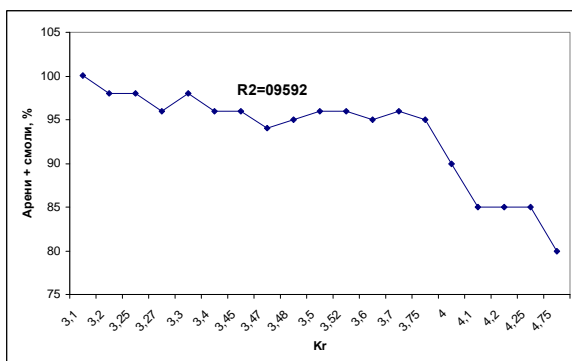


Фиг. 1. Изменение на количеството на алканови въглеводороди от характеризацията фактор

За изменението на количеството на аренови въглеводороди и смоли установихме, че се описва най-добре с уравнение от вида:

$$y = \exp(-bx) \quad (4)$$

Зависимостта е показана на фигура 2.

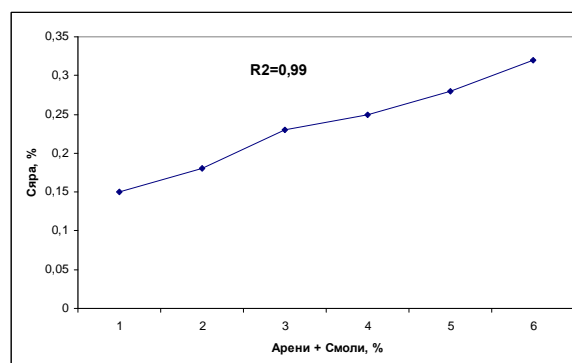


Фиг. 2. Изменение на количеството на аренови въглеводороди и смоли от характеризацията фактор

С помощта на груповия въглеводороден състав е възможно да се предскаже какво ще е съдържанието на сяра в тежките нефтени остатъци. Установено е, че съдържанието на сяра в тежките горива се увеличава в експоненциална зависимост от количеството на арени и смоли. Най-добре се описва с уравнение от вида:

$$y = \exp(bx) \quad (5)$$

Тази зависимост много добре е показана на фигура 3.



Фиг. 3. Изменение на съдържанието на сяра от количеството на арени и смоли

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

С помощта на кокса по Конрадсон и характеризацията фактор K_R е напълно възможно да се предскаже с достатъчна за практиката точност съдържанието на сяра в тежките нефтени остатъци. Освен това може да се прогнозира съдържанието на алкановите въглеводороди, аренови въглеводороди и смоли. По този начин, освен че ще се определи изключително бързо физикохимичните характеристики на остатъците, ще се спестят време и разходи. Чрез предложения метод може с подходяща за практиката точност да се пренасочат тежките нефтени суровини към подходяща процедура за тяхното преработване.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jorge Ancheyta, Mohan S. Rana, Edward Furimsky "Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial", *Catalysis Today* 109 (2005) 3–15.
2. J.G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, NY, 1999.
3. J.J. McKetta, *Petroleum Processing Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1991.

4. B. Schuetze, H. Hofman, *Hyd. Proc.* 2 (1984) 75.
5. R.L. Dickenson, F.E. Biasca, B.L. Schulman, H.E. Johnson, *Hyd. Proc.* 2 (1997) 57.
6. Zhao Suoqi, Zhiming Xu. *Systematic characterization of petroleum residua based on SFEF*, *Fuel* 84 (2005) 635-645.
7. Yang G., Wang R.A, "The supercritical fluid extractive fractionation and the characterization of heavy oils and petroleum residua", *Journal of Petroleum Science and engineering* 22, 1999, 47-52.
8. Tie-Pan Shi, Zhi-Ming Xu, *Characterization Index Residua and Their Subfractions*, *Energy&Fuel* 1999, 13, 871-876.
9. Suoqi, Zhiming Xu, *Feedstock characteristic index and critical properties of heavy crudes and petroleum residua*, *Journal of petroleum Science and Engineering*, 41 (2004) 233-242.
10. Stratiev D., Z. Belchev, P. Petkov, K. Kirilov, *Investigation on residual fuel oil stability*, *Oil & Gas European magazine*, №4, 2008, p.199 – 203.

АНАЛИЗ НА РАБОТАТА НА ИНСТАЛАЦИЯ „СЯРНО-КИСЕЛО АЛКИЛИРАНЕ” (СКА) И ПРЕДСТАВЯНЕ НА АЛГОРИТЪМ ЗА ОТСТРАНЯВАНЕ НА НЕСЪОТВЕТСТВИЯ

Добромир Йорданов, Николай Добрев

ANALYSIS OF THE SULFURIC ACID ALKYLATION UNIT AND DEVELOPMENT OF AN ALGORITHM FOR REMOVAL OF DISCREPANCIES

Dobromir Yordanov, Nikolay Dobrev
E-mail: dobromirj@abv.bg

ABSTRACT

The algorithm for analysis of the decline in sulfuric acid alkylation installation was applied for a company producing petroleum products. The developed algorithm was applied in a simulated situation for the Sulfuric acid alkylation installation and the results show the main causes of discrepancies in the final product (degraded quality indicators of stock gasoline in the final gasoline composition).

Key words: quality management, decline in production, corrective actions, sulfuric acid alkylation

ВЪВЕДЕНИЕ

Познаването и владенето на основните инструменти за управление на качеството и условията за тяхното приложение представлява свързващата предпоставка за разбирането и правилното използване както на компютърните резултати, така също и на разработените методи в областта на управлението на качеството.

Основните инструменти за управление на качеството позволяват с научно обосновани методи да се решават 95% от проблемите в различните области на производството. Те използват методите на математическата статистика, които са достъпни за всички участници в процеса на производството и се прилагат практически във всички етапи от жизнения цикъл на продукцията.

Обаче при създаването на нов продукт не всички факти имат числена природа. Съществуват фактори, които се поддават само на словесно описание. Отчитането на тези фактори представлява около 5% от проблемите на качеството. Тези проблеми възникват главно в областите на управлението на процесите, системите, колективите и при тяхното решаване едновременно със статистическите методи е необходимо да се използват

резултатите от операционния анализ, теорията на оптимизацията и др.

Модерните (евристичните) методи дават възможност да се решават възникналите проблеми по управление на качеството. Но все пак, в основата на качеството при всеки от тези специализирани и ефикасни методи все още са седемте основни инструмента (коли-чествените методи) [1-8].

Целта на настоящото изследване е анализ на работата на инсталация „Сярно-кисело алкилиране (СКА)” и създаване на алгоритъм за отстраняването на несъответствия при производството. За постигането на тази цел трябва да бъдат решени следните задачи:

1. Събиране на данни от производство „Сярно-кисело алкилиране” за определен период от време чрез контролни листове и контролни планове.

2. Създаване на нов алгоритъм за отсяване на основните причини за появата на несъответствия в продуктите от производство „СКА”, анализ и предлагане на решения за отстраняването им.

Обект на изследването е индустриално предприятие с голям капацитет на промишлено производство, в което са застъпени всички структурни звена и при което е въведена система за управление съгласно БДС EN ISO 9001:2008. Ползата от създаването на

подобен алгоритъм може да се определи при практическото му приложение в работата на различни индустриални производства.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Алгоритъмът, който се предлага за отстраняването на несъответствия има следните етапи:

А. Идентификация на проблема, който ще се решава (Парето-анализ по проблеми).

Б. Брейнсторминг („Мозъчна атака“) на причините за появата на проблема.

В. Причинно-следствена диаграма (Диаграма „Рибена кост“) и последващо ранжиране на тези причини чрез метод „Модел на отказа и анализ на ефекта от него“ (FMEA-Failure Mode and Effect Analysis).

Г. Събиране на данни по най-важната/ите причина/и чрез контролен лист.

Д. Хистограма на получените данни и анализ.

Е. Вземане на решение по идентифицирания проблем.

Ж. Проследяване на стабилността на процеса чрез контролна карта.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Съвременните бензини се произвеждат чрез смесване на продуктите от пряка дестилация, крекинг, хидрокрекинг, алкилиране, изомеризация и други процеси от преработката на нефта. Отстраняването на оловото от бензина е една от първите стъпки в производството на екологични бензини. От 2003 г. в РБългария се произвеждат само безоловни бензини. Изискванията за по-ниско съдържание на арени в бензините налага ограничаване на високооктанов реформат в крайния бензин и насочва производството към алифатното направление, което се базира на процесите: каталитичен крекинг, алкилиране и изомеризация. Непрекъснатото нарастване на изискванията към качеството на горивата и намаляване замърсяванията на околната среда с токсични компоненти създават сериозни затруднения на рафинериите. За целта се налага актуализиране на технологиите, съобразени с високите изисквания за качество на горивата. Идеалният компонент за производство на високооктанови, екологически благоприятни бензини е алкилатът, поради високото си октаново число, отсъствие на арени, сяра и нисък парен натиск.

През последните години особено практическо значение заема каталитичното алкилиране на изобутан с бутилени. Реакцията алкилиране съединява леките олефини (C₃, C₄, C₅) с изобутан в присъствието на силно кисел катализатор. Реакциите, които протичат по време на процеса, са сложни и продуктът алкилат се характеризира с широк интервал на кипене. Чрез правилен подбор на работните условия по-голямата част от получения продукт ще бъде в рамките на желания интервал на кипене на бензините с октаново число по моторния метод от 88-95 и октаново число по изследователския метод от 93-98.

Същността на алкилирането на изобутан се състои в присъединяване към молекулата му на алкени от вида на бутилени и пропилини, при което се получава алкан с по-висока молекулна маса и разклонена верига. В присъствие на катализатор селективността на процеса се увеличава, като нараства добивът и качеството на желания продукт. Най-разпространеният катализатор е ортофосфорна киселина върху различни носители. Установено е, че алкилирането протича по карбонийонния механизъм. Най-важният показател за течнофозната катализа е разтворимостта на изобутаните и олефините в различните киселини.

Разтворимостта на изобутана в сярна киселина е около 30 пъти по-малка отколкото във флуороводородна киселина. Олефините се разтварят много добре в тези киселини. По тази причина концентрацията на изобутан в междинната повърхнина на емулсиите от вида въгледород в киселина е много по-малка от концентрацията на олефини. Това дава голяма вероятност да протичат реакции за полимеризация на олефините. За да се стимулират реакциите на алкилиране в среда на сярна или флуороводородна киселина, е необходимо разбъркването и диспергирането на реакционните маси и по този начин се увеличава повърхността между киселината и въгледородите. Процесите за използване на флуороводородна киселина като катализатор имат следните предимства пред сярната киселина:

- по-висока селективност на процеса;
- по-висок добив и по-високо качество на получения алкилат;
- значително по малък разход на флуороводородна киселина (0,7kg/t алкилат), отколкото сярна киселина (100-160 kg/t алкилат);

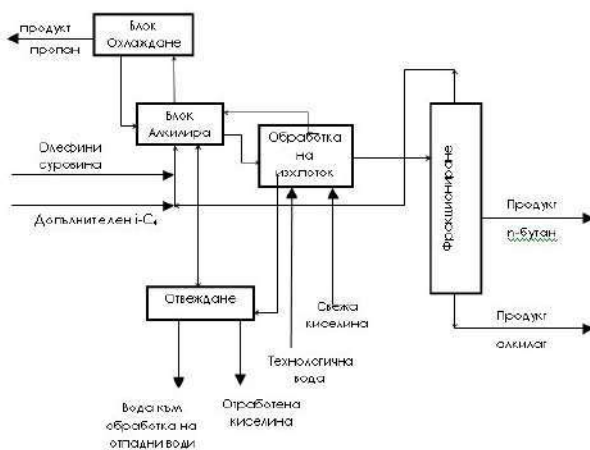
- възможност за провеждане на процеса при по висока температура (25-40°C вместо 7-10°C);

- по-добра взаимна разтворимост между изобутана и флуороводородната киселина, което опростява конструкциите на реакторите;

- по-лесна регенерация на катализатора.

Основният недостатък на алкилирането с флуороводородна киселина е неговата голяма летливост и висока токсичност, което е наложило в световен мащаб в по-голяма степен да се използва катализатор тип сярна киселина [9].

Петте основни етапа на технологията на сярно-киселото алкилиране са представени на фиг. 1:



Фиг. 1. Основни етапи на технологията за сярно-кисело алкилиране.

1. Блок реакция - встъпващите в реакцията въглеродороди и катализаторът влизат в контакт при контролирани условия.

2. Блок охлаждане - топлината от реакцията и леките фракции се отвеждат от инсталацията.

3. Обработка на изходящият поток - тук киселината, алкилсулфатите и диалкилсулфатите се отстраняват от изходящия поток, за да се избегне замърсяване и корозия на следващото оборудване.

4. Фракциониране - изобутанът се възстановява от потока, рециркулиращ обратно към реакторния блок, а оставащите въглеродороди се разделят на желаните продукти.

5. Отвеждане - в този етап се деаерира отработената киселина, регулира се рН на отпадната вода и се неутрализират потоците отработена киселина, преди да се отведат от инсталацията.

Приложението на описания в експерименталната част на настоящата статия алгоритъм за отстраняване на несъответствия изисква преминаването на следните етапи:

А. Идентификация на проблема – проблемът, поставен от ръководството на фирмата към всички инсталации, подаващи бензинови фракции, а именно – **влошаване на качеството на стоковия бензин в бензиновия пул.**

Към решаването на проблема се пристъпва чрез набиране на статистически данни в цех „Сярно-кисело алкилиране“ за повторемостта на дефектите, вида на самите дефекти, размера на загубите в резултат на дефектите и др.

Б. Следващата стъпка е оценката на дефектите и разкриване на възможните решения, което се извършва чрез използване на Парето-анализа, метода „Мозъчна атака“ и причинно-следствена диаграма (ПСД).

Парето-анализ

1. Прави се списък на дефектите:

1.1. Извънпроектен състав на олефиновия поток – елемент А.

1.2. Извънпроектен състав на изобутановия поток – елемент Б.

1.3. Извънпроектна концентрация на катализатора за СКА – елемент В.

1.4. Ниско октаново число на алкилата – елемент Г.

2. Изразяват се елементите в стойностен вид - лв. и в % спрямо общите загуби в табл. 1.

3. Градират се елементите по големина - табл. 2, и се построява диаграмата на Парето - фиг. 2.

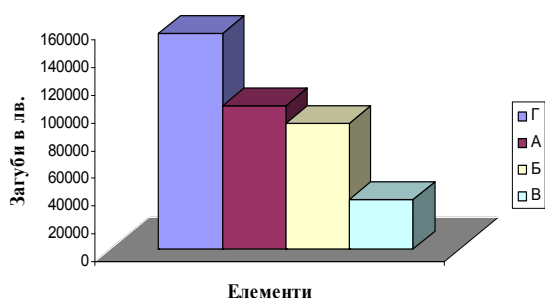
4. Построява се разпределението на загубите от различните дефекти чрез сумиране на процентите - фиг. 3.

Таблица 1. Стойностен вид в лв. и % на отделните дефекти спрямо общите загуби за период от една седмица

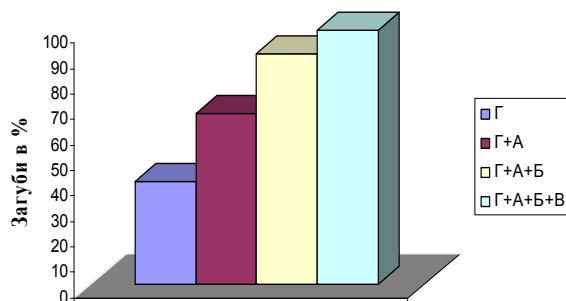
ЕЛЕМЕНТ	ЗАГУБИ В ЛВ.	ЗАГУБИ В %
А	102343	26.77
Б	89700	23.46
В	35728	9.35
Г	154525	40.42
Общи загуби:	382296	100.00

Таблица 2. Подредба на дефектите (елементите) по големина

Елемент	Загуби в лв.	Загуби в %	Загуби в % с натрупване
Г	154525	40.42	40.42
А	102343	26.77	67.19
Б	89700	23.46	90.65
В	35728	9.35	100.00
Общи загуби:	382296	100.00	—



Фиг. 2. Диаграма на Парето за посочените дефекти (елементи)



Фиг. 3. Загуби от различните дефекти (елементи) чрез сумиране на процентите.

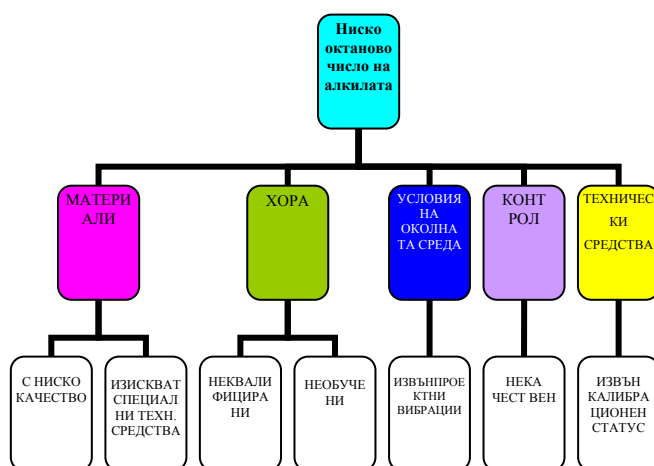
На елементите Г и А съответстват загуби 67.19%. Елементи с най-голямо влияние върху загубите от дефекти в цех „Сярно-кисело алкилиране” са Г и А, които причиняват 67.19% от общите загуби, т.е. те са „решаващи малко” фактори, а останалите фактори са „тривиални много”.

Ето защо целта е отстраняване на причините, водещи до загубите Г и А, т.е. до загубите от елементите „Ниско октаново число на алкилата” и „Извънпроектен състав на олефиновия поток”.

Първите загуби (Г) се проявяват в отдела по окачествяване на получавания продукт от инсталацията (алкилата), а вторите загуби (А) - в инсталацията при получаване на суровината за процеса на сярно-кисело алкилиране.

Усилията в случая се насочват към отстраняване на дефектите от елемента Г, тъй като те са с по-голяма величина (40.42%).

Съгласно предлагания алгоритъм, за дефектите от елемент Г се прилага методът на „мозъчна атака” и се построява „Причинно-следствена диаграма” (фиг. 4).



Фиг. 4. Причинно-следствена диаграма на елемента Г (ниско октаново число на алкилата)

След определянето на причините за проблема се извършва тяхното ранжиране по метод „FMEA” (**Модел на отказа и анализ на ефекта от него**).

Резултатите от ранжирането на причините са представени в табл. 3:

Таблица 3. Стойности на рисковия приоритетен номер (RPN) за отделните причини

Причина	S	O	D	RPN
Материали с ниско качество	5	4	2	40
Специални технически средства за подготовка и пробовземане	7	4	2	56
Неквалифициран персонал	9	2	3	54
Необучен персонал	10	3	3	90
Извънпроектни вибрации в помещението	5	5	4	100
Некачествен контрол	7	4	3	84
Наличие на технически средства с извънкалибрационен статус	9	5	3	135

Легенда:

- S-значимост на последствието от несъответствието;
- O-възможност за възникване на причините за несъответствието;
- D – възможност за откриване на причините.

Отстраняването на всички възможни причини за появата на проблема е невъзможно и нерентабилно. Необходимо е да се отделят най-важните две-три причини, които да се управляват при решаването на проблема.

От данните в табл. 3 се вижда, че е необходимо да се атакуват следните причини с най-висок приоритетен рисков номер, а именно: наличието на технически средства с извънкалибрационен статус (RPN=135); извън-проектни вибрации в помещението за анализ на показателя „Октаново число” (RPN=100) и необучен персонал (RPN=90).

Предприемане на коригиращи действия

1. Обновяване на програмата за калибриране на техническите средства в лабораторията за анализ на междинните продукти от инсталациите. Разработен е и е приложен нов алгоритъм за оценка на междукалибрационните интервали на използваните технически средства.

2. Ремонт на помещението, в което е разположен стендът за определяне на показателя „Октаново число” с цел намаляване на вибрациите, влияещи върху чувствителните елементи на техническото средство.

3. Планиране съобразно програмата на индивидуални профилирани по тематиката на работа обучения на персонала и последващо оценяване на получените знания.

Проверка на получения резултат (ефикасността на коригиращите действия)

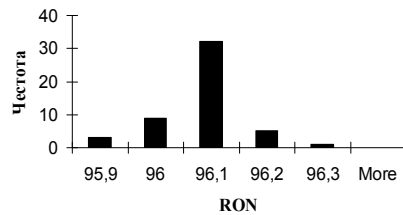
За проверка на ефикасността на коригиращите действия, съгласно предлагания алгоритъм, са събрани данни от лабораторията за анализ на „октаново число” на проби алкилат в рамките на две седмици (табл. 4).

Таблица 4. Резултати за „октаново число - RON” на 50 проби алкилат в рамките на две седмици

96.1	96.1	96.0	96.1	96.1
96.0	96.0	96.1	96.1	96.1
95.9	96.0	96.1	96.1	96.1
96.1	95.9	96.1	95.9	96.0

96.1	96.1	96.1	96.0	96.0
96.2	96.1	96.1	96.2	96.1
96.0	96.1	96.2	96.1	96.1
96.3	96.1	96.1	96.1	96.1
96.1	96.2	96.1	96.1	96.1
96.1	96.1	96.0	96.1	96.2

Въз основа на събраните данни за показателя „октаново число (RON)” на 50 проби алкилат е построена хистограма (фиг. 5):



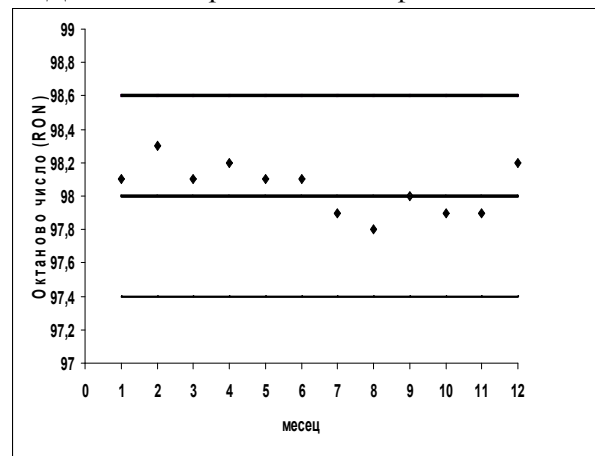
Фиг. 5. Хистограма на получените резултати за октаново число (RON) на 50 проби алкилат

Формата на получената хистограма е симетрична и наподобява кривата на нормалното разпределение. Средната стойност (96.1) е по средата на размаха и има симетрия отляво и отдясно. В резултат можем да кажем, че процесът е добре центриран по отношение на качеството.

Стабилност на процеса във времето

За оценка на стабилността на постигнатите резултати от коригиращите действия се разработва контролна карта. За построяването ѝ се използва сертифициран сравнителен материал (CRM) за „октаново число” (RON).

Данните са представени на фиг. 6:



Фиг. 6. Контролна карта на показателя „октаново число” (RON) за период от една година след предприетите коригиращи действия в лабораторията.

Легенда: Сертифицирана стойност на ССМ за „октаново число” (RON): 98.0, S=0.2; ГКГ (горна контролна граница на картата): 98.6 (+3S); ДКГ (долна контролна граница на картата): 97.4 (-3S).

От показаното на контролната карта може да се съди, че с течение на времето процесът запазва своята стабилност, т.е. резултатите за показателя „октаново число” (RON) във времето са в границите $\pm 3S$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Йорданов, Б. *Ръководство за упражнения по контрол и управление на качеството, инструменти за осигуряване на качеството*, ХТМУ, София, 2012.
2. Вальберевна, Л. Каква полза от rybьего скелета, *Журнал „Методы менеджмента качества”*, 10, 2008.
3. Антониев, А., Д. Бекана. Анализ на модела на отказите и техния ефект върху аграрно-индустриалната техника. *Сборник с доклади, Русе, РУ „А. Кънчев”*, 2011, с. 88-91.
4. Ефимов, В. *Сборник методов поиска новых идей и решений управления качеством*, УлГТУ, Ульяновск, 2011.
5. Рябов, С. *Средства и методы управления качеством. Электронный конспект лекций для использования в учебном процессе*, Кемерово, 2012.
6. Кане, М.М., Б.В. Иванов, В.Н. Корешков, А.Г. Схиртладзе. *Системы, методы и инструменты менеджмента качества*, Учебное пособие, ООО „Питер Пресс”, Санкт-Петербург, 2008.
7. Тасев, Г., И. Ценев, М. Ширкова, П. Златева. *Приложение на статистически методи в системите за управление на качеството*, Издателство „Химера”, Шумен, 2007.
8. Andersen, B., T. Fagerhaug. *Root Cause Analysis, Simplified tools and techniques*, ASQ Quality Press, Milwaukee, Wisconsin, USA, 2000.
9. Петков, П., Д. Минков, Д. Йорданов. *Химия и технология на нефта и газа*, ПБ Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, 2007.

БИОЦИДИ ОТ НОВО ПОКОЛЕНИЕ, ОБЕЗПЕЧАВАЩИ ДЪЛГОТРАЙНОСТ НА СТРОИТЕЛНИТЕ КОНСТРУКЦИИ В УСЛОВИЯ НА ПОВИШЕНА ВЛАЖНОСТ НА АТМОСФЕРАТА

Е. Н. Покровская*, А. И. Шебаров*, Ю. Л. Ковалчук**, Ж. С. Стефанов

*Московски държавен строителен университет, Русия, Москва

**Институт по проблемите на екологията и еволюцията. А.Н.Северцов, РАН, Русия

NEW GENERATION BIOCIDES ENSURING LONG-LIFE CONSTRUCTION IN ATMOSPHERIC MOISTURE

E. N. Pokrovskaja*, A. I. Shebarov*, U. L. Kovalchuk**, Zh. S. Stefanov

*Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

**Institute of Ecology and Evolution. A.N.Severtsova, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
E-mail: ashebarov@yahoo.com, elenapokrovskaya@bk.ru, zhstefanov@abv.bg

ABSTRACT

Mycological and microbiological analyses were conducted to determine the type of bacteria and mold in residential and industrial buildings at high humidity in Russia, Bulgaria and other countries. A group of antiseptic chemicals called biocides were created on the basis of phosphoric acid derivatives to be used for efficient protection against bacteria and mold in construction. The resulting biocides can be employed both in the construction process and the use of residential and industrial buildings.

Key words: mold, bacteria, biocides, antiseptic, construction

ВЪВЕДЕНИЕ

Строителството и експлоатацията на строителни конструкции с жилищно и промишлено предназначение в климатични условия с повишена влажност на въздуха (морското крайбрежие, екваториалните и тропични ширини, субтропичните климатични пояси), създават благоприятна среда за развитие на гъбични микроорганизми. Те разрушават строителните материали, като снижават тяхната трайност и якостните им характеристики. По данни на 14-те най-развити страни от Европа и Северна Америка [1] е изчислено, че годишните загуби от разрушителното действие на микроорганизмите се равняват на не по-малко от 1% от стойността на брутния вътрешен продукт. Избирателните изследвания на сгради и съоръжения в Москва, Санкт Петербург и Якутск (Русия), а също и на известни обекти от промишленото и гражданско строителство във Виетнам, Индия, Камбоджа и редица други страни показват, че

голяма част от тях са засегнати от различни микроорганизми [2].

Тухлите, циментовите блокове, бетонът, замазките и дървесината имат развита капиларна структура, която е способна да поглъща и абсорбира различни вещества, в т.ч. и микроорганизми. По наличните понастоящем данни, повредите на естествените и изкуствени материали, в т.ч. бетона и тухлите, при определени условия могат да бъдат свързани с плесените [3]. Процесът на плесеняване про тича с различна скорост в зависимост от химическия състав на материала, влажността на субстракта и температурата на околната среда. За разлика от бактериите, гъбичките не са способни на самостоятелен синтез на органични вещества и съществуват за сметка на наличните такива. Затова те обикновено се срещат по замърсените повърхнини на материала или при наличието на органични до бавки в него.

Освен плесенните гъбички, корозия на бетонните конструкции предизвикват и

дърворазрушаващите гъбички – *Serpula lacrimans*, *Poria vaporaria*. Те обикновено растат на дървесна основа, но натъквайки се на преграда от бетон и тухли, я покриват със своите влакнца, а понякога проникват и в дълбочина. Подобни повреди на бетонни стени са били открити в тунелите на Варшавското метро [4,5].

Развитието на плесени и други гъбични структури е възможно благодарение на добавянето на органични материали или замърсени повърхности. Тяхното развитие се улеснява от липсата на външна хидроизолация на конструкциите и значителното замърсяване на атмосферата. Поражения са открити както в стари, така и в нови сгради, при което се намалява якостта на конструкциите, има подуване на мазилка, боя и лак и т.н.

Освен това биоповредите на сградите оказват съществено влияние върху здравето на човека, създавайки екологическа опасност за човешкия живот в сградите. В резултат на биокорозията е възможно унищожаване на конструкции и като следствие на това – травматизъм. Влажните и мокри помещения обикновено съдържат спори на гъби, които проникват в тялото и нарушават човешкия имунитет, което води до различни заболява-

ния. При наличието на биоповреди микроорганизмите взаимодействат с човешкото тяло, причинявайки гъбични инфекции, астма, бронхит, бронхиална астма, уртикария, конюнктивит и др. Повечето гъби се намират заедно с грам-положителните бактерии [6]. Борбата с биоповредите в сгради в момента е борба не само за трайността на конструкциите, но и за здравето на хората.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

За ефективна защита от биологичното разрушаване са нужни антисепти от ново поколение, които имат широк спектър на антисептично действие и дълготраен защитен ефект. Тези свойства, както показаха нашите разработки [7], се притежават от производните на фосфорната киселина, въз основа на които е създадено цялата серия препарати "Мипор". По време на жизнения цикъл на гъбичките се отделят органични киселини: глюконова киселина, малонова киселина, оксалова киселина. Препаратите "Мипор" имат определено рН, при което се намаляват ферментните процеси от жизнената дейност на гъбичките, спира се отделянето на органични киселини и се унищожават биологичните агенти.

Таблица 1. Резултати от определянето на хемоорганографни микроорганизми (МО) (бактерии и гъби) и техните жизнеспособни спори (ЖС) в проби от строителни материали СТСЛ (Просфорна на трапезния храм)

Номер на проба	Място на вземане на пробата и характер на повредите	МО, открити в пробата			Количество ЖС на 1 см ²	Концентрация МО в 1 г проба (общо кол.)
		Среда жълт агар-агар	Среда картофен агар-агар	Среда на Тилер		
1	Просфорна на Трапезния храм. Черни петна на мазилката.	<i>Aspergillus niger</i> , <i>A. flavus</i> , <i>Penicillium capiculatum</i> , <i>P. biforme</i>	<i>Aspergillus</i> sp., <i>Penicillium</i> sp., хетеротрофни бактерии – 1 изолант	Грамположителни бактерии – 2 изоланта	87	7•10 ⁶ КОЕ
2	Стена. Праховидно разрушение	<i>Penicillium capiculatum</i> , <i>P. biforme</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Trichoderma viride</i>	<i>Penicillium</i> sp., <i>Aspergillus</i> sp., хетеротрофни бактерии – 2 изоланта	Грамположителни бактерии – 3 изоланта	123	4•10 ⁷ КОЕ
3	Арка №3. Камък. Черен налеп слоисто разрушение	<i>Aspergillus niger</i> , <i>A. flavus</i> , <i>Penicillium capiculatum</i> , <i>P. biforme</i>	<i>Penicillium</i> sp. <i>Aspergillus</i> sp. хетеротрофни бактерии – 2 изоланта	Грамположителни бактерии – 4 изоланта	128	5•10 ⁷ КОЕ
4	Арка №1. Камък. Черен налеп слоисто разрушение	<i>A. niger</i> , <i>Aspergillus glaucus</i> , <i>Penicillium capiculatum</i> , <i>P. biforme</i>	<i>Penicillium</i> sp. <i>Aspergillus</i> sp. хетеротрофни бактерии – 4 изоланта	Грамположителни бактерии – 4 изоланта	135	3•10 ⁸ КОЕ

При провеждането на микологични и микробиологични анализи на конструкцията на просфорната на Трапезния храм на църквата "Света Троица", лавра "Св. Сергей" (СТСЛ), в пробите от мазилка, варов разтвор, бяла вар и дървени греди са намерени 8 вида гъби : *Aspergillus flavus* Link, *Aspergillus niger* van Thieghem, *Aspergillus glaucus*, *Trichoderma viride* Persoon ex S.F.Cray, *Penicillium capculatum*, *Penicillium candidum*, *Penicillium rugulosum*, *Penicillium biforme* (Таблица 1). В тези проби, както и в бирената кула на СТСЛ, са открити множество колонии *Aspergillus*. Освен това, в най-повредените участъци бяха открити грам-положителни бактерии. Посочените по-горе видове гъби в своето развитие предизвикват биологични повреди на строителните материали.

При обработката на култури и изолати на микроорганизми (гъбички и бактерии) с препарат "Мипор" техният растеж спира, на следващия ден клетките напълно се разлагат. След третиране на заразени проби от мазилка варов разтвор и тухлена зидария с "Мипор" развитието на микроорганизми не е идентифицирано по време на периода на наблюдение (10 години) (Таблица 2). Тестове за издръжливост на биозащитен продукт "Мипор" се проведеха в климатична камера и в естествените условия на климатичната станция на Приморския тропически център - гр. Нячанг (СРВ), в продължение на три години, което отговаря на 10-годишна биоохранителна дейност. Заключение от изпитването във Виетнам е направено от сътрудници на Тропическия център в гр. Нячанг [8].

Таблица 2. Резултатите от мониторинга на биозащита на сградата на СТСЛ

Наименование на обекта	Година	Количество жизнеспособни спори на 1 см ²	
		Преди обработка с Мипор	След обработка с Мипор
Троицки събор: олтар, апсида, фрески, ризница, крипта	2001	54 – 119	0
	2002	51 – 123	0
	2005	до 150	0
Пристройки на Трапезния храма (апсида, палати) Трапезен храм (ТХ) Просворня на ТХ Рибен цех	2005	100 – 190	0
	2005	85 – 237	0
	2006	87 – 135	0
	2007	над 150	0
Троицки събор Серапионова палатка	2006	109	0
	2007	105 – 108	0
Болнични палати (хол, аудио-студио, подземие)	2001	38	0
	2002	70	0
	2004	112 – 124	0
Семинарски корпус: Библиотека, фойе Михеев храм	2002	18 – 80	0
	2002	17	0

Препаратът "Мипор" (ТУ2435-001-47366493 -01), препаратът "Мипор У", за съхранение на фрески (ТУ2435-001-33072291-2002), биоогнезащитният препарат „МГСУ" (ТУ2435-002-0206 6523-2005), биоводозащитният препарат "Фокос" (ТУ2499-002-02066523-2004) – всички те имат сертификати за съответствие и положителни санитарно-епидемиологични заключения. Препаратите се произвеждат по полупромишлен метод.

Сравнението на биологичната стабилност на състав "Мипор" с широко продавани пре-

парати показва следното: Препаратите "БИО-1", "КСД" грундът "Белинка" имат биологична стабилност 80%, антисептиците "Сенеж" и "Картоцид" – 90%, за всички препарати "Мипор" – 100%.

Обхват на защитните свойства на съставите "Мипор" – биоцидни, водозащитни, повишени огнезащитни (препарат "МГСУ") свойства, опазването на стенописи. При третиране на повърхностите с тези препарати се гарантира безопасността на живота на хората в различни сгради.

През 2013 г. научните изследвания на състоянието и разпространението на гъбичките са продължени на обекти на гражданско строителство в Република България. Беше установено системно разпространение на гъбичките в жилищен комплекс на брега на Черно море. От особено значение е фактът, че местните жители са свикнали с неизбежното образуване на така наречения мухъл и нямат представа до каква опасност за здравето на човека води наличието на гъбички в жилищни райони.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За да се определи степента на растеж на гъбички за образците, предоставените проби се поставят върху повърхността на стерилна хранителна среда – среда на Сабуро и картофен агар-агар в петриеве блюда, и се инкубират при 27–28°C и 90% относителна влажност в продължение на една седмица или повече. Когато има растеж на гъбички и други микроорганизми, отглежданите култури бяха изследвани с увеличение на 20^x под бинокуля-

рен микроскоп и увеличение на 630^x под микроскоп. За тази цел се изготвяха микологични препарати за изследване характера на споробразуването на изучаваните култури от гъбички. Освен това, развитието на гъбичните култури се поддържаше на течна хранителна среда, съдържаща минерални компоненти (KH₂PO₄, MgSO₄, NaNO₃, KCl, FeSO₄·7H₂O) и захароза. Идентификация на гъбичките се провежда чрез известните методи [9-12], използвайки препоръките в работи [13,14].

Преброяването на хеманоорганографните микроорганизми на 1 г от пробата се извършва върху следните хранителни среди: среда на Сабуро и картофен агар-агар. Определяне на броя на жизнеспособните спори за 1 см² повърхност се извършва чрез директно засяване и последващо преброяване на покълналите спори, също така се преброява общото количество на образуващите колонии микроорганизми – КОЕ (общо – гъби, дрожди и бактерии).

Резултатите от микологичния анализ са представени в таблица 3.

Табл. 3. Резултати от микологичния анализ на проби, взети от жилищна сграда в гр. Ахтопол

Номер на проба	Място на вземане на пробата и характер на повредите	Микроорганизми (МО), открити в пробата		Кол-во жизнеспособни спори на 1 см ²	Концентрация МО в 1г проба (общо кол-во)
		Жълт агар-агар	Картофен агар-агар		
1	Апартамент № 2, трети етаж, мъгъл на стената под прозореца	<i>Penicillium biforme</i> , <i>Penicillium Cyclopi-um</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus glaucus</i> .	Дрождоподобни Гъбички <i>Candida</i> , <i>Lypomyces</i> ; бактерии <i>Pseudomonas</i> ; Грамположителни бактерии – няма	89	2,9•10 ³ КОЕ
2	Апартамент № 8 Фрагменти от прах	<i>Penicillium biforme</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Penicillium</i> <i>Chrysogenum</i> , <i>Aspergillus glaucus</i> .	<i>Penicillium</i> , Дрожди <i>Candida</i> , <i>Lypomyces</i> , Бактерии <i>Pseudomonas</i> ; Грамположителни бактерии – няма	85	2,1•10 ³ КОЕ
3	Таванско жилищно помещение, около прозореца (стара сграда)	<i>Aspergillus glaucus</i> , <i>Penicillium biforme</i> ; <i>Penicillium Capculatum</i> . <i>Aspergillus flavus</i>	<i>Penicillium</i> ; дрожди <i>Candida</i> , бактерии <i>Pseudomonas</i>	87	2,4•10 ³ КОЕ

В резултат на микологичния анализ на представените проби е установено следното: и в трите проби преобладават дрождеподобни гъбички *Candida* и *Lypomyces*, също така гъбички *Aspergillus*, главно *Aspergillus glaucus* и *Aspergillus flavus*, и *Penicillium* (4 вида),

в образците фрагменти от прах (проба номер 2) са идентифицирани спори на гъбата *Alternaria alternata*. Количеството открити гъби (85 – 89 спори/см²) надвишава допустимата граница (не повече от 80 спори/см²). Всички тези гъби са вредни за хората, намиращи се в

помещенията. Грам-положителни патогенни бактерии, които причиняват различни заболявания при човека, не са открити.

Прорасналите култури от гъбички и дрожди бяха обработени с препарата "Мипор" (ТУ 2435-001-47366993-01). За денонощие растежът на дрожди и плесени спря и след 2-3 дни те напълно се разложиха.



Фиг 1. Външен вид на колонията от гъбички в хранителна среда проба 1



Фиг 2. Външен вид на колонията от гъбички в хранителна среда проба 2



Фиг 3. Външен вид на колонията от гъбички в хранителна среда проба 3

ИЗВОДИ

1. Резултатите от научните изследвания и практическото изпитване позволяват:

– ефективна защита на строителните конструкции от биологични увреждания, значително увеличаване на ресурсите на експлоатация, както и намаляване на оперативните разходи за ремонт и поддръжка;

– да се предотврати патогенният ефект от микроскопични гъби върху човешкото здраве в областта на широк спектър от алергични заболявания, респираторни заболявания, особено астма, аспергилоза и други.

2. Резултатите от проучването на проби прах в жилищен район (град Ахтопол – Таблица 3, проба 2), позволяват да се предположи, че разпространението на гъбички в заразените помещения се дължи на прехвърляне-

то на техните спори чрез въздушния поток. Депозирани върху влажна повърхност, те започват да се развиват, създавайки нови огнища на поражение.

3. Ефективно средство за предотвратяване на образуването на микроскопични гъбички е повърхностната обработка на строителните конструкции със специални антисептични средства ("Мипор") както в етап на строителство, така и по време на тяхната експлоатация.

4. Перспектива на изследванията е да се разработят методи за получаване на добавки в строителните материали (уплътнителни материали и бои, бетонова смес), за да се предотврати появата и развитието на гъбички в конструкциите по време на по-нататъшното им използване.

5. С цел развитие на системни решения за строителните работи при висока влажност, по-специално на брега на Черно море в България, е необходимо да се разработят необходимите нормативи за топлоизолация на помещенията, които са особено уязвими за атмосферното въздействие от морския климат; да се поставя троен стъклопакет на прозорците, както и да се оборудват помещенията с подходящи вентилационни системи.

Този списък от изисквания изисква експертна оценка и последващо развитие на съответните правителствени разпоредби.

ЛИТЕРАТУРА

1. Покровская, Е. Н. *Сохранение деревянного зодчества с помощью элементарноорганических соединений*, Изд-во АСВ, 2009, с. 136.
2. Карпенко, Н. И., В. Т. Ерофеев, В.Ф. Смиров, Е. А. Морозов, А. Д. Богатов. Проблемы биоповреждений и биозащита строительных материалов, изделий и сооружений. *Биповреждения и бикоррозия в строительстве*. Материалы МНТК, Саранск, Изд-во Мордовского у-та, 2004, с. 6-11
3. Комохов, Н. Г., А. П. Комохов. Биоразрушение конструкционных материалов и научные основы их защиты, *Биповреждения и бикоррозия в строительстве*, Материалы МНТК, Саранск, Изд-во Мордовского у-та, 2004, с. 12-14.
4. Покровская, Е.Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины, *Сохранение памятников деревянного зодчества с помощью элементарноорганических соединений*, Изд-во АСВ, 2009, с. 136.

- ких соединений, Изд-во АСВ, Москва, 2003, с. 104.
5. Ерофеев, В. Т., М. С. Фельдман, В. Г. Шаров. Биостойкость и биодegradация строительных, *Вестник Мордовского Университета*, 1991, № 4, с. 9–14.
 6. Богомолова, Е. В., И. Ю. Кирцидели, Е. А. Миненко, Потенциально опасные микромицеты жилых помещений, *Микология и фитопатология*, 2009, **43**, Вып. 6, с. 506-513.
 7. Покровская, Е. Н., В. В. Дмитриев, Ю. Л. Ковальчук. Биозащита исторических застроенных территорий на примере Свято-Троицкой Сергиевой лавры, *Строительные материалы. Оборудование, технологии XXI века*, 2006, №11, с. 28 -29.
 8. Карпов, В. А., Е. Н. Покровская, Ю. Л. Ковальчук, Н. Л. Филичев, Нгуен Куанг Тан, Чыонг Хыу Тан. Исследование биозащитных свойств состава Мипор в тропических условиях, *Климатическая и биологическая стойкость материалов*, ГЕОС, Москва, 2003, с. 103-105.
 9. Лугаускас, А. Ю., А. И. Микульскене, Д. Ю. Шляужене. *Каталог микромицетов-биодеструкторов полимерных материалов. Биологические повреждения*, Наука, Москва, с. 40.
 10. Билай, В. И., Э. З. Коваль. *Аспергиллы*, Наукова думка, Киев, 1988, с. 204.
 11. Каневская, И. Г. *Биологическое повреждение промышленных материалов*, Наука, Ленинград, 1984, с. 232.
 12. Raper, K. B., Ch. Thom, D. I. Fennel. *A manual of the Penicillia*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1949, p. 875.
 13. Туркова, З. А. Исследование спонтанной микрофлоры комбинированных строительных материалов на минеральной основе, *Биологические повреждения строительных и промышленных материалов*. Москва, 1973, с.100.
 14. Соломатов, В. И., В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, А. С. Семичева, Е. А. Морозов. *Биологическое сопротивление материалов*, Изд-во Мордовского ун-та Саранск, 2001, с.196.

ЕНЗИМНА ХИДРОЛИЗА. ПОЛУЧАВАНЕ НА КСИЛООЛИГОЗАХАРИДИ ЧРЕЗ КСИЛАНАЗИ ОТ *ASPERGILLUS SPP.*

Надка Бакалова, Светла Петрова*, Димитър Колев*
*Катедра по Биохимия, Биологически факултет, СУ "Св. Климент Охридски"

ENZYMATIC HYDROLYSIS. SYNTHESIS OF XYLOOLIGOSACCHARIDES BY *ASPERGILLUS SPP.* XYLANASES

Nadka Bakalova, Svetla Petrova*, Dimiter Kolev*
*Dep. of Biochemistry, Faculty of Biology, SU "St. Kliment Ohridski"
E-mail: nbakalova44@gmail.com

ABSTRACT

Aspergillus spp are known to produce enzymes with high xylanolytic activity. Three xylanase preparations were evaluated for production of xylooligosaccharides (XO_s) from two xylan sources. The products of the enzyme hydrolysis of xylans (Larch sawdust and pretreated corn stalk) were analyzed by HPLC. The main hydrolysis products were identified as: xylobiose (X_2), xylose (X), xylotriose (X_3). All analyzed samples contained different amounts of oligosaccharides X_4 and X_5 .

Key words: *Aspergillus spp.*, xylanase, hydrolysis, xylooligosaccharides

ВЪВЕДЕНИЕ

Ксилоолигозахаридите (XO_s) са олигомери, получени при хидролизата на ксилана, главен компонент на хемицелулозата, хетерополизахарид с хомополимерна основна верига от ксилозни единици [1]. Те могат да се използват с успех във фармацевтичната и хранителната промишлености. XO_s притежават пребиотични ефекти, когато се консумират като част от диетата. Те не се хидролизират или абсорбират в горната част на гастроинтестиналния тракт и така въздействат на гостоприемника чрез селективно стимулиране растежа или активността на една или ограничен брой бактерии в дебелото черво. Притежават и физиологично значение, като редуцират холестерола, поддържат в добро състояние гастроинтестиналния тракт, подобряват усвояването на калция [2,3,4].

Ензимите, разграждащи хемицелулозите, най-общо се наричат хемицелулази и са класифицирани според тяхната субстратна специфичност. Отнасят се към клас карбохидрази (О-гликозид-хидролази, ЕК 3.2.1), катализиращи хидролизата на гликозидни връзки и специфично разграждат само хемицелулози.

Целта на настоящото изследване бе чрез - β ксиланази от *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus*

niger и *Aspergillus awamori* да се хидролизират два ксилансъдържащи субстрати и изследват техните крайни продукти - ксилоолигозахариди. Движеща сила в това изследване бе оползотворяване на селскостопанския отпадък царевичак и неговата ензимна хидролиза до смес от ксилоолигозахариди. В предходни наши изследвания бяха оптимизирани условията за ефективна ензимна хидролиза (рН, температура, субстратна концентрация, концентрация на ензима, съотношение на ензим: субстрат) [5,6,7]. В настоящето изследване с помощта на свидетели качествено (TLC) и количествено (HPLC) са идентифицирани ксилоолигозахаридите и установено времето за максимален добив.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Субстрати

Като субстрат за определяне на ендоксилазната активност бе използван неразтворим ксилан, производство на фирмата Koch-Light (England). Субстратният разтвор бе приготвен по следния начин: ксиланът се разтваря в 0.5N натриева основа при непрекъснато разбъркване, след което се довежда до рН = 4.0 с 0.5 N солна киселина. При изследване процеса на ензимна хидролиза бяха използвани следните

субстрати: царевичак, предварително третиран с 1 % натриева основа при 120°C, и ксилан от иглолистна дървесина (larch sawdust) от фирма Koch-Ligth (KL) - England.

Ензимни препарати

Използвани бяха следните ензимни препарати:

1. Търговски ензимен препарат - Luizym^R, получен от шам-продуцент *Aspergillus oryzae* и любезно предоставен от фирмата Luitpolwerk, Germany.
2. Ензимен препарат от шам-продуцент *Aspergillus niger* А-3, получен в лабораторни условия по предварително изготвена технологична схема (съвместна разработка с катедрата по Инженерна биология, БФ) [8,9,10].
3. Ензимен препарат от шам-продуцент *Aspergillus awamori* К-1, получен в катедрата по инженерна биология, БФ [11,12].

Метод за определяне на ензимни активности и белтък

Ксиланазната активност бе определена чрез инкубация на 0.25 мл подходящо разреден ензимен разтвор с 0.25 мл 1% субстратен разтвор и 0.5 мл 0.1 М ацетатен буфер с рН = 4.0 при 40°C за определен период от време [13]. Освободените редуциращи захари бяха определени чрез арсеномолибдатния метод на Somogyi-Nelson [14,15] или чрез динитросалициловия метод на Miller [16]. Една ензимна единица (IU) бе дефинирана като количество ензим, катализиращо освобождаването на 1 микромола редуциращи захари (еквалент ксилоза) за 1 минута при условията на определението.

β-ксилозидазната (глюкозидазна) активност бе определена чрез измерване количеството на р-нитрофенола, освободен от синтетичния субстрат р – нитрофенил - β - D - ксилопиранозид (р – нитрофенил - β - D – глюкопиранозид) под каталитичното действие на ензима. Инкубационната смес съдържа 0.1 мл подходящо разреден ензимен разтвор и 0.9 мл субстрат, разтворен в 0.014 М ацетатен буфер с рН = 4.5. Инкубацията бе извършена при 40°C за 10 минути, прекъсната с прибавянето на 0.5 мл 1М натриев карбонат. Количеството на отделения продукт се определя спектрофотометрично при λ = 405 нм. Една ензимна единица (IU) бе дефинирана като микромолове р-нитрофенол, освободен за 1 минута при условията на определението.

Белтъчното съдържание бе определено по метода на Лоури [17] с телешки серумен албумин (BSA-fr.V) като стандарт.

Свидетели

Ксилоолигозахаридите (X₂ - X₇) бяха получени чрез ензимна хидролиза на ксилан от иглолистна дървесина (larch sawdust) и разделени по молекулна маса на колона, запълнена с Acrylex P - 4. Неутралните захари бяха елуирани с вода и регистрирани непрекъснато при λ = 950 нм с 2142 диференциален рефрактометър на LKB [18].

За анализ на крайните реакционни продукти, получени при ензимната хидролиза на различните видове ксилани, бе използвана HPLC система (Knauer system - Germany) на колона Microsorb-NH₂ (4.0x 25 см) при скорост на елуиране 0.5 мл.мин⁻¹ и подвижна фаза ацетонитрил : вода = 70 : 30, об/об и HPLC система (Waters system-Milipore, USA) на колона Aminopropyl Si 100 (4.6x25 см) при скорост 0.7 мл.мин⁻¹ и същата подвижна фаза. Регистрирането на захарите бе извършено с диференциален Рефрактометър R-401 (Milipore-USA).

Хидролиза на ксилансъдържащи субстрати. Анализ на крайните продукти

За определяне степента на разграждане, както и за анализа на продуктите от ензимната хидролиза на различни видове ксилансъдържащи субстрати, изходните ензими бяха инкубирани с 1 % (2%) с тези субстрати при съотношение на ензим : субстрат = 1:50 т/т, за различни времена (15 мин, 30 мин, 1, 2, 4 и 24 часа) при 40°C (50°C) в 0.05 М ацетатен буфер с рН = 4.5 (5.0) при непрекъснато разбъркване. Реакцията бе прекъсната чрез варене на инкубационната смес за 3 мин. Продуктите от хидролизата бяха анализирани чрез HPLC. На определени интервали от време бяха вземани проби за определяне на общите захари по DNS - метода на Miller [16].

ПОЛУЧЕНИ РЕЗУЛТАТИ

Ензимна характеристика

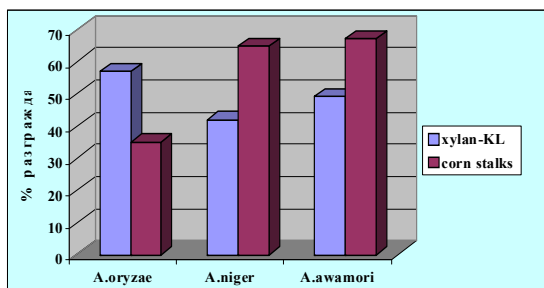
Изходните ензимни препарати, използвани в това изследване, бяха анализирани по отношение ензимите от ЦЕК (целулазен ензимен комплекс) и ксиланазен комплекс (ендо-ксиланаза и ксилозидаза). Резултатите са представени на таблица 1.

Таблица 1. Ензимологична характеристика на изходните ензимни препарати

Ензимен Препарат	<i>A.oryzae</i> IU/g	<i>A.niger</i> IU/g	<i>A.awamori</i> IU/
β -Ендо- ксилаза	1760	12914	9000
β - Ксилозидаза	200	1315	368
Ендоглюканаза	140	574	349
β -Глюкозидаза	350	1213	370
Екзоцелобио- хидролаза	-	1.73	121

Хидролиза на ксилансъдържащи субстрати с изходните препарати

Известно е, че за ефективната хидролиза на ксилансъдържащи субстрати от значение са не само свойствата и структурата на ензимите, но така също и структурата на субстрата. Бяха хидролизирани два субстрата с три изходни препарата, получени от щам-продуценти от *Aspergillus spp.*

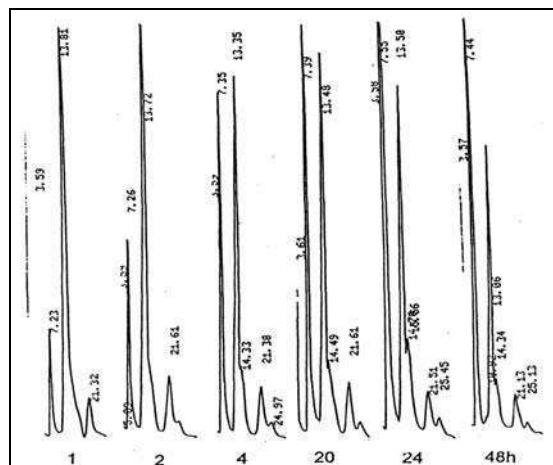


Фиг. 1. Ензимна хидролиза на ксилансъдържащи субстрати с изходните ензимни препарати.

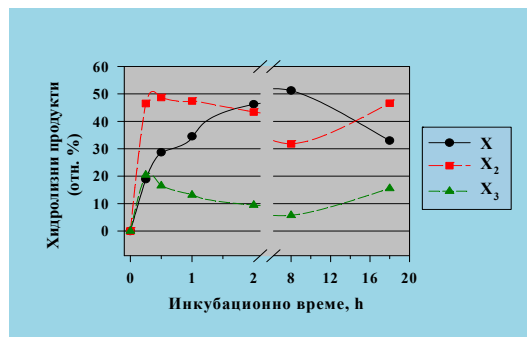
Максимална степен на хидролиза бе достигната за период от 18 часа (фиг. 1). При хидролизата на ксилана (KL) и царевичака –corn stalk (претретиран с 1% натриева основа, 120°C) с препарат от *A.oryzae* максималната степен на хидролиза бе 56.9% и 26.73% ; при *A.niger* - 40.8% и 65.2%; при *A.awamori*- 48,15% и 68.74%, съответно. Формирането на хидролизните продукти бе анализирано с помощта HPLC (фиг. 2-5) и TLC (резултатите не са представени).

Представената на фиг. 2 HPLC хроматограма показва разпределението на хидролизните

продукти за един по-дълъг период от време до 48 часа. След всяка една хидролиза HPLC хроматограмите бяха обработени и площта на всеки пик изчислен. Резултатите за единия субстрат – царевичак са представени на фигури 3,4,5. Както се вижда от фигурите, при *A.niger* присъства и ксилотетраоза, а при *A.awamori* - и ксилопентаоза.



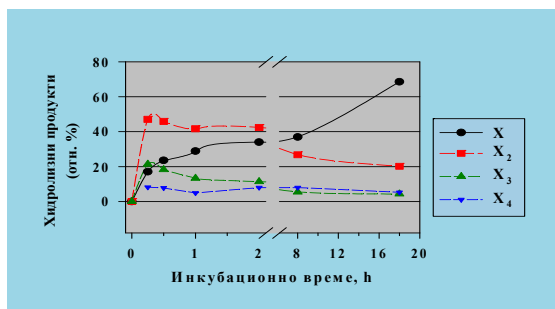
Фиг. 2. HPLC хроматограми на хидролизните продукти, получени под действието на ензимен препарат от щам *A.awamori* върху ксилан (KL)



Фиг. 3. Относителен % на основните хидролизни продукти. Ензим – препарат от *A.oryzae* ; субстрат – царевичак.

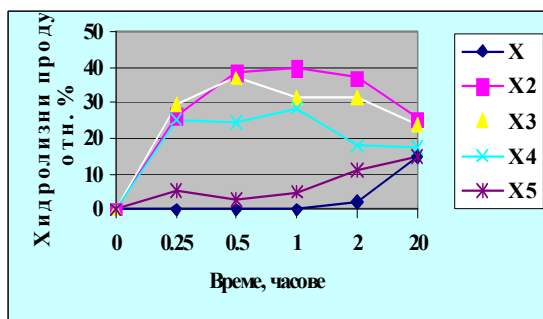
Изчисленията са направени от площта на пиковете на HPLC – хроматограмите.

Концентрациите на основните продукти - X, X₂ и X₃, се променяха в процеса на хидролиза, като след 1-я час на хидролиза съотношението на X:X₂ е 1:1 и за трите препарата. Количествата на X₃ и X₄ нарастват линейно и бяха най-високи в първите 30-60 мин, след което намаляват за сметка на увеличение на X и X₅.



Фиг. 4. Относителен % на основните хидролизни продукти. Ензим – препарат от *A.niger*; субстрат – царевичак.

Изчисленията са направени от площта на пиковете на HPLC – хроматограмите.



Фиг. 5. Относителен % на основните хидролизни продукти. Ензим – препарат от *A.awamori*; субстрат – царевичак.

Изчисленията са направени от площта на пиковете на HPLC – хроматограмите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ксиланите от двата субстрата бяха успешно хидролизирани с използването на ендоксилазни препарати от мезофилните шам- продуценти от рода *Aspergillus spp.*

Получените резултати показаха наличието на смес от ксилоолигозахариди с различна СП (степен на полимеризация) от X_1 до X_5 и по висока.

Царевичакът, който е един отпадъчен продукт без стойност, може успешно да се хидролизира до ценни ксилоолигозахариди, като максимално количество се получава на 30 – 60 –та мин от протичане на процеса ензимна хидролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aadeary A.A., S.G. Prapulla. *Compreh.Rev.in Food Sci & Food Safety*, **10**, (1), (2011), p.1.
2. Akpinal, O., O.Ak, J.Kavas et al. *J.Agric. & Food Chem.* **55**, (14), (2007), p.55.
3. Mumtaz S., S.N. Rehman, et al. *Pak. J.Nutri*, **7**, (4) (2008), p.566.
4. Kumar, G.P., A.Pushpa, H.Prabha. *In ter.Res.J. of Pharmacy*, **3**, (8), (2012), p.
5. Nikolov, T., N.Bakalova, S.Petrova, et al. *Bio-res.Technology*, **71**, (2000), p.1.
6. Спасов, С., Н.Бакалова, Р.Бенадова и съав. *Биотехника и биотехнол.*, **1**, 1987, стр.16.
7. Спасов, С., Н.Бакалова, А. Обрешкова и съавт. *Биотех. и Биотехника*, **4**, 1988, стр.28
8. Savov, V. PhD Tesis, Acad. Sci of Belarus Sov. Rep., Minsk. (1985).
9. Savov, V., A.Kojumdzieva, A. Atev, H.Panajotov. *Comp.rend.Acad.Bulg.Sci.*, **39**, 8, (1986) p.101.
10. Stoyanov, I., H.Panajotov, A.Atev. et al. *Die Nahrung*, **30**, (1986), p. 411.
11. Пиева, С., А.Атев, А. Пошеканска. *Ann de I, Univ.de Sofia "St.Kl. Ohridski"*, **88**, (1993), p. 63
12. Marinova, D. *Lett.Appl. Microbiol.*, **18**, (1994) p.30.
13. Kanda, T., K. Wakabayashi, K. Nisizawa. *J. Biochem*, **79**, (1976), p.989.
14. Somogyi, M. *J.Biol.Chem.*, **195**, (1952), p.19.
15. Nelson, N. *J. Biol Chem.*, **153**, (1944), p.375
16. Miller, G.L. *Anal.Biochem.* **31**, (1959), p. 426.
17. Lowry, N., N. Rosenbrough, A.Farr, R. Randall. *J. Biol. Chem.*, **193**, (1951), p.265.
18. Puls, J., J.Borchmann, D. Gottschalk, J. Wieg. *Methods Enzymol.*, **160**, (1988), p.518

АНАЛИЗ НА ПРИЧИНИТЕ ЗА СПАД В ПРОИЗВОДСТВОТО НА ФИРМА ЗА МЕСО И МЕСНИ ПРОДУКТИ

Добромир Йорданов, Галина Йорданова

ANALYSIS OF THE CAUSES OF DECLINE IN PRODUCTION OF A COMPANY FOR MEAT AND MEAT PRODUCTS

Dobromir Yordanov, Galina Yordanova
E-mail: dobromirj@abv.bg

ABSTRACT

An algorithm for analysis of the causes of decline in production has been developed. The algorithm was applied for a company producing meat and meat products. The results revealed the following corrective actions: using materials with better pre-processing; purchase of new technical equipment (refrigerators) for the purpose of production; improving workers' skills through training; controlled recruitment of new workers eligible for the specific job; strengthening the control at all levels.

Key words: quality management, decline in production, corrective actions

ВЪВЕДЕНИЕ

Производствените процеси и системи стават все по-сложни и взаимосвързани, което ги прави трудни за управление и разбиране. Въпреки това е необходимо да се управляват надеждно, сигурно и качествено с голяма степен на предсказуемост. За да бъдем в състояние да правим това, е необходимо да познаваме и прилагаме умело методите за управление на качеството, които ни дават възможност да открием и елиминираме причините за възникване на дефекти. Нещо повече, да се реализира превантивност по отношение на възникване на проблем на управляваните процеси, продукти или организации.

Управлението на качеството на дадена организация се позовава винаги на данни, които са снети при наблюдение на даден процес и могат да бъдат индикатор за появата или наличието на дефекти съответно след тяхната адекватна статистическа обработка с инструментите за управление на качеството. Използването на седемте основни инструмента за управление на качеството е залегнало и в стандартите за управление на качеството ISO 9000.

Инструментите за осигуряване на качеството в съвременни условия използват

сериозен обем от снети данни, които се превръщат в прекрасен нагледен графичен материал. По този начин управленският екип може лесно да вземе правилно решение на база установените взаимовръзки от снетите данни, което е едно сериозно предимство в борбата с конкуренцията в условията на наситен пазар. В годините на глобална компютризация използването на подходящ софтуер с мощен хардуер прави боравенето и обработката на изходните данни много лесно, а също и представянето на резултатите под разнообразни форми, разкриващи различни аспекти на третирания процес. Ето защо възможността на дадена компания да използва по-широк набор от инструменти за осигуряване на качеството, съпроводено с използването на съвременни програмни продукти, я прави конкурентоспособна и водеща в съответния бранш, както и улеснява пътя към тотално управление на качеството - цел на всички фирми, стремящи се към световно лидерство [1].

Наред с общоизвестните седем инструмента за управление на качеството, които се използват за анализ на числови характеристики на измерваните величини, се използват и инструменти, работещи с друга информация, като всички са в пълен унисон с принципите на качествения мениджмънт. Вземането

на решение винаги е обосновано от получените данни и факти от използваните инструменти. Но в практиката невинаги можем да снемем числови характеристики на даден процес. Вземаването на решение в този случай се базира на информация по отношение на:

- закономерности при поведението на хората;
- анализ на операциите;
- статистически методи;
- теория на оптимизационните процеси.

Във връзка с това са разработени и редица други нови методи и инструменти за решаване на проблеми, свързани с управление на качеството в дадена организация. С помощта на тези методи могат да се анализират различни по вид фактори, като превес имат тези, измервани не в числови единици, а във всякакъв друг вид - като вербална (словесна) информация. Такива методи са:

- мозъчна атака (brain storming);
- дървовидна диаграма (tree diagram);
- матрична диаграма (matrix diagram);
- поточна карта на процеса (flow chart) и др.

Събирането на данни за осъществяване на анализ за тези методи за управление на качеството обикновено се осъществява с помощта на т.нар. мозъчна атака. След това събраните данни се анализират, групират и благодарение на тях се изработват различни диаграми, хистограми и контролни карти.

Тези допълнителни инструменти за управление на качеството са предназначени да търсят решение на даден проблем в теорията на тоталното управление на качеството (TQM), което е най-висшата форма, прилагана в дадена организация за менажиране на качеството. Приложимостта и използването на тези методи е най-успешно, когато се работи в екип, който се създава в организацията специално за търсене и отстраняване на проблеми [2-8].

Целта на настоящото изследване е да се състави алгоритъм за установяване на несъответствия, анализа и отстраняването им в цех за производство на месо и месни продукти.

В тази връзка е необходимо да бъдат решени следните задачи:

1. Идентификация на проблема, който ще се решава, свързан със спада в производството на месо и месни продукти.
2. Създаване на алгоритъм за отстраняване на несъответствията.
3. Приложение на алгоритъма в реална обстановка.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Алгоритъм за установяване на несъответствия, анализа и отстраняването им

1. Идентификация на проблема, който ще се решава.

Парето-диаграмата може да се използва за идентифициране на проблеми, върху които да работим. Тя може да ни помогне да имаме по-голяма ефективност, да спестим ресурси, да намалим разходи или да повишим безопасността.

2. Афинитетна диаграма.

Афинитетната диаграма се използва за събиране, организиране и класифициране на голям обем от данни, идеи, фактори и др. и представлява форма на брейнсторминг [5].

3. Причинно-следствена диаграма (диаграма на Ишикава) и ранжиране на причините за появата на проблема.

Тази диаграма е един от класическите и най-широко разпространен инструмент за решаване на управленски задачи, свързани с управление на качеството. Причинно-следствената диаграма е предназначена не само за идентифициране на възможните причини за даден проблем, но и за планиране на действия, свързани с елиминиране на причините, т.е. притежава и превантивност. В практиката се срещат два вида причинно-следствена диаграма, а именно – диаграма „рибена кост“ и карта на процеса.

4. Събиране на данни по най-важната/ите причина/и чрез контролен лист

Честотната карта представлява формуляр, в който се събират данни от някакъв процес или операция в подредена форма, с което се улеснява тяхната бъдеща използваемост от редица статистически методи за управление на качеството. Най-простата честотна карта представлява обикновен лист хартия, на който са нанесени предварително наименованието, видът и диапазонът на контролирания показател, за който да може да се записват измерените данни подредено и ясно, за да могат лесно да се използват в бъдеще. По този начин тези честотни карти могат да отговорят на въпроса колко често се случва дадено изследвано събитие (проява на дефект).

5. Хистограма на получените данни и анализ.

В практиката хистограмата е известна и като стълбовидна диаграма. Тя се използва за

графично представяне на резултати за разпределение на стойности или разсейването на стойностите на даден показател. За разлика от Парето-диаграмата, която показва графично разпределението на натрупаните честоти на появата на дадено събитие, хистограмата показва разсейването или честотата на попадане на числената стойност на показателя в зададения интервал [1].

6. Вземане на решение.

Използването на хистограми в тази си форма е тясно свързано със статистическите методи за управление на процеса. В същото време с помощта на контролни карти може да се осъществява непрекъснат мониторинг и статистическо управление на процес, а с помощта на хистограма може да се покаже постоянно отклонение от процеса, което не е видно от контролните карти. Формата на хистограмата е обект на щателно изследване, тъй като нейната интерпретация показва съществуващи проблеми в процеса. Като цяло хистограмата дава информация за разсейването на данните, но заедно с това тя е чувствителна и по отношение на детайлите на построяване.

7. Проверка на стабилността.

Ако се предположи, че в даден момент производственият процес протича нормално, възниква въпросът как да се забележат тенденциите за неговото нарушаване, ако те възникнат във времето. Отговор на такъв въпрос се получава с помощта на контролните карти като метод за управление на качеството.

Контролните карти дават възможност да се проследят промените на стойностите на показателя на качеството във времето, а също така да се изучат причините за тези промени. Ако си представим, че в даден момент от време производственият процес протича нормално, а показателят на качеството е величина, подчиняваща се на закона за нормално разпределение, то в математическата статистика е доказано, че всички стойности на тази величина се намират в интервала $\bar{x} \pm 3S_x$ с вероятност 99.7 %. Вероятността за попадане извън този интервал е много малка - 0.3 %. Следователно, ако проследим дали с течение на времето показателят на качеството се намира в интервала средната стойност плюс/минус стандартното отклонение, може да се забележи дали процесът запазва характера си, или има тенденция да се променя.

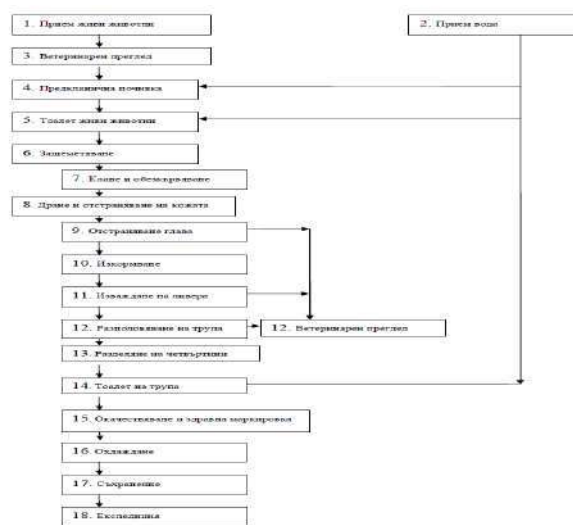
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В цех за производство на месо и месни продукти се извършва следната производствена дейност: прием на живи животни, ветеринарен преглед, клане, охлаждане, окачествяване, съхранение и експедиция (фиг. 1).

Технологичната схема представлява един прегледен начин за описанието на процеса за производство на месо и месни продукти. Съставянето на технологичните схеми (диаграми) може да стане по различни начини. В случая е важно да се получи реална представа за целия производствен процес. В диаграмата на поточността се описват всички етапи, като те трябва да бъдат идентични с тези от технологичния план [5].

Иденфициран е проблем, свързан със спада в производството на месо и колбаси, чието решение е предмет на приложение на настоящия алгоритъм.

Следващата стъпка е оценката на отделните етапи от технологията и разкриване на възможните решения, което се извършва чрез използване на Парето-анализа, „мозъчна атака“ и причинно-следствена диаграма.



Фиг. 1. Добив на месо от едри преживни животни (ЕПЖ).

1. Парето-анализ I.

1. Прави се списък на загубите (дефектите):

- А. Окачествяване и здравна маркировка.
- Б. Охлаждане.
- В. Съхранение.
- Г. Експедиция.

2. Изразяват се елементите в стойностен вид – в лв. и в % спрямо общите загуби на табл. 1.

3. Градират се елементите по големина – табл. 2, и се построява диаграмата на Парето – фиг. 2.

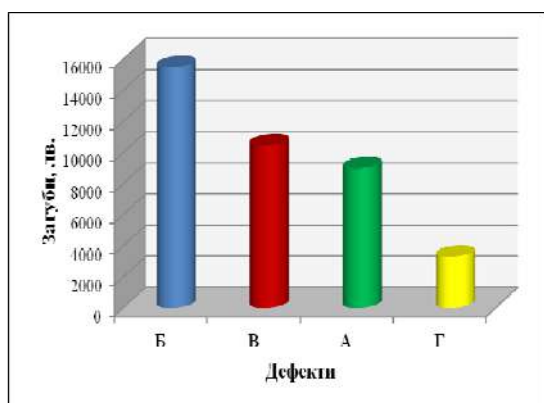
4. Построява се разпределението на загубите от различните дефекти чрез сумиране на процентите – фиг. 3.

Таблица 1. Фиксирани загуби в лева и % от горепосочените дефекти за период от три месеца

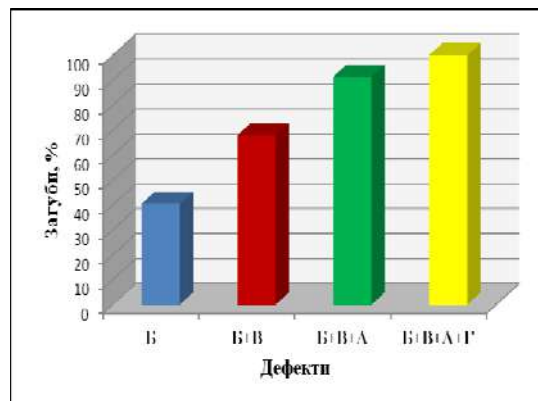
Елемент	Загуби, лв	Загуби, %
А	8964	23.5
Б	15452	40.5
В	10456	27.4
Г	3281	8.6
Общи загуби	38153	100

Таблица 2. Градиране на елементите по големина

Елемент	Загуби, лв	Загуби, %	Загуби с натрупване, %
Б	15452	40.5	40.5
В	10456	27.4	67.9
А	8964	23.5	91.4
Г	3281	8.6	100
Общи загуби	38153	100	—



Фиг. 2. Диаграма на Парето (елементи: А – окачествяване и здравна маркировка, Б – охлаждане, В – съхранение, Г – експедиция).



Фиг. 3. Разпределение на загубите с натрупване (табл. 2) от различните дефекти чрез сумиране на процентите.

Анализ на резултатите:

Елементи с най-голямо влияние върху загубите от дефекти по месо от ЕПЖ са Б и В, които причиняват 67.9 % от общите загуби, т.е. те са „решаващи малко” фактори, а останалите са „тривиални много”.

Ето защо целта е отстраняване на причините, водещи до загубите Б и В. Първите (Б) се проявяват в цеха за охлаждане, а вторите (В) – в цеха за съхранение. Решението е да се насочат усилията към отстраняване на дефектите от елемента Б, тъй като е с по-голяма величина и е една от основополагащите операции, като предхожда операциите по окачествяване и здравна маркировка, съхранение и експедиция. Затова дефектите от елемент Б може да се разглеждат като първопричина за възникване на дефектите от елемент В, което още веднъж обуславя първостепенната им важност.

За дефектите от елемент Б се прилага отново принципа на Парето и се построява причинно-следствена диаграма.

2. Парето-анализ II.

1. Списък на дефектите от охлаждането:

А. Промяна в температурата на хладилната камера; Б. Промяна в температурата в помещението; В. Санитарно-хигиенни норми.

2. Таблица със стойностното изражение на горните дефекти в лв. и в % – табл. 3.

3. Подреждане по големина на загубите – табл. 4, и построяване на диаграма на Парето – фиг. 4.

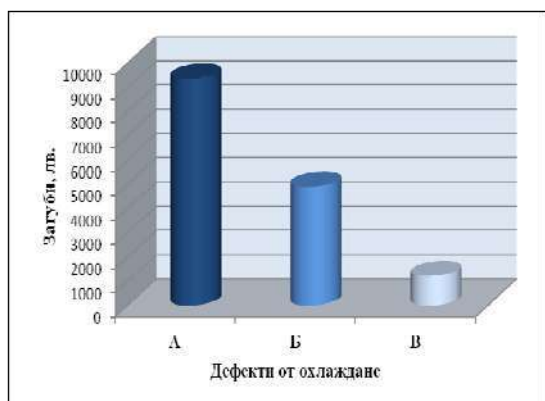
4. Построяване разпределението на загубите в % с натрупване – фиг. 5.

Таблица 3. Фиксирани загуби в лева и % от горепосочените дефекти за период от три месеца

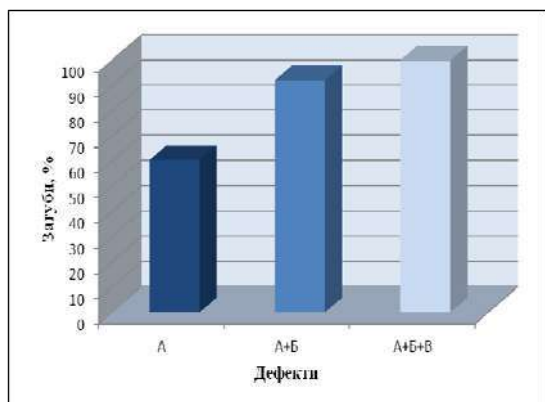
Елемент	Загуби, лв	Загуби, %
А	9352	60.52
Б	4894	31.67
В	1206	7.80
Общи загуби	15452	100

Таблица 4. Градиране на елементите по големина

Елемент	Загуби, лв	Загуби, %	Загуби с натрупване, %
А	9352	60.52	60.52
Б	4894	31.67	92.19
В	1206	7.80	100
Общи загуби	15452	100	—



Фиг. 4. Диаграма на Парето (елементи: А - промяна в температурата на хладилната камера, Б - промяна в температурата в помещението, В - санитарно-хигиенни норми.



Фиг. 5. Разпределение на загубите с натрупване (табл. 4) от различните дефекти чрез сумиране на процентите.

Анализ на резултата:

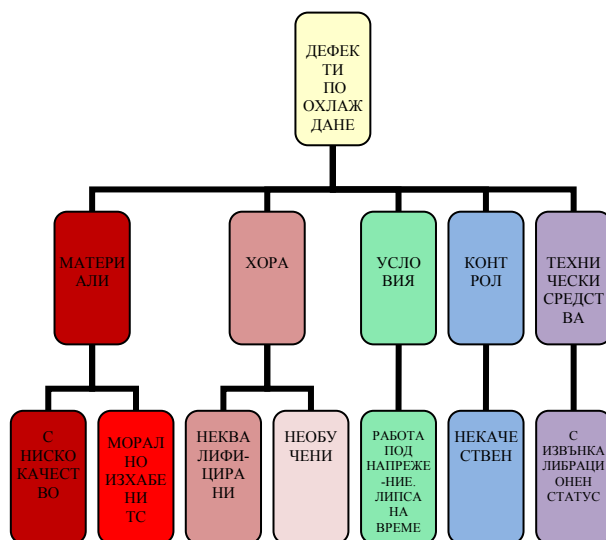
Диаграмата на Парето и с двата вида сочи кои са доминиращите причини - най-вече А, но Б и В също имат значителен принос, затова сме насочили вниманието си към промяна в температурата на хладилната камера, промяна в температурата в помещението и санитарно-хигиенни норми.

За целта се построява ПС-диаграма за факторите, влияещи за получаването, респективно за намаляването на тези дефекти.

3. Причинно-следствена диаграма

1. Проблемът е уточнен чрез Парето-анализа - дефект по охлаждането.
2. Изграждане скелета на диаграмата.
3. Записване на причините.
4. Отлежаване на диаграмата за събиране на данни, проверки и др.

ПС-диаграма се построява (фиг. 6) чрез ползване на подхода „мозъчна атака”.



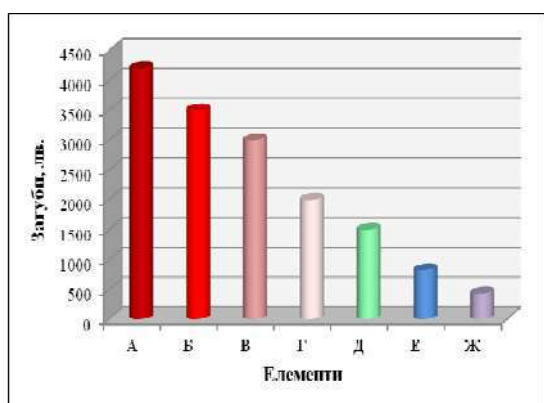
Фиг. 6. Причинно-следствена диаграма.

Необходимо е причините, изобразени в диаграмата, да се подредят по важност (ранжират) и да се предприемат действия за отстраняването им (табл.5). Ранжирането се извършва отново с Парето – анализ.

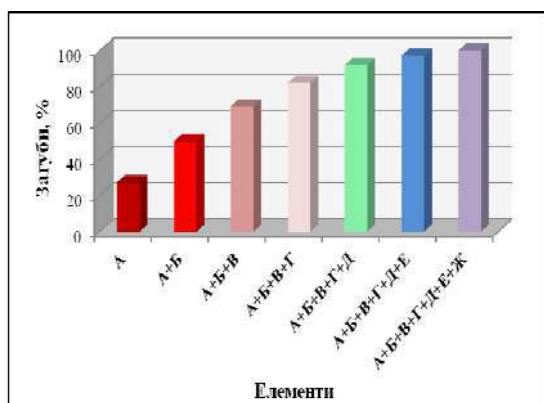
Елементи са: А – материали с ниско качество, Б – морално изхабени технически средства, В – неквалифицирани работници, Г – необучени работници, Д – работа под напрежение, липса на време, Е – некачествен контрол, и Ж – технически средства с извънкалибрационен статус (фиг.7 и 8).

Таблица 5. Фиксирани загуби в лева и % от горепосочените дефекти за период от три месеца

Елемент	Загуби, лв	Загуби, %	Загуби с натрупване, %
А	4200	27.18	27.18
Б	3500	22.65	49.83
В	3000	19.41	69.24
Г	2000	12.94	82.18
Д	1500	9.70	91.88
Е	822	5.31	97.19
Ж	430	2.78	100
Общи загуби	15452	100	—



Фиг. 7. Диаграма на Парето съгласно табл. 5 (колони 2 и 3).



Фиг. 8. Разпределение на загубите с натрупване (табл. 5) от различните дефекти чрез сумиране на процентите.

4. Предприемане на коригиращи действия

А. Използване на материали с по-добра предварителна обработка.

Б. Закупуване на нови технически средства (хладилни камери) за целите на производството.

В. Повишаване на квалификацията на работниците чрез провеждане на обучения.

Г. Контролирано наемане на нови работници, отговарящи на изискванията за конкретната работа.

Д. Засилване на контрола на всички нива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Йорданов, Б. *Ръководство за упражнения по контрол и управление на качеството, инструменти за осигуряване на качеството.* ХТМУ, София, 2012.
2. Stamatis, D. H. *Failure mode and effect analysis: FMEA from theory to execution,* American Society for Quality, Quality Press, Milwaukee, Wisconsin, USA, 2003.
3. Чобанянева, И., К. Ван Кеер, К. Георгиев. *Управление на качеството и конкурентноспособност,* ТУ-Варна, 1998.
4. Чобанянева, И., А. Димова. *Управление на качеството в здравеопазването,* ИК „Стено”. Варна, 2004.
5. Асоциация на месопреработвателите в България. *Наръчник за анализ на опасностите и контрол на критичните точки (НАССР) в предприятията за добив и преработка на месо.* София, 2004.
6. Ефимов, В. *Сборник методов поиска новых идей и решений управления качеством.* Ульяновск, УЛГТУ, 2011.
7. Рябов, С. *Средства и методы управления качеством. Электронный конспект лекций для использования в учебном процессе.* Кемерово, 2012.
8. Кане, М.М., Б.В. Иванов, В.Н. Корешков, А.Г. Схиртладзе. *Системы, методы и инструменты менеджмента качества. Учебное пособие, ООО „Питер Пресс”.* Санкт-Петербург, 2008.

ВЛИЯНИЕ НА СВОБОДНИТЕ И МИКРОКАПСУЛИРАНИ LACTOBACILLUS PLANTARUM С ПРОБИОТИЧНИ СВОЙСТВА В КОЛБАСИ ТИП „ЛУКАНКА”

Диана Инджелиева, Катя Вълкова-Йоргова*

* Бългaрия, Пловдив, Университет по Хранителни Технологии, Технологичен факултет

INFLUENCE OF FREE AND MICROENCAPSULATED LACTOBACILLUS PLANTARUM WITH PROBIOTIC PROPERTIES IN “LUKANKA” SAUSAGES

Diana Indzhelieva, Katya Valkova – Yorgova*

*Faculty of Technology, University of Food Technologies, Plovdiv, Bulgaria

E-mail: dindjelieva@abv.bg

ABSTRACT

The growing concern of consumers for the characteristics of the food they eat has led to the development of products that promote health and well-being, in addition to their nutritional role. Lactic acid bacteria (LAB) are the most important probiotic bacteria typically associated with the gastrointestinal tract. The use of selected LAB as starter cultures in meat fermentation is well established.

Key words: LAB, probiotic bacteria, meat fermentation, raw-dried meat products

ВЪВЕДЕНИЕ

Нарастващата загриженост на потребителите да познават характеристиките на храната, която консумират, доведе до развитието на продукти, които подобряват здравето и благосъстоянието на организма в допълнение към хранителната им роля [12]. Тези храни, които създават благоприятни ефекти за човешкото здраве, добавени към хранителното действие, обикновено се наричат функционални. Сред многото класове функционални храни са така наречените пробиотични храни с живи микроорганизми, които, погълнати, имат благотворен ефект върху бактериалната флора на приемника [3]. Живите микроорганизми трябва да бъдат погълнати в достатъчни количества, за да окажат благоприятно въздействие върху здравето на гостоприемника - около 6 до 7 log (cfu / g) жизнеспособни клетки [7].

Млечнокиселите бактерии (МКБ) са най-важните пробиотични бактерии, които обикновено се асоциират в стомашно-чревния тракт. Те са грам-положителни, неспорообразуващи, ферментиращи и се

развиват най-вече анаеробно [5]. Употребата на избрани МКБ като стартерни култури при ферментация на месото е добре известна. Те са използвани за предотвратяване на развитието на патогенна и разваляща продукта микрофлора, както и за придобиване на специфични органолептични характеристики в сурово-сушен ферментирал месен продукт [9]. Въпреки това, използването на МКБ с пробиотични свойства все още представлява значително предизвикателство за стандартизацията и управлението на качеството на сухите ферментирани колбаси. Съществуват два основни подхода към този проблем. От една страна, са проучени възможностите за използване на предварително установени пробиотични видове в производството на ферментирани сурово-сушени колбаси като *L. plantarum*, *L. acidophilus*, *L. amylovorus*, *L. casei*, *L. rhamnosus*, *L. crispatus*, *L. delbrueckii*, *L. gasseri*, *L. johnsonii*, *L. paracasei*, *L. reuteri* [1]. От друга страна, са изследвани пробиотичните свойства на естествено срещащите се МКБ в месните продукти, тъй като те са много по-добре приспособени към средата на сурово-

сушените колбаси и имат малко негативни вкусови последици [4].

Съществуват малко на брой публикации, свързани с включването на пробиотици в сурово-сушените колбаси [2]. Ниската водна активност, ниските рН-стойности и солите, подпомагащи сушенето на колбасите и конкурентните микроорганизми в тях, представляват предизвикателна среда за оцеляването на пробиотичните бактерии [11]. Намалването на загубата на жизнеспособност на пробиотичните бактерии във ферментирани храни и кисело-жлъчните условия на стомашно-чревния тракт насърчава изследователите да търсят нови ефективни методи за подобряване на жизнеспособността. Такъв нов и ефективен метод е микрокапсулацията на пробиотични клетки [10].

Капсулирането се случва естествено, когато бактериалните клетки, развивайки се, про-извеждат екзополisahариди, които са разположени на повърхността на клетъчните стени и предпазват ядрото. Така микробните клетки са по-малко изложени на неблагоприятните фактори на околната среда. Много от млечно-киселите бактерии синтезират екзополisahариди, но в недостатъчни количества, за да бъдат в състояние да се инкапсулират напълно. Включването на микробни клетки в полимерни капсули е перспективен метод за съхраняване на жизнеспособността на клетките [6]. Размерът на капсулите обикновено зависи от вискозитета на полимерния разтвор, диаметъра на отвора и разстоянието между изхода и разтвора на коагулацията. Няколко проучвания са направени върху факторите, засягащи подготовката на капсулите, като например концентрациите на алгинат и калциев хлорид (CaCl_2), време на втвърдяването на капсулата и клетъчните концентрации при капсулиране на пробиотичните бактерии. Други изследвания са показали, че калциево-алгинатните имобилизирани клетъчни култури са по-добре защитени, като това се вижда от увеличаване брой на оцелелите бактерии в различни условия, отколкото в некапсулирано състояние. Резултатите от тези проучвания показват, че жизнеспособността на капсулираните бактерии в симулирана стомашна течност се увеличава с увеличаване размера на капсулата [1].

Целта на настоящото проучване е да се оцени влиянието на *L. plantarum* с пробиотични свойства в свободна и микрокапсулирана форма върху микробиологичните характеристики на сурово-сушените колбаси тип „луканка“.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Lactobacillus plantarum L₆ е избран заради пробиотичните си свойства и способността си да преодолее препятствията при приготвянето на луканка. Културата е поддържана при -18°С и е субкултивирана два пъти в MRS бульон (Ман-Рогоза-Шарп бульон) преди употреба, и инкубирана 18 до 24 часа при 25°С. Културата до инокулацията е отгледана индивидуално за една нощ в 30 ml MRS, изолирана чрез центрофугиране, измита два пъти и ресуспендирана (в 0,1% пептон и 250 ml глицерол) в концентрация до около 10 log (cfu / ml) в сравнение със стандарт Mac Farland 0.5 (Biomerieux 70900). Разтворите са изготвени с цел постигане на желаното ниво за всяка партида на експеримента и се влагат в пълнеж-ната маса след подправките.

За провеждане на капсулирането на *Lactobacillus plantarum* L₆ се използва натриев алгинат. Методът е на Muthukumarasamy [11]. Натриевият алгинат (3% w / v) е автоклавиран и оставен да се охлади до 25°С. Бульонната култура *L. plantarum* с брой 10 log (cfu / ml) е добавена в съотношение около 1:5 (V / V), за да се получат микрокапсули, съдържащи около 9 log (cfu / g). Тази смес е използвана за микрокапсулация чрез емулсия.

Двуфазният метод на емулсия на микрокапсулирането включва добавянето на една част от 3% (W / V) натриев алгинат, съдържащ културата плюс глицерол, към 5 части търговско царевично олио (V / V), съдържащо 0,02% Tween 80 (Merck 822187). Сместа се разбърква при 800 оборота в минута в продължение на 5 минути с помощта на UltraTurrax (Janke & Kunkel, IKA Labortechnik), за да формира хомогенна емулсия „вода в масло“. След това се добавя стерилен 0,1 M CaCl_2 , за да предизвика пресичане на емулсията. Образуваните мъниста се филтруват през Whatman N ° 4 филтърна хартия и се измиват с 200 ml стерилна 0,1% пептонна вода.

Произведена е луканка „Панагюрска“, съгласно БДС 2589-83. Суровините за

„Панагюрска” луканка в kg са: говеждо месо едносортно 60, свинско нетлъсто месо 20, свинско гръдно месо 20, готварска сол 2,300, калиев нитрат (E252) 0,040, захар 0,200, черен пипер 0,300, кимион 0,300. Технологичният процес при производството на опитните и контролните проби сурово-сушени колбаси включва операциите обезкостяване, сортиране, приготвяне на пълнежна маса, пълнене, връзване, отцеждане, сушене. За целта обезкостеното и сортирано месо се нарязва на късове с маса 100 - 150 g и се оставя при температура -4 до -5° C в продължение на 24 часа. Така подготвените суровини са кутирани до получаване на месни частици с размери 4 mm. Осоляващите материали и подправките са добавени по време на кутирането, съгласно технологичната инструкция за производство на тази група колбаси. Пригответената пълнежна маса се оставя при 4 – 6°С в продължение на 24 часа, след което се напълва плътно в говежди дебел черва. Оформените колбаси се отцеждат при температура 8 - 10°С, относителна влажност на въздуха 85 -90% и скорост на движение на въздуха 0,2 – 0,3 m/s в продължение на 24 часа. Сушенето и зреенето на луканките се провежда в климатична сушилна камера при следния технологичен режим:

- от 1^{-я} до 8^{-я} ден - температура 10 - 12° C, относителна влажност на въздуха 85 – 95% и скорост на движение на въздуха 0,05 – 0,1 m/s;
- от 8^{-я} до 17^{-я} ден - температура 12 - 15°С, относителна влажност на въздуха 80 – 75% и скорост на движение на въздуха 0,05 – 0,1 m/s;
- след 16^{-я} - 17^{-я} ден - температура 15 - 18°С, относителна влажност на въздуха 85 – 95% и скорост на движение на въздуха 0,05 – 0,1 m/s.

Пресуването се извършва с винтови преси на 7^{-я} и 16^{-я} ден.

Процесът на зреене и сушене продължава до достигане на посочените в стандарта стойности на показателя водно съдържание. За да може да се оценят по-ефективно резултатите от проучването, моделът луканка бе произведен от месо с много ниско ниво на първоначално замърсяване, получено чрез потапяне на месото в етанол и обгаряне на повърхността. Приготвят се пет различни партиди луканка, които са отразени в таблица 1, където:

- C е контрола;
- CS - контрола със захар / лактоза /;
- PI - проба със свободни клетки *L. plantarum* (*L*₆);
- PIS - проба със свободни *L. plantarum* (*L*₆), и захар/лактоза /;
- MEm – проба с емулсионно микрокапсулирани клетки *L. plantarum*. (*L*₆).

Таблица 1. Партиди луканка, използвани в проучването

Партиди	Свободни клетки <i>L. plantarum</i> 10ml	Лактоза 1%	Микрокапсулирани клетки <i>L. plantarum</i> *
C	-	-	-
CS	-	+	-
PI	+	-	-
PIS	+	+	-
MEm	-	-	+

(+) Партидата съдържа въпросната съставка (-) Партидата не съдържа въпросната съставка; * В партидата са добавени 10 г микрокапсули на клетки на *Lactobacillus plantarum* *L*₆

pH се измерва директно с pH метър (модел MicropH 2002, Crison). Пробите са взети на 2, 10 и 22 ден на сушене. Десет грама микрокапсулирани клетки са асептично претеглени и хомогенизирани с 90 ml буферирана пептонна вода (Biokar 128) в продължение на 1,5 минути в хомогенизатор (IUL, Испания). Подготвени са подходящи серийни разреждания в пептонна вода. Преброяването на МКБ, *Pseudomonas* SPP, *Enterobacteriaceae*, *Staphylococcus* SPP., *Kocuria* SPP. и дрожди, и плесени е извършено в съответствие с методите, описани в таблица 2.

Таблица 2. Условия за провеждане на микробни анализи (Talon)

Микро-флора	Среда	Иноку-ляция	Инкуба-ция	Референ-ция и ISO
МКБ	Mann Rogosa & Sharpe (MRS)	в средата	30 °C 48 h	Biokar 089; ISO 15214, 1998
	Cetrimid Fucidin Cephaloridine agar (CFC)	повърх ностна	30 °C 72 h	Biokar 118; ISO 13720, 1995
Ent.	Cristal Violet neutral red Bile Glucose Agar (VRBG)	в средата	30°C 48 h	Biokar 011; ISO 7402, 1993
S. K.	Mannitol Salt Agar (MSA)	повърх ностна	30°C 72 h	Biokar 030; Talon <i>et al.</i> , 2007
Дрожди и плесени	Chloramphenicol Glucose Agar (CGA)	повърх ностна	30°C 72 h	Biokar 007; ISO 13681, 1995

(МКБ) млечнокисели бактерии; (Pseud.) *Pseudomonas spp.*; (Ent.) *Enterobacteriaceae*; (S.K.) *Staphylococcus spp. and Kocuria spp.*

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В таблица 3 са отразени средните стойности на рН, определени във всяка от петте партии луканка. Установени са значителни разлики в рН-стойностите между партидите. Анализът на получените резултати за промените на рН-стойностите в опитните колбаси показва ясно очертано влияние на използвания щам *Lactobacillus plantarum* (L₆), който причинява значително по-бързо и по-съществено понижение на водородно-йонната концентрация. При контролни проби понижаването на рН е по-бавно и в по-малка степен в сравнение с пробите, произведени със стартерна култура.

Средните стойности на рН показват прогресивен спад и достигат минимални стойности от $4,94 \pm 0,01$ и $4,91 \pm 0,09$ в контролната луканка с и без захар (лактоза), $4,79 \pm 0,02$ и $4,69 \pm 0,01$ в инокулирана луканка без и с добавена захар и $4,80 \pm 0,02$ в луканка с микрокапсулирана култура чрез емулсия, след 10 дни сушене. Това се свързва

с бурното развитие на МКБ. Намалението е по-видимо в луканката с добавена захар и закваска, тъй като МКБ превръщат лактозата в млечна киселина, която е главният компонент, отговорен за намаляване на рН. Ниската рН-стойност има консервиращ ефект поради инхибирането на патогенни и развалящи продукта бактерии, които са малко устойчиви на ниско рН, и допринася за развитието на типичните характеристики на сурово-сушената луканка (аромат, цвят и консистенция) [4]. В хода на по-нататъшните експериментални изследвания след 10^{-8} – 13^{-8} ден е установено, че динамиката на измененията в рН както при опитните, така и при контролните проби, има еднакъв характер на постепенно нарастване. Впоследствие, на 22-я ден (краят на узряването), нивото на рН се повишава, достигайки стойности $5,09 \pm 0,03$. Това обикновено се случва в такива продукти, характеризиращи се с буферния капацитет на месото и продуцирането на пептиди и аминокиселини от съществуващата протеолитичната микрофлора в продукта [8].

Увеличението на рН може да е в различна степен, в зависимост от вида на сурово-сушения колбас и времето на узряване. В проучване, направено от Туөррöнен [13], са приготвени chourіços (сурово-сушени колбаси) с *L. plantarum*, наред с други закваски, с период на зреене от 28 дни, и са получени стойности на рН между 4.7-4.8, много близки до тези, получени в настоящата работа.

Таблица 3. Стойности на рН в пет партии луканка по време на производствения процес

Вре-ме, d	Контрола		Свободни <i>L. plantarum</i> щам L ₆		Микро-капсули-рани Емулсия
	без захар	със захар	без захар	със захар	
2	6.42±	6.17±	5.30±	5.18±	5.24±
	0.15	0.17	0.02	0.02	0.04
10	4.94±	4.91±	4.79±	4.69±	4.80±
	0.01	0.09	0.02	0.01	0.02
22	5.09±	5.01±	4.99±	4.89±	5.04±
	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02

Резултатите за броя на развалящата продукта микрофлора и технологичната микрофлора по време на процеса на зреене и сушене са представени в таблица 4.

Таблица 4. Брой клетки на МКБ, *Pseudomonas* SPP, *Enterobacteriaceae*, *Staphylococcus* SPP. и *Koccuria* SPP. , дрожди и плесени в пет партиди луканка в хода на производствения процес (log (cfu / g)).

Микрофлора	Време	Контрола		<i>L. plantarum</i> свободни клетки		Микрокапсулирани
		без захар	със захар	без захар	със захар	
МКБ	d	-	-	7.76±	7.94±	8.02±
	2			0.17	0.16	0.06
	10	8.39± 0.07	8.58± 0.58	8.58± 0.21	8.66± 0.21	8.90± 0.07
<i>Pseud</i>	22	8.53± 0.20	8.58± 0.25	8.58± 0.12	8.65± 0.21	8.75± 0.12
	2	-	-	0.77± 1.33	-	-
	10	2.83± 1.94	2.76± 1.92	2.56± 1.83	-	-
<i>Ent.</i>	22	1.93± 2.23	1.46± 0.32	-	-	-
	2	1.72± 2.65	2.29± 2.11	3.07± 1.19	1.69± 1.99	0.25± 0.50
	10	1.87± 0.40	1.40± 1.62	0.25± 0.50	-	-
<i>S. K.</i>	22	1.29± 1.49	0.25± 0.50	-	-	-
	2	2.92± 0.23	3.22± 0.37	3.67± 0.74	3.53± 0.17	3.04± 0.27
	10	3.61± ±0.57	2.58± 0.28	2.44± 0.36	2.73± 0.41	2.33± 0.41
Дрожди и плесени	22	1.85± 1.24	1.69± 1.15	2.39± 0.33	2.43± 0.35	1.15± 1.35
	2	-	-	-	-	-
	10	4.46± 0.23	1.93± 2.24	4.49± 0.20	0.50± 1.00	3.06± 2.34
22	4.11± 0.19	4.39± 0.21	3.94± 0.24	-	3.90± 0.24	

От получените резултати е видно, че в присъствие на лактоза развитието на *L. plantarum* е по-интензивно както за свободните, така и за микрокапсулираните клетки. През целия производствен цикъл се наблюдава повишен брой на микрокапсулираните клетки в сравнение със свободните, което потвърждава тяхната по-голяма устойчивост в условията на жизнената среда на луканките.

Използването на *L. plantarum* като закваска в сурово-сушени колбаси от луканков тип, независимо от формата на прилагане, винаги води до намаляване на развалящата продукта микрофлора, като *Pseudomonas* SPP. и *Enterobacteriaceae*. Последните микроорганизми не се откриват след 10 дни в пробите, третирани с капсулирана *L. plantarum*, а също и в по-

голямата част от пробите със свободни клетки *L. plantarum*. Липсата на грам-отрицателните бактерии, развалящи продукта по време на зреенето и сушенето, се докладва и от други автори [11]. Развитието на тези микроорганизми се възпрепятства, освен от МКБ, а също и от ниската водна активност, а по-специално за *Pseudomonas* SPP. - и от достъпа на кислород, който е прекратен. *Staphylococcus* SPP. и *Koccuria* SPP. не се повлияват съществено от присъствието на *L. plantarum*. Тези грам-положителни коки обикновено се срещат заедно като част от естествената микрофлора на луканките и се използват като стартерни култури [9]. Дори когато не се инокулират, те се намират в умерено до големи количества в сурово-сушените колбаси. Дрождите и плесените имат по-голям брой в проби с по-високо рН, което обяснява липсата им в пробите, третирани със свободни клетки *L. plantarum* в присъствието на лактоза, при които стойностите на рН са ниски.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anal, Anil Kumar and Singh Harjinder; 2007. "Recent advances in microencapsulation of probiotics for industrial applications and targeted delivery". Trends in Food Science & Technology, vol.18, pp.240-251.
2. Erkkilä, S., Petäjä, E., Eerola, S., Lilleberg, L., Mattila-Sandholm, T., Suihko, M.L.; 2001 a. "Flavour profiles of dry sausages fermented by selected novel meat starter cultures." Meat Science, vol. 58; pp. 111 – 116.
3. Fuller, R.; 1992. "History and development of probiotics". In: R. Fuller (ed.) Probiotics. The Scientific Basis, Chapman and Hall, London, pp.1-8.
4. González-Fernández, C., Santos, E.M., Rovira, J., Jaime, I.; 2006. "The effect of sugar concentration and starter culture on instrumental and sensory textural properties of chorizo-Spanish dry-cured sausage". Meat Science, vol.74, pp.467-475.
5. Holzapfel, W. H., Haberer, P., Geisen, R., Bjorkroth, J., Schillinger, U.; 2001. "Taxonomy and important features of probiotic microorganisms in food and nutrition". American Journal for Clinical Nutrition, vol. 73(2), pp. 365S–373S.
6. Kailasapathy, K.; 2002. "Microencapsulation of Probiotic Bacteria: Technology and

Potential Applications". Curr. Issues Intest. Microbiol., vol.3, pp.39-48.

7.Leroy, F., Verluyten, J., Vuyst, L.; 2006. *"Functional meat starter cultures for improved sausage fermentation"*. International Journal of Food Microbiology, vol.106, pp.270 – 285.

8.Lücke, F.-K.; 2000. *"Utilization of microbes to process and preserve meat"*. Meat Science, vol.56, pp.105-115.

9.Montel, M.C., Masson, F., Talon, R.; 1998. *"Bacterial role in flavour development"*. Meat Science, vol. 49, pp. S111-S123.

10.Mortazavian, A., Razavi, S.H., Ehsani, M.R., Sohrabvandi, S.; 2007. *"Principles and methods of microencapsulation of probiotic microorganisms"*. Review Article. Iranian Journal of Biotechnology, vol.5, no.1, pp.1-18.

11.Muthukumarasamy, P., A. Holley, R.; 2006. *"Microbiological and sensory quality of dry fermented sausages containing alginate-*

microencapsulated Lactobacillus reuteri". International Journal of Food Microbiology, vol. 111, pp. 164-169.

12.Talon, R., Lebert, I., Lebert, A., Leroy, S., Garriga, M., Aymerich, T., Drosinos, E.H., Zanardi, E., Ianieri, A., Fraqueza, M.J., Patarata, L., Lauková, A.; 2007. *"Traditional dry fermented sausages produced in smallscale processing units in Mediterranean countries and Slovakia. 1: Microbial ecosystems of processing environments"*. Meat Science, vol.77, pp.570-579.

13.Työppönen, S., Petäjä, E., Mattila-Sandholm, T.; 2003. *"Bioprotectives and probiotics for dry sausages"*. International Journal of Food Microbiology, vol. 83; pp. 233-244.

ТЕРМОПРЕДУПРЕДИТЕЛНО СРЕДСТВО ЗА НЕЗРЯЩИ

Диана Илиева, Аделин Дамянов, Ивайло Беловски

THERMOWARNING DEVICE FOR VISUALLY IMPAIRED PEOPLE

Diana Ilieva, Adelin Damianov, Ivailo Belovski
E-mail: ilieva_diana@btu.bg

ABSTRACT

This article deals with the preventions of burns, which is a problem for the visually impaired. A system providing information to the blind people through sound and vibration was developed. The necessity for the implementation of the development is motivated by the needs of people with special needs and the common occurrence of household injuries that cause them further distress

Key words: sensors, thermocouple, microcontroller, visually impaired people, the blind.

ВЪВЕДЕНИЕ

Според данните на Националния статистически Институт (НСИ) [1], към 01.02.2011 г. призната трайно намалена работоспособност или степен на увреждане имат 474 267 лица. От тях 9 039 са деца, а 465 228 са лицата на 16 и повече навършени години.

От фиг.1 става ясно, че демографските тенденции са към влошаване на възрастовата структура на населението, което води до повишаването на коефициента на възрастова зависимост. Това е един от основните фактори, който налага провеждането на мащабни реформи в политиките и програмите за интеграция и насърчаване на заетостта на хората с увреждания.

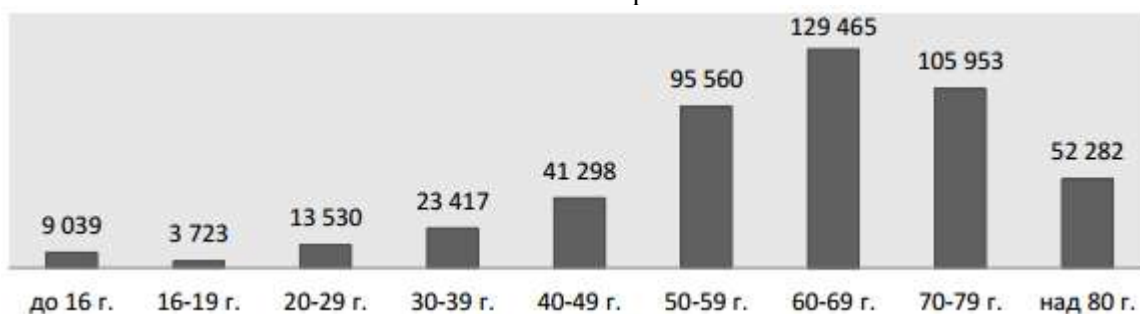
Към тази немалка за мащабите на нашата страна група принадлежат и лицата с нарушено в различна степен зрение. По последни данни на Съюза на слепите в България, това са около 18 000 души, от които 13 258 са с намалена трудоспособност над 90%, а 4 682

лица са с намалена трудоспособност между 71-90%.

Графиката на НСИ от фиг.1 показва, че най-много хора с увреждания са тези в напреднала възраст и именно към тях би трябвало да се насочи вниманието на производителите на помощни средства от всякакъв характер.

С развитието на технологиите много стандартни средства вече са достъпни за хората със зрителни увреждания с помощта на компютър, софтуер и подходящ хардуер. Текстова информация вече може да се чете на невиджация човек чрез озвучаване, без да се превежда на брайловата азбука [6]. В научните среди в България се разработват проекти като:

- комуникационен възел за интерактивен интерфейс за незрящи [2];
- технологии за текстова и звукова помощ на незрящите хора [3] и други, с цел интеграция на тази група от нашето общество към съвременния живот.



Фиг. 1. Възрастово разпределение на лицата с увреждания към 01.02.2011 г.

На пазара се предлагат и множество други помощни средства като:

- говорящи часовници;
- индикатори на цветове;
- електронни „бели” бастуни;
- говорещи калкулатори, и други [7].

Съществуващите технически средства за отчитане и предупреждаване за високи температури са все още слабо развити. Предлагащите на пазара са с висока цена и трудни за употреба от възрастното население. Става въпрос за технически средства, предупреждаващи незрящите хора за опасно високи температури в заобикалящата ги среда.

Именно едно такова устройство е обект на настоящата статия.

ОПИСАНИЕ НА ИДЕЯТА

Целите и изискванията към разработения термочувствителен информатор са:

- регистриране на температура, причиняваща изгаряне;
- информиране на незрящите за опасност по подходящ за тях начин;
- компактна схема с ниска себестойност и лесна за използване.

Точната температура, при която датчикът ще сигнализира, е 45°C. Температури над тази стойност водят до опасност от изгаряния на кожата.

Широко разпространено е хората с увредено зрение да получават предупреждения чрез звуков сигнал. В настоящата разработка този тип сигнализация е комбиниран с вибрация. Идеята е помощното средство да може да се използва от по-широк кръг потребители – и такива с увреден слух.

Необходимо е схемата да бъде максимално опростена, за да е подходяща за използване и от възрастни хора.

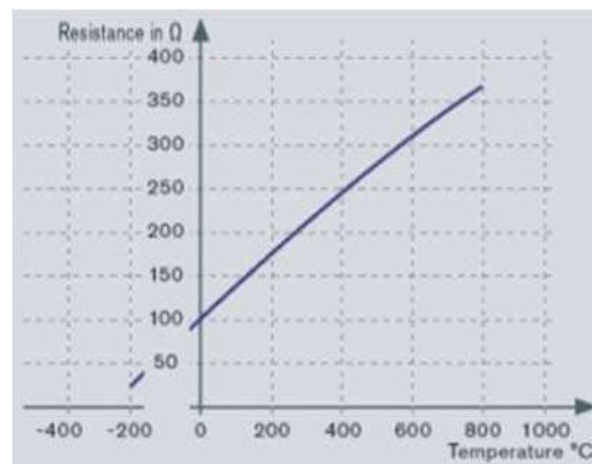
Ниската себестойност [4,5] ще доведе до широко разпространение на продукта и така ще бъде предоставена възможност за независим живот на незрящите.

Блоквата схемата на устройството е изобразена на фиг.2.

С цел оптимизация на разходните средства, като термосензор е предпочетен терморезистор РТ100. Работният му обхват покрива температурния диапазон от -200°C до +850°C (фиг.3).



Фиг.2. Блокова схема на термопредупредително устройство



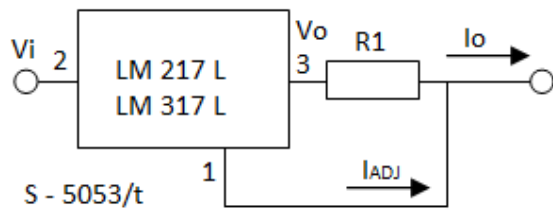
Фиг.3. Температурна характеристика

От температурната характеристика на терморезистора се вижда, че с нарастване на температурата се увеличава и неговото съпротивление.

Като генератор на ток се използва регулируем интегрален стабилизатор на напрежение LM317, свързан в схема регулатор на ток (фиг.4). Изходният ток, необходим за нормално функциониране на схемата е I=1mA, и се определя по формулата:

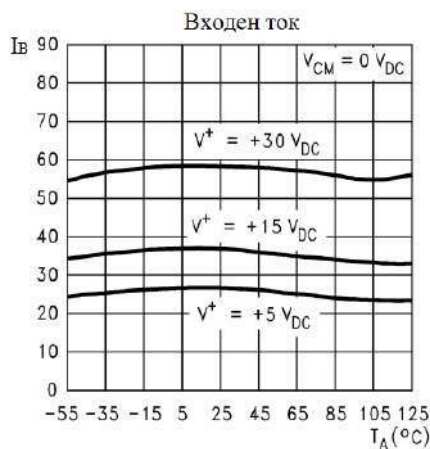
$$I_0 = \frac{V_{REF}}{R_1} + I_{ADJ} = \frac{1,25V}{R_1}, \quad (1)$$

където $V_{REF} = 1,25V$ е препоръчително напрежение.



Фиг.4. Стабилизатор на напрежение LM317, свързан като регулатор на ток

За предусилвателно стъпало е предпочетен операционен усилвател LM358. Зависимостта на входния ток от температурата е изобразена на фиг. 5.



Фиг.5. Зависимост на входния ток от температурата

Основни параметри на операционния усилвател LM358:

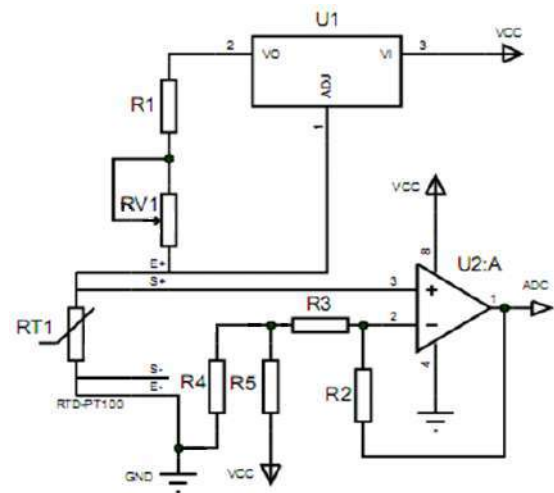
- захранващо напрежение – от $3 \div 30V$;
- максимален входен ток – $5mA$;
- работен температурен диапазон – от $0 \div 70^{\circ}C$.

Усиленият сигнал се подава към микроконтролер ATmega8A, който е избран поради своята висока производителност, ниска мощност, издръжливост и енергонезависима памет.

Звуковата сигнализация е реализирана чрез пиезозумер, а за вибрационната се използва вибрационен модул, заимстван от телефонни апарати, работещи по GSM протокол.

Източник на ЕДН е постояннотоково захранване с $U_{\text{зах}} = 9V$.

Принципната електрическа схема на разработката е представена на фиг.6.



Фиг.6. Принципна електрическа схема

Контролерът управлява както звуковата, така и вибрационната сигнализация и предлага възможност за специфични донастройки за улеснение на незрящи.

Микроконтролерът, звуковата и вибрационната сигнализации се включват допълнително към представената схема.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представено е решение на термопредупредително средство за незрящи, което удовлетворява напълно поставените предварително цели.

Подбрано е сравнително опростено и лесно реализуемо схемно решение. Всички електронни компоненти могат да се закупят директно от специализираните магазини в страната на изгодна цена.

Програмното осигуряване на микроконтролера позволява лесно настройване на желаната критична температура в широк диапазон. Електронната платка се поставя в подходящ корпус и така полученото изделие става лесно и практично за използване от хората със зрителни проблеми.

Подобен продукт е от голяма полза за незрящите. Използвайки го, те ще бъдат предпазени от евентуален допир с опасно нагорещени обекти - включени електрически печки, котлони и други.

На бъдещ етап от развитието на разработката се предвижда, с използване на изградената вече базова схема, да се добави и сензор за ниво.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексиев, Я. Л. *Нов подход към интеграцията на хората с увреждания в България*. Институт за пазарна икономика, 2012, с. 10.
2. Simeonov, S., D. Karastoyanov, V. Germanov and N. Simeonova. *Concept of Speech Interface for Visually Impaired people*. International Scientific Conference, UNITECH, 2011, ISSN 1313-230X, p. I-381-384.
3. Simeonov, S., D. Karastoyanov and N. Simeonova. *Text and Conversation Technologies for Helping Visually Impaired People*. John Atanasoff Celebration Days, International Conference "Robotics, Automation and Mechatronics", RAM 2011, pp 13–16.
4. Бинева, В. *Развитие на индивидуалните непрофесионални инвеститори*. Академично списание „Управление и образование”, Том IX (1), ISSN 1312-6121, Бургас, 2013, с.147-153.
5. Бинева, В. *Инвестиционните балони като икономически феномен*. Академично списание „Управление и образование”, Том VIII (1), ISSN 1312-6121, Бургас, 2012, с.223-226.
6. Hall, J. *Importance Of Technology For Visually Impaired People*, August 8, 2013. <http://importanceoftechnology.net/>
7. <http://projectaspiro.com>

НАТУРНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ЗАДЪРЖАНЕТО НА АВТОМОБИЛНИЯ ПОТОК НА КРЪСТОВИЩА В БУРГАС, ЦЕНТРАЛНА ГРАДСКА ЧАСТ

Магдалена Дюлгерова, Румяна Матева, Емил Богословов, Васил Василев
E-mail: mdyulgerova@abv.bg

EXPERIMENTAL STUDY OF TRAFFIC DELAY AT THE CROSSINGS IN THE CENTRAL AREA OF BURGAS

Magdalena Dyulgerova, Romyana Mateva, Emil Bogoslovov, Vasil Vasilev

ABSTRACT

Traffic delay at intersections alters the basic characteristics of traffic flow. Vehicle transport is an integral part of modern life. The use of vehicles in cities, however, needs to be evaluated and its consequences measured. In this regard, the study of vehicle stopping in cities is an actual problem. The object of the present work is the examination of the traffic in the central part of Burgas. Statistical information was obtained, which can be used to assess the adverse effects of keeping the movement of vehicles in controlled junctions.

Key words: *city transport, traffic stopping*

ВЪВЕДЕНИЕ

Едни от най-разпространените типове градски възли са регулираните кръстовища. Организирането на ефективно и безопасно движение в границите на кръстовищата до голяма степен обуславя качеството на функциониране на цялото движение на превозните средства и пешеходците.

Спирането и преминаването на транспортните средства през кръстовищата се регулира със светофари с различен режим на пропускане. В градовете използваната им пропускателна способност се намалява с 40-45% поради често разположените пресечки на пресичащите основната артерия улици и пешеходните пътеки [2]. Това повишава пропорционално плътността, задържането, нивото на отделените газове, възможността за поява на нежелани инциденти и обратно пропорционално намалява скоростта. Оттук може да се направи изводът, че се намаляват икономическите показатели на автомобилния поток и жизненото ниво на населението в съответния регион.

Отбелязаните проблеми се проявяват много по-силно в централните градски части,

особено в градове със структурирана историческа част, както е град Бургас. Трафикът е значителен, броят на пътнопревозните средства (ППС) през летния туристически сезон нараства.

Задържането на автомобилния поток на кръстовищата води до промяна на основните характеристики на автомобилния поток. В тази връзка събирането на информация е актуален проблем.

МЕТОД НА ИЗСЛЕДВАНЕ

Натурните изследвания на автомобилния поток са най-разпространени поради своята достъпност и точност, въпреки че изискват голям ресурс от време и наблюдаващи. При тях се изследват характеристиките в даден интервал от време за конкретни условия [3, 4]. Натурните изследвания могат да се провеждат, като се наблюдава дадена точка от изследовател/група изследователи или с помощта на записващи устройства.

Предимствата на ръчното броене са възможността за обработка на информацията веднага след края на наблюдението, спестяване на средства и време. Методът е подхо-

дящ за прилагане при наличие на достатъчно подготвени изследователи, за да се постигне максимално достоверна информация. Получаването на експериментални данни с този метод може да бъде извършено с помощта на студенти от специалност „Транспортна техника и технологии“ [1].

Събирането на статистически данни се провежда на улици в добро състояние, налице е видима маркировка. Движението е двупосочно, с по две ленти. Наблюдаването на задържането на автомобилния поток пред един светофар по едно от направленията може да се проведе с достатъчна точност от група от двама изследователи. За отчитането на задържането на забраняващ движението сигнал, се преброяват само спрелите автомобили, като не се отчита намаляването на скоростта за спирането на превозното средство.

ЗОНА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

В настоящото изследване е разгледана зона от централната градска част, която обхваща две улици, граничещи с пристанището, гаровия площад и Приморския парк.



Фиг. 1. Зона на изследване *Забележка: Номерирането на обектите е обяснено в текста.

Организацията на движение на транспорта в тази зона има специфични характеристики, които се дължат на нейното разположение в историческия център на града. Зоната, от една страна, включва обекти, които са любимо място на гражданите и туристите за спорт, отдих и развлечения, но от друга страна е център на административните услуги, място за офиси на фирми и магазини.

В разглежданата централна част на града е ограничено движението на товарни превозни средства. Трафикът се състои от лекотоварни автомобили и от автобуси, предимно от масо-

вия градски транспорт.

На фиг. 1 са показани двете точки, на бул. „Демокрация“ и пл. „Царица Йоана“, между които са проведени натурните изследвания.

Анализирайки показаното на фиг. 1, може да се каже, че намаляването на скоростта и задържането на автомобилите поради регулиране със светофари и пресичане на уличното платно от пешеходци, са най-типични в участъка, който непосредствено граничи с Приморския парк и пригаровата градина. Това може да се проследи по следния маршрут:

- пешеходна пътека, бул. „Демокрация“ – ул. „Алеко Богориди“ - 1;
- нерегулирано кръстовище, бул. „Демокрация“, ул. „Цар Симеон I“ - 2;
- пешеходна пътека, бул. „Демокрация“ – ул. „Цар Симеон“ - 3;
- пешеходна пътека, бул. „Булаир“ – ул. „Славянска“ - 4;
- регулирано кръстовище, бул. „Булаир“ – ул. „К. Фотинов“ - 5;
- регулирано кръстовище, бул. „Булаир“ – ул. „Александровска“ - 6;
- регулирано кръстовище, пл. „Царица Йоанна“ – ул. „Цар Петър“ - 7.

Дължината на участъка е малка, 1100 м, но на него са разположени 7 конфликтни точки.

Изследването на задържането на автомобилния поток във всички направления на трите регулирани кръстовища, както и на нерегулираното кръстовище, е значим проблем, но той изисква голям ресурс от време и изследователи. В тази връзка на базата на сравнителни изследвания са избрани определени направления от 2 регулирани кръстовища, за които са проведени натурни изследвания – РК 1 - Регулирано кръстовище, бул. „Булаир“ – ул. „Цар Петър“; РК 2 - Регулирано кръстовище, бул. „Булаир“ – ул. „К. Фотинов“.

РЕЗУЛТАТИ ОТ НАБЛЮДЕНИЯТА

Изследванията на задържането на автомобилния поток са проведени през последната седмица на м. април 2012 г., всеки работен ден, в интервала от време 16 -18 ч. Интервалът от време е избран въз основа на дългогодишните наблюдения на движението на ППС и пешеходци в района на наблюдение. Установено е, че тогава интензивността на автомобилния поток и интензивността на движение на пешеходците достигат през де-

нонощието пикови стойности.

Спирането на регулираните кръстовища, както и задържането на ППС в изчакване на разрешаване за потегляне, са изследвани статично. На съответното кръстовище се разполагат наблюдатели, които отчитат броя на за-



Фиг. 2. Регулирано кръстовище PK1

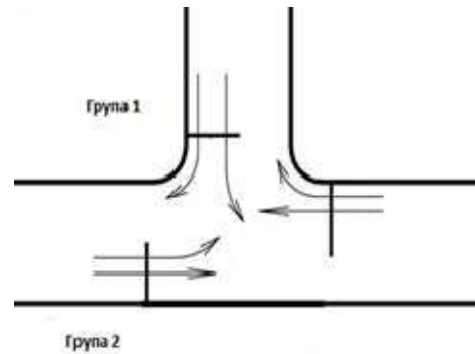


Фиг. 3. Регулирано кръстовище PK2

държаните автомобили за три момента от време за всеки интервал на задържане, както и броя на всички автомобили, които са преминали на следващия сигнал „зелен“.

Отчитането на задържането и движението на автомобилния поток е извършено, като е използван методът на входните сечения – фигура 4. На фигурата със стрелки са показани направлението на движение на превозните средства.

Данните са получени за 10 цикъла на светофарите, като са проведени две групи измервания. Цел на измерванията е да се определи колко от автомобилите спират в едно направление и на един светофар, като се оцени и разпределението на задържането в течение на времето. За целта интервалът на задържане е разделен на три равни части.



Фиг. 4. Метод на входните сечения.

В таблица 1 е показан броят на автомобилите, които са спрели на сигнал „червен“, и броят на автомобилите, които са преминали при сигнал „зелен“ на регулирано кръстовище PK1. Тъй като интерес представлява интензивността на движението по улицата пред гарата и по ул. „Булаир“, е наблюдаван светофарът на ъгъла на ул. „Иван Вазов“ и ул. „Цар Петър“. Светофарът регулира движението, което е възможно в две посоки – завиване наляво (по бул. „Иван Вазов“) или надясно (към ул. „Булаир“). В таблицата са показани обобщени данни за ППС, спрели пред светофара на ул. „Цар Петър“, които се движат по тази улица и завиват надясно, за да преминат пред сградата на гарата и се насочат към ул. „Булаир“, или наляво.

На кръстовище PK 2 се регулира възможното движение на автомобилите на право, наляво или надясно.

В таблица 2 е показан броят на автомобилите, които са спрели на сигнал „червен“, и броят на автомобилите, които са преминали при сигнал „зелен“ на регулирано кръстовище PK2. В таблицата са показани обобщени данни за ППС, спрели пред светофарите в посока от точка 6 към точка 4.

Получените данни за пет работни дни са обработени и в таблиците са приведени осреднени стойности.

Събраните статистически данни могат да се използват за качествено оценяване на задържането на автомобилния поток, като може да се направи изводът, че между 45-50% от пътните превозни средства (от тях 5-7% са автобуси), престояват на кръстовище поради сигнал „червен“. Замерванията дават основание да се каже, че ППС в тези точки средно престояват 18 – 20 секунди.

Таблица 1. Брой на задържани и преминали без задържане ППС на РК1

№ на инт.	Брой задържани ППС в края на съответния интервал			Брой пре-мин.ППС С
	1/3 инт.	2/3 инт.	1 инт.	
1	1	4	11 (1)*	15 (2)
2	1	2	3	8
3	0	2	7	11
4	0	1	5 (1)	11 (1)
5	1	3	7	11
6	2	8	15	18
7	1	2	3	7
8	2	5	9 (2)	15 (2)
9	1	3	5	7
10	1	7	14 (1)	19 (1)
Общо	10	37	79 (5)	111 (6)

*Забележка: В скоби е посочен броят на автобусите

Таблица 2. Брой на задържани и преминали без задържане ППС на РК2

№ на инт.	Брой задържани ППС в края на съответния интервал			Брой пре-мин.ППС С
	1/3 инт.	2/3 инт.	1 инт.	
1	1	3	6	18
2	0	1	7 (1)*	13 (2)
3	0	1	7	17
4	0	1	5 (1)	11 (1)
5	1	1	3	11
6	0	2	8 (1)	17 (1)
7	0	2	12	20
8	2	5	9 (1)	15 (2)
9	1	1	9	20
10	2	4	14 (1)	17 (1)
Общо	7	21	80 (5)	159 (7)

*Забележка: В скоби е посочен броят на автобусите

Продължаването на събирането на статистическа информация за други времеви интервали на денонощието, през други месеци би довело до по-добро изясняване на този значим параметър на автомобилния поток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Задържането на автомобилния поток на регулирани и нерегулирани кръстовища е актуален проблем с повишена значимост в централните части на градовете.

Проведени са натурни изследвания на задържането на автомобилния поток на две регулирани кръстовища в гр. Бургас.

Изследванията са структурирани така, че се провеждат от студенти на Университет „Проф. Асен Златаров“, специалност „Транспортна техника и технологии“.

Получени са статистически данни, които могат да бъдат използвани за оценяване на нежелателните последици от задържането на движението на ППС на регулирани кръстовища, както и за моделиране на автомобилния поток.

Установено е, че между 45 – 50% от ППС са задържани на забранителен светлинен сигнал на светофара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюлгерова, М., Е. Богословов, Р. Матева, В. Василев. Годишник на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Бургас, 2012, т. XLI (1), с.123.
2. Живоглядов, В.Г. *Теория движения транспортных и пешеходных потоков*. Ростов н/Д: Изд-во журн. „Изв. вузов. Сев.- Кавк. регион“, 2005, 1082 с.
3. Пугачев, И. Н. *Организация движения автомобильного транспорта в городах*. Хабаровск, Изд-во Тихоокеанского гос. ун-та, 2005, 196 с.
4. Heydecker В. G., J. D. Addison, Transportation research circular E-C149, June 2011, p.109-121.

ЕЛЕКТРОНЕН ЧАСОВНИК, ЗАХРАНВАЩ СЕ ОТ ВЪЗОБНОВЯЕМ ЕНЕРГИЕН ИЗТОЧНИК И СВЕРЯВАЩ СЕ ОТ RDS НА РАДИОТО

Йордан Георгиев, Лилия Анастиева

AN ELECTRONIC CLOCK POWERED BY A RENEWABLE ENERGY SOURCE AND TIME ADJUSTED BY RDS

Jordan Georgiev, Liliya Anastieva
E-mail: jordankgeorgiew@mail.bg

ABSTRACT

The idea of a clock synchronized with the National Metrology Center is not new, as it marks a peak in the use of DAB receivers. All areas of use of the development experience a shortage of energy and the need for precise time and temperature.

Key words: radio, clock, FM, photovoltaic, microcontroller, power

ВЪВЕДЕНИЕ

Преди 20 години фотоволтаичната технология е била твърде скъпа в сравнение с други електроенергийни производствени мощности, но днес в някои случаи тя дори може да се конкурира с традиционните енергоизточници. Основната технология, която заема около 90% от пазара, е кристален силикон (crystalline silicon) – монокристален (monocrystalline) или поликристален (polycrystalline) [1, 2]. Известни са също и технологии като Гретцел клетки (Graetzel cells) или багрилни клетки (dye-sensitized cells). Те се произвеждат много по-лесно - необходимо е само парче стъкло, което се боядисва със специален материал.

Друга концепция са тандемните клетки (tandem cells) - чрез комбинация на различни материали може да се приема по-широка част от соларния спектър и да се постигне по-висока ефективност - около 30%. Има също устройства, в които се използва концентрирането на светлината с много голяма ефективност. То е с малък размер и е доста скъпо. Използва се с голям кондензор – параболично огледало или лещи, които концентрират светлината върху устройството. Подобни устройства могат да достигнат повече от 40% ефективност. С помощта на слънчевата енергия, използвайки различни технологии, ние

можем да си осигурим топлина и производство на електроенергия. Така ние ще използваме възможностите, които предоставя българският климат. Можем да изберем конкретните варианти за използване на слънчевата енергия, които най-добре отговарят на нашите потребности. За целта сме се спрели на хибридна система, която захранва електронен часовник.

ОПИСАНИЕ НА ИДЕЯТА

Конструираното устройство е базирано на използването на микроконтролер от серията PIC16FXXX на Microchip, управляващ УКВ радиоприемник чрез система за ФАДЧ (чип LM7001)[3].

УКВ радиоприемникът е съставен от УКВ блок KCF201V-A и МЧУ+ЧД (интегралната схема TDA1040).

Комплексният сигнал се подава на входа на RDS – декодера, изграден с TDA7330, информацията от която се чете от микроконтролера и точният час се индицира на екрана на устройството. Към едночиповия микрокомпютър чрез I²C е свързан интегрален термометър TCN75, което позволява всяка минута да се индицира и температурата на околната среда. За изобразяване на показанията се използват седемсегментни светодиодни ин-

дикатори, управлявани серийно-статично (4бр. CD4094) или динамично.

Таблица 1. Матрица на информационната дума

	M15	M14	M13	M12	M11	M10	M9	M8	M7	M6	M5	M4	M3	M2	M1	M0
C9	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0
C8	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1
C7	0	1	1	0	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	0	1
C6	1	1	0	0	1	1	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0
C5	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1	0	1	0	0	1	1
C4	1	0	0	0	1	1	1	1	0	1	0	1	0	1	1	1
C3	0	0	1	1	1	0	1	1	1	0	0	1	0	1	0	1
C2	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	1	0	0
C1	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	1	0
C0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	1

Захранващият блок може да бъде свързан с конвенционален или с енерговъзобновяем източник. Използват се три броя стабилизатора за фиксирани напрежения (7812, 7809, 7805).

Тук особеност е синхронизацията на RDS информационните пакети. При RDS няма специални синхронизиращи условия на сигнала - поредицата е еднотипна, с честота 1187.5Hz. Приемат се по 104 бита в страница, като началото на всяка може да бъде открито чрез релацията между информационна (16 бита) и контролна дума (10 бита) на първия 26-битов пакет [4, 5]. Алгоритъмът е:

1. Информационната дума *m15-m0* се замества в матрицата - таблица 1.

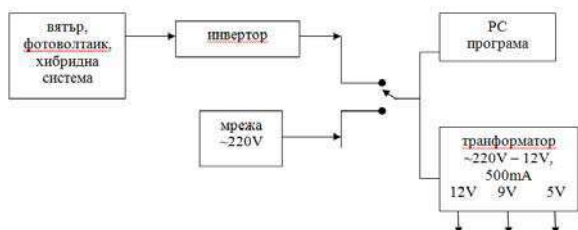
2. Там, където *m* е „1”, колоната се сумира по модул 2, по битово със C9-C0. Където *m* е „0”, не се прави нищо.

3. Полученото двоично число C9-C0 се сумира по модул две с офсетната дума A=0011111100.

4. Търси се съвпадение (отново сума по модул 2, XOR) между полученото по-горе и получената по канала контролна дума. При съвпадение синхронизацията е успешна.

Часът се намира на страница 4A и не е кодиран допълнително. Предава се SET и офсет от ± 12 часа. Тази страница се излъчва веднъж на минута и съдържа и юлиански календар. Устройството е изградено от следните три функционални блока:

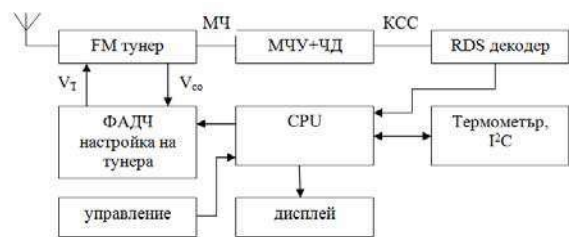
1. Блок захранване (фиг.2).



Фиг. 2. Блокова схема на захранване на устройството

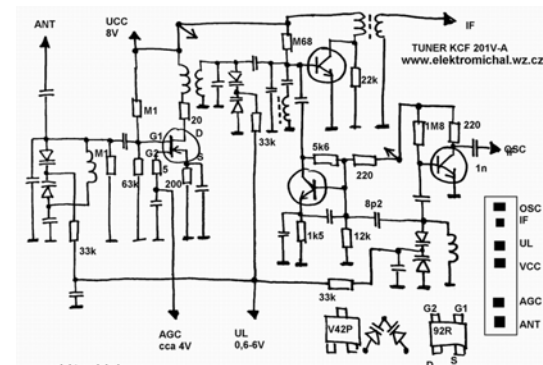
За захранване на цялостното устройство се използва или мрежовото 220V, или хибридно захранване – вятър - слънце. Налични са ветрогенератор и фотоволтаик, които чрез контролер зареждат акумулатор.

2. Блок часовник – термометър.



Фиг. 3. Блокова схема на часовник-термометър

3. Блок УКВ.



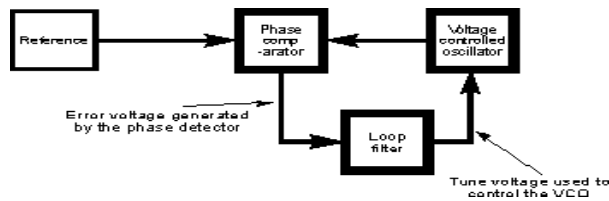
Фиг. 4. Електрическа схема на УКВ

Антенният сигнал постъпва на входа на високочестотния усилвател - МОП тетрода, през ВЧ филтър, изграден с варикапи и индуктивност. Подобен филтър е и товар на МОП транзистора. На втория гейт на тетрода се подава сигнал от системата за АРУ, като в случая тя не е използвана – $U_{ARU}=4V=const$.

Този УКВ блок е предвиден за електронна настройка чрез система за ФАДЧ, затова и

сигнал от хетеродина се усилва от биполярен транзистор по схема ОЕ (изход "osc").

Три двойки варикапи служат за настройката с напрежение на УКВ блока. За настройка се използва системата за ФАДЧ (PLL), структурата на която е дадена на фиг.5:



Фиг. 5. Блок за настройка на системата за PLL

ИЗВОДИ

1. Използваният висококачествен тунер с нискошумящ МОП тетрод на входа, в комбинация с честотния детектор с добра линейност и ФАДЧ системата за настройка, осигуряват стабилна и безупречна работа на RDS демодулатора.

2. Оригиналният и елементарен метод за софтуерна синхронизация и четене на информацията от RDS поредицата са предпоставка за създаването на RDS декодери с пълни функции.

3. Термометър - чиповете на Microchip са с μC интерфейс, висока точност (0.5°C за обхвата $0-100^\circ\text{C}$), което обуславя и универсалното им приложение.

4. Идеята за създаването на часовник, синхронизиран с националния метрологичен център, не е нова, като връх в нея бележи използването на DAB приемник. Понастоящем те все още са с ограничена употреба, като се разчита и за в бъдеще на FM 88,5-108 MHz и RDS.

5. Сфери на употреба на разработката има навсякъде, където има недостиг на енергия и нужда от точно време и температура.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кенаров, Н. „PIC микроконтролери”. - Млад конструктор, част 1 и 2, Варна, 2006.
2. Microchip PIC16F87XA Data Sheet 28/40/44 – Pin Enhanced Flash.
3. National radio systems committee, NRSC-4 (1998).
4. S. Simeonov, *Mobile autonomous explore*, Burgas 07, ISSN 1311-221-X
5. Симеонов, С. *Базова конструкция на мобилен робот* - Съвременни технологии 07, ISBN 954-90611-9-1

ПРОГРАМНА РЕАЛИЗАЦИЯ НА КОМПЮТЪРНА ЛАБОРАТОРИЯ НА БАЗАТА НА MATLAB-GUIDE

Лилия Анастиева, Юлиан Петров, Йордан Георгиев, Ивайло Беловски, Станчо Едрев

PROGRAM REALIZATION OF A COMPUTER LABORATORY BASED ON MATLAB-GUIDE

Liliya Anestieva, Yulian Petrov, Jordan Georgiev, Ivailo Belovski, Stancho Edrev
 E-mail: anestieva@mail.bg

ABSTRACT

The present work proposes a version of a computer laboratory for the needs of the "Analog devices" course. It is a new approach to learning and training. The implemented software is based on the GUIDE graphical user interface in the Matlab mathematical package.

Key words: Matlab, GUIDE, program, laboratory, transistor, simulation, algorithm

ВЪВЕДЕНИЕ

Системата MATLAB е една уникална сплав между универсални програми, алгоритмически средства и широка гама от специализирани приложения. Входният език, както и средата за програмиране, са много близки до съвременните системи за визуално програмиране на основата на езици, като Basic, C++, Java, Object Pascal.

Програмирането в математическия пакет е по-опростено и по-достъпно дори за хора, които практически не са се занимавали с програмиране. Работата в тази среда е достатъчно проста, тя съдържа елементи за управление (бутони, разкриващи списъци и т.н.), които се подреждат с помощта на мишка, а след това се програмират събития, които ще възникнат при обръщане на ползвателя към даден елемент на управление. Приложението може да се състои както от един прозорец, така и от няколко прозорца. Описанието на графичните прозорци, както и тяхното използване, могат да се намерят в [1, 2].

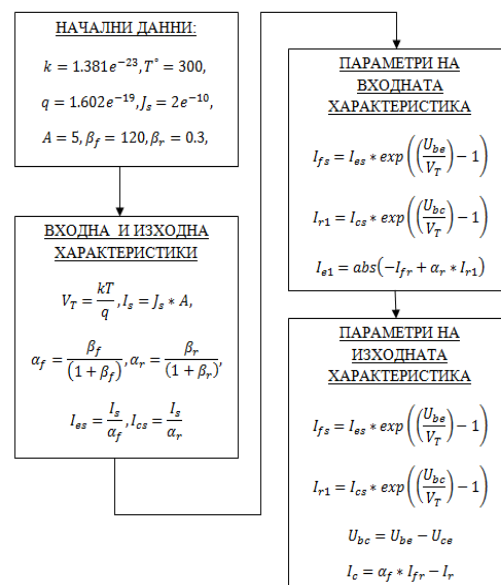
Създаването на добре структурирани и визуално атрактивни приложения за изследователски цели е възможно с графичния интерфейс GUIDE.

Използвайки този редактор, е представена програмна реализация на компютърна лаборатория за нуждите на дисциплината „Аналого-

ва схемотехника“. Тя е построена на базата на следния алгоритъм.

АЛГОРИТЪМ

Алгоритъмът се предлага като последователност от 4 блока (фиг.1). Имайки предвид същността на усилвателните качества на транзистора и статичните му характеристики, то основните съотношения, които се използват, съвпадат с направените в [3]



Фиг. 1. Алгоритъм на моделирането

ПРОГРАМНА РЕАЛИЗАЦИЯ

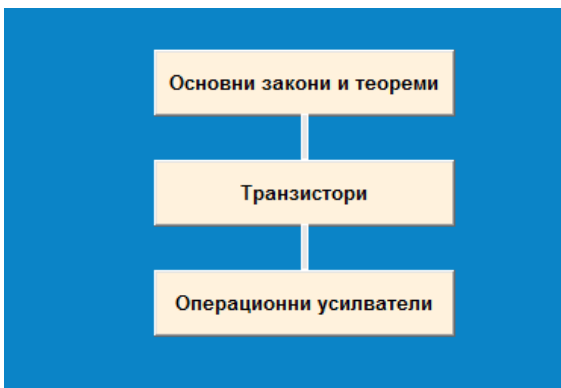
Разработена е система – лаборатория [4, 5] по дисциплината „Аналогова схемотехника“ в графичния прозорец на Matlab. Достъпът до тази програма е възможен, независимо дали обучаваният има инсталиран математическия пакет Matlab на своя компютър. Лабораторията е направена като изпълним *.exe файл, който след стартиране се само инсталира. След инсталирането на приложението на екран се визуализира прозорец за достъп.



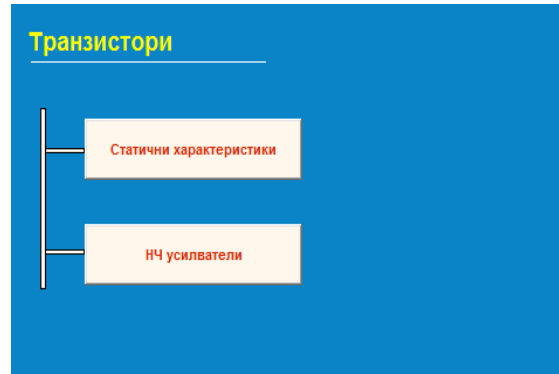
Фиг. 2. Вход в системата на компютърната лаборатория

След влизането в системата, обучаемият има възможност да избере между три варианта на достъп до съответната лаборатория:

1. Основни закони и теореми – дава необходимите теоретични познания, нужни за провеждането на изследванията.
2. Транзистори – позволява достъпа до лабораторни упражнения с усилвателен елемент транзистор.
3. Операционен усилвател – позволява достъп до системата с усилвателен елемент операционен усилвател.



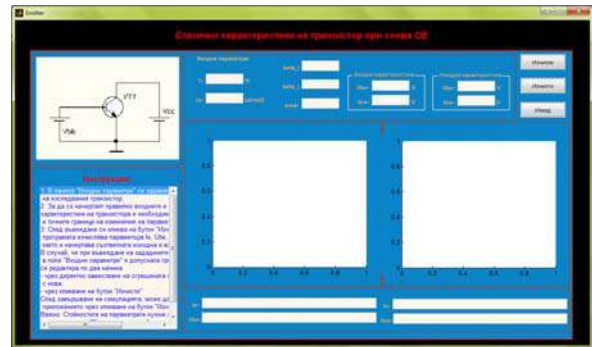
Фиг. 3. Избор на упражнение



Фиг. 4. Избор на упражнения в раздел „Транзистори“

След като студентът направи своя избор, той има достъп до компютърната лаборатория, която му позволява да проведе коректно лабораторното упражнение. Всеки обучаващ получава индивидуално задание за изследване. Той трябва да намери всички каталожни данни на транзистора.

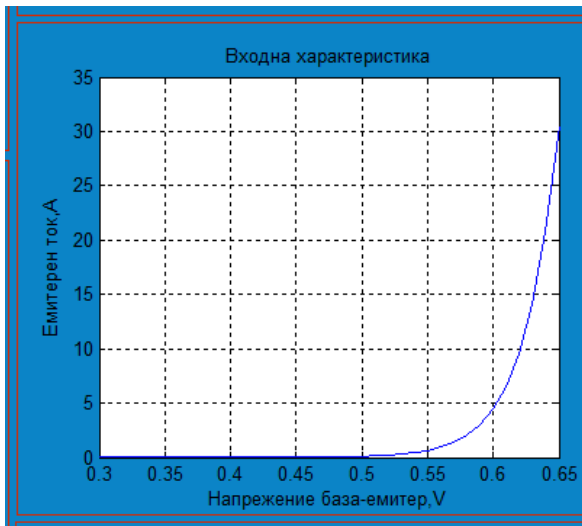
Важно е да се отбележи, че за да се проведе нормално изследване, е необходимо в каталожните данни на съответния елемент да фигурират и параметрите за симулационно изследване на усилвателен елемент в програмния продукт Pspice.



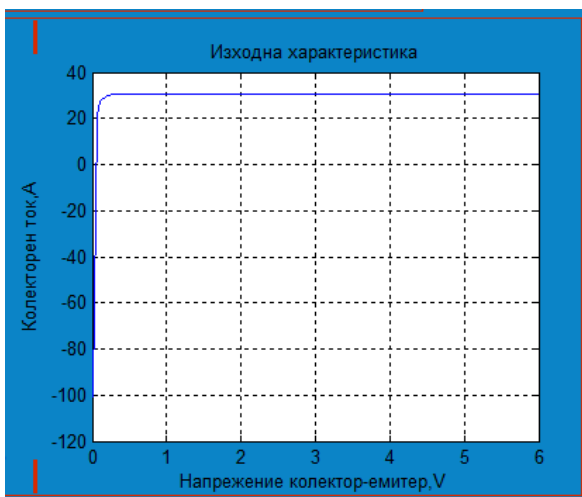
Фиг. 5. Прозорец на компютърната лаборатория за изследване на статични характеристики

При правилно въвеждане на необходимите параметри и стартиране на програмата чрез бутона „Изчисли“, на екран се визуализират съответно входната и изходната характеристики на транзистора, както и стойностите на изменение на входните и изходните параметри [3].

Курсистът може да види резултатите от изследването веднага и да ги попълни в протокол.



Фиг. 6. Компютърна симулация на входна характеристика на транзистор



Фиг. 7. Компютърна симулация на изходна характеристика на транзистор

Излизането от компютърната лаборатория може да стане във всеки етап на отваряне на прозорците.

ИЗВОДИ

Предлаганият подход за моделиране позволява:

1. Да се предложи нов и различен начин за получаване на знания.
2. Да стане един от най-ефективните начини за преподаване поради редица от предимства като независимост на работното място и времето за обучение, пестене на време и средства.
3. Програмирането в математическия пакет е по-опростено и по-достъпно дори за хора, които практически не са се занимавали с програмиране;
4. Да се изследват характеристиките на повече транзистори от различни серии и фирми.
5. Да се определи точно работната точка на избрания транзистор

ЛИТЕРАТУРА

1. Кетков, Ю., А. Кетков, М. Шульц. *Matlab7. Программиране, численые методы*, Санкт – Петербург, 2005.
2. Бадриев, И., В. Бандеров, О. Задворнов. *Разработка графического пользовательского интерфейса в среде Matlab*, Казан, 2010.
3. Attia, J., *Electronics and Circuit Analysis using MATLAB*, CRC Press LLC, 1999.
4. Simeonova, N., S. Simeonov, A. Пиев. „Concepts for Creating Operating Systems with Special Purpose”, UNITECH’12, Gabrovo, 16-17 November 2012, pp 377-381, ISSN 1313-230X.
5. Симеонов, С. *Концепции за изграждане на комуникационни мостове за виртуални паралелни машини УНИТЕХ 02*. Габрово, ISSN 1313-230X.

АВТОМАТИЗИРАН ИЗБОР НА ЛАГЕР ПО КАТАЛОГ ЧРЕЗ ПРОГРАМАТА MATLAB-GUIDE

Станчо Едрев, Юлиан Петров, Емил Богословов

AUTOMATED SELECTION OF BEARINGS FROM A CATALOGUE USING MATLAB-GUIDE

Stancho Edrev, Yulian Petrov, Emil Bogoslovov
E-mail: stanchoedrev@abv.bg

ABSTRACT

With the advent of computers in today's society the issue of modernizing teaching methods is gaining prominence. The opportunities offered by computer programs improve the quality and reduce the time for construction and design of devices in the field of engineering.

Key words: rolling bearings, Matlab, algorithm, mathematical model

ВЪВЕДЕНИЕ

С навлизането на компютрите в съвременното общество все по – широко стои въпросът за модернизирание на методите на преподаване. Възможностите, които предлага една компютърна програма, подобряват качеството и времето на конструиране и проектиране на едно изделие в областта на машиностроенето. От литературата е известно, че проектирането има за цел да създаде нови материални обекти и да подобри някои елементи в старите конструкции [1, 6]. Облекчаването на така трудоемкия и цикличния процес на изчисляване на отделни детайли от машинното проектиране е приоритет, особено в забързаното и динамично общество. Ето защо тук е предложен метод за компютърно изчисление на детайл – лагер с математическия пакет MATLAB.

В статията се разглежда начинът на изчисление на детайла от курсовото проектиране по дисциплината „Машинни елементи“ с помощта на графичния интерфейс GUIDE към програмата MATLAB. GUIDE е обектно ориентирана среда за програмиране на приложения. Това е приложение с графичен потребителски интерфейс, която позволява да се създаде програма чрез използване на отделни функционални блокове. На всеки блок може да се зададе команда за

изпълнение. Големите възможности на това приложение позволяват на хора, практически невладеещи обектно-ориентираното програмиране, да създадат добри приложения, подходящи за тяхната работа [2, 3, 4, 5]. След създаване на приложението то може да се стартира.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Работата по избора на типоразмера на един търкалящ лагер може значително да се ускори, ако се използват възможностите на съвременната компютърна техника.

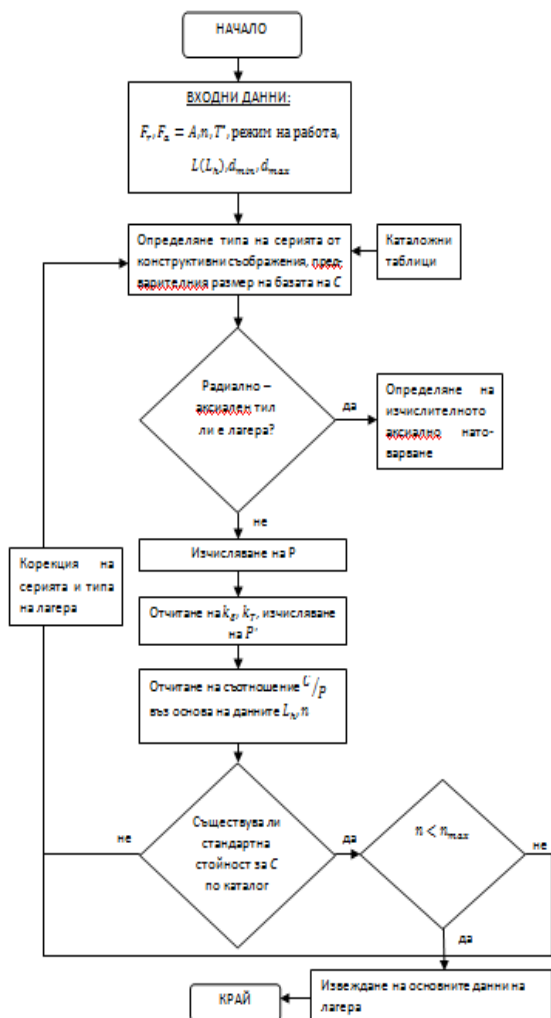
Изпълнението на метода за изчисление на търкалящия се лагер е свързано и с работата върху каталожни данни, т.е. без познаването на типа и вида на лагера, както и характера на натоварването му не може да се пристъпи към въвеждане на данни в готовата програма.



Фиг. 1. Разрез на търкалящ се лагер

Както се вижда, независимо, че използваме съвременни методи за изчисляване, ползването на каталог и стандарти си остава, то не може да бъде компютризирано и програмата не може да вземе решение сама.

Блок-схемата на алгоритъма на програмата е дадена на фиг. 2.



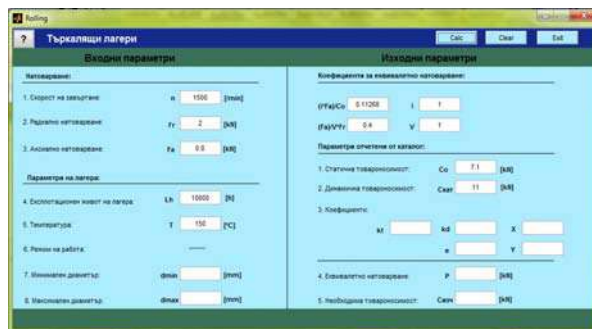
Фиг. 2. Алгоритъм на моделирането

Съгласно предложението алгоритъмът е решена задача за избор на търкалящ се лагер при следните данни:

$$F_1 = 2\text{ kN}, F_2 = 0.8\text{ kN}, n = 1500, L_h = 10000, T = 150^\circ\text{C}, d = 25\text{ mm}$$

След като студентът получи тези данни, той трябва да избере от каталог статичната товарносимост (C_0), динамичната товарносимост ($C_{кат}$), обиколката на вътрешната гривна (V) и броя редове (i). Отчитайки ги от таблиците на справочната литература, той ги въвежда в програмата и кликва върху бутона "CALC".

На екран се изобразяват коефициентите за еквивалентно натоварване, които са ни необходими за определяне на допълнителните коефициенти за избор на търкалящ се лагер.



Фиг. 3. Екран за въвеждане на входните данни по задание

От каталог се отчитат коефициентите X , Y , k_f , k_d , e , които се записват в предназначения полет на програмата. Отново се кликва върху бутон „CALC“ и на екрана се визуализират крайните резултати, определящи дали условието на задачата е изпълнено.



Фиг. 4. Екран за въвеждане на входните данни по задание

Сравнявайки динамичната товарносимост с необходимата товарносимост, се определя дали изборът на лагер е бил подходящ. В случай, че този избор не е бил правилен, се заменя с нов избор на лагер и стъпките до тук се повтарят, докато условието се изпълни.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Разработен е математически модел за изчисляване на търкалящи лагери на базата на математическия пакет MATLAB/GUIDE. Моделът позволява да се изчислят необходимите параметри за избор на типа и вида на лагера. В процеса на изчисление може да се направи проверка дали избраните параметри

от каталожните данни отговарят на изискванията по задание. Ако това не е изпълнено, изборът се прави отново и процесът на изчисляване се повтаря. Лабораторията може да послужи като база, която позволява с голямо бързодействие и ефективност да се решат практически задачи с различна степен на сложност.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лефтеров, Л., Цв. Атанасов, А. Балтаджиев. *Машинни елементи. Учебно пособие за курсови работи и курсови проекти*, Варна, 1993.
2. Анестиева, Л., Й. Георгиев и др. *Програмна реализация на компютърна лаборатория на базата на Matlab-GUIDE*, Бургас, 2013.
3. Станева, Л., Б. Беджев, *Компютърна лабо-*

ратория за синтез на сложни дискретно честотни сигнали, Шумен, 2012.

4. Simeonov, S., P. Kodjabashev, S. Yanchovin, *Development of global systems - an overview*, Swedish_Bulgarien Government IT-Security Conference, 1999, ISSN 1311-3194, p. 315-323.
5. Simeonov, S., K. Seymenlijski, S. Letskovska, *The Structure of Ferromagnetic Matherials – Metalographical Study*, Trans Black Sea Region on Applied Magnetism, 27-29 June, Xanti Greece.
6. Христов, Д., и колектив. *Пресмятане и конструиране на машинни елементи*", Техника, София, 1980.

ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ИЗПОЛЗВАНЕТО НА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНИ ИЗТОЧНИЦИ НА СВЕТЛИНА ЗА БИТОВО ОСВЕТЛЕНИЕ

Благой Мечков, Вера Мечкова, Васил Василев, Ирина Кънчева

POSSIBILITIES FOR USING ENERGY EFFICIENT LIGHT SOURCES FOR HOME LIGHTING

Blagoi Mechkov, Vera Mechkova, Vasil Vasilev, Irina Kancheva
E-mail: bmechkov@abv.bg

ABSTRACT

The paper summarizes the results of the measurement of some technical parameters of energy efficient light sources intended to replace the incandescent lamp and their compliance with European requirements. An assessment of the economic efficiency of the replacement has been done. A survey of the lighting in elevators has been conducted and the enquiry data on light sources used in residential buildings in Burgas are given.

Key words: lighting, incandescent, halogen, compact fluorescent and LED lamps, energy-saving lamps, energy-efficient

ВЪВЕДЕНИЕ

Настоящата статия има за цел да обобщи резултатите от проведените проучвания и измерването на някои технически параметри на енергоефективни източници на светлина (ЕЕИС), предназначени за замяна на лампите с нажежаема спирала (ЛНС) и тяхното съответствие с изискванията на Европейските директиви. Направена е оценка за икономическата ефективност от замяната на ЛНС с ЕЕИС. Проведено е обследване на осветлението в асансьори и са представени данни от анкетата за използваните светлинни източници в жилища на гр. Бургас.

Енергията за електрическото осветление възлиза на около 8,9% от глобалния разход на електроенергия и предизвиква около 8% от световните емисии на въглероден двуокис. Общата консумация на електроенергия за битово осветление в страните от Европейския съюз (ЕС) е около 86 TWh и се предвижда да нарасне до 102 TWh в периода до 2020 г. От тази гледна точка, подобряването на енергийната ефективност на осветлението е важен компонент от цялостната стратегия на ЕС за понижаване нивата на вредните емисии. Светлинният добив на осветителните уредби варира от 10 lm/W в битовия сектор до около 80 lm/W в индустриалния. От технологична

гледна точка, този нисък показател за бита се дължи в най-голяма степен на широкото използване на ЛНС, които се характеризират с много ниска енергийна ефективност. По тази причина замяната им с ЕЕИС се счита за начин за повишаване на енергийната ефективност на осветлението в битовия сектор. През последните години все по-често намират приложение халогенните лампи с нажежаема спирала (ХЛНС) (фиг.1.), които имат светлинен добив от 14 до 20 lm/W, и енергоспестяващите луминесцентни лампи (ЕСЛЛ) (фиг.2.) със светлинен добив 40 – 60 lm/W.



Фиг. 1. Видове халогенни лампи с нажежаема спирала (ХЛНС), използвани за битово осветление

Навлизането на светодиодите в осветителната техника и големият асортимент от светодиодни лампи (СДЛ)(фиг.3.) променни традиционните представи за характеристики на светлинни източници и разкрива нови, много широки възможности както

за икономия на електрическа енергия, така и за нови дизайнерски решения.



Фиг. 2. Видове енергоспестяващи луминесцентни лампи (ЕСЛЛ), използвани за битово осветление



Фиг. 3. Видове светодиодни лампи (СДЛ), използвани за битово осветление

ЕВРОПЕЙСКИ ИЗИСКВАНИЯ

В страните от ЕС се провежда последователна политика за използването на ЕЕИС и осветителни тела. Около 16 % от консумираната електрическа енергия в битовия сектор се изразходва за осветление и съществува възможност за намаляване на тези разходи. С Директива 2005/32/ЕС [1] е приет Регламент на ЕС, който определи сроковете за прекратяване на производството, доставката и търговията на ЛНС с мощност 100, 75, 60, 40 и 25 W. Ето защо в специализираните магазини за осветителна техника вече трудно могат да се намерят ЛНС с мощност, по-голяма от 15 W.

Последният Регламент (ЕС) № 874/2012 г. [2] допълва Директива 2010/30/ЕС [3] на Европейския парламент и Съвета по отношение на етиктирането на електрическите лампи и осветители. Той отразява динамиката на производственото развитие, снабдяването и ускореното преминаване към използване на ефективни източници на светлина и осветители.

Новият регламент предвижда 7 класа за енергийната ефективност на лампите от А++ до Е (таблица 1). Тези класове се определят от индекса за енергийната ефективност (ЕЕИ):

$$EEI = \frac{P_{cor}}{P_{ref}}, \quad (1),$$

където P_{cor} е номиналната мощност на лампата при номинално захранващо напрежение; P_{ref} – изчислителната мощност на лампата, която се определя от полезния светлинен поток на лампата (Φ_{use}) по формулата:

- за лампи с $\Phi_{use} < 1300 \text{ lm}$:

$$P_{ref} = 0.88 \times \sqrt{\Phi_{use}} + 0.049 \times \Phi_{use}; \quad (2);$$

- за лампи с $\Phi_{use} \geq 1300 \text{ lm}$:

$$P_{ref} = 0.07341 \times \Phi_{use}. \quad (3).$$

За битово осветление обикновено се използват лампи със светлинен поток до 1300 lm.

Таблица 1. Класове за енергийна ефективност на лампи

Клас на енергийна ефективност	Индекс на енергийна ефективност (ЕЕИ) за ненаосочени лампи	Индекс на енергийна ефективност (ЕЕИ) за насочени лампи
A++	$EEI \leq 0.11$	$EEI \leq 0.15$
A+	$0.11 < EEI \leq 0.20$	$0.15 < EEI \leq 0.20$
A	$0.20 < EEI \leq 0.24$	$0.20 < EEI \leq 0.50$
B	$0.24 < EEI \leq 0.60$	$0.50 < EEI \leq 0.95$
C	$0.60 < EEI \leq 0.80$	$0.95 < EEI \leq 1.20$
D	$0.80 < EEI \leq 0.95$	$1.20 < EEI \leq 1.75$
E	$EEI > 0.95$	$EEI > 1.75$

ЕКСПЕРИМЕНТ И АНАЛИЗ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

За сравнителни изследвания бяха избрани три вида ИС, предназначени за замяна на ЛНС. Първата група – ХЛНС с прозрачна външна колба и мощност 42, 53 и 70 W. Втората група – ЕСЛЛ от две фирми и с различна мощност. Третата група – СДЛ 10 и 12 W. Всички лампи са с цокъл Е27, с цветна температура 2700 К. ЕСЛЛ на първата фирма са означени: 15W2U/1 и 18W2U/1, а на втората - 20W3U/2 и 23W3U/2. ЕСЛЛ на първата фирма са закупени на цена 1 лв. за лампа, а на втората – 4 лв. за лампа.

Основната цел на проверката беше да се установи съответствието между основните технически характеристики (светлинен поток и мощност), посочени на опаковката на лампите, и действителните им стойности. Захранването на лампите се извършва от стабилизирани източници с напрежение 230 V/АС. Светлинният поток на лампите беше измерван с кълбов фотометър с диаметър 1 m, след стабилизиране на светлинния поток. Измерването на електрическите параметри се из-

върши с цифров измервателен уред ENERGY-LOGGER 4000.

Техническите параметри на различните видове лампи, посочени на опаковката, са представени в таблица 2, а резултатите от измерването - в таблица 3.

Таблица 2. Технически характеристики на изследваните лампи

№	Вид на лампите	Ф, [lm]	P, [W]	I, [mA]	КЕЕ	Прод. на светене, [h]	Съдържание на Hg, [mg]
ХЛНС с външна колба							
1	42W	630	42	-	C	1000	0
2	53W	840	53	-	C	1000	0
3	70W	1200	70	-	C	1000	0
ЕСЛЛ							
1	15W2U/1	850	18	119	A	6 000	не е посочено
2	18W2U/1	1100	15	142	A	6 000	не е посочено
3	20W3U/2	1160	20	140	A	10 000	2
4	23W3U/2	1375	23	160	A	10 000	2
СДЛ							
1	10W	810	10	-	A	50 000	0
2	12W	1055	12	-	A	30 000	0

Резултатите от измерването на фактора на мощността $\cos(\varphi)$ за ЕСЛЛ показва, че за всички лампи от този вид $\cos(\varphi)$ се намира в границите от 0,55 до 0,61, а за СДЛ той е около 0,75.

За 40 s. от момента на включване светлинният поток на ЕСЛЛ достига до 60 % от номиналната стойност, което отговаря на посочената стойност на опаковката. Времето за установяване на номиналния светлинен поток за всички ЕСЛЛ беше в интервала от 1,5 до 2 min.

Анализът на получените резултати от измерването на светлинния поток и мощността на лампите показва, че:

1. Параметрите на ЕСЛЛ на втората фирма (20W3U/2 и 23W3U/2) отговарят на данните, посочени на опаковката. Светлинният добив на тези лампи е съответно 57,4 и 63,8 lm/W.

2. Съществува пълно несъответствие между измерените стойности на светлинния поток и мощността и тези, посочени на опаковката за ЕСЛЛ на първата фирма (15W2U/1 и 18W2U/1). Нещо повече, оказа се, че лампата (15W2U/1) с посочена мощност 15 W и светлинен поток 850 lm има по-високи стойности на тези характеристики в сравнение с лампата с по-голяма мощност 18W (18W2U/1). Тези лампи не отговарят на изис-

кванията, заложи в законодателствата на ЕС и Р България.

3. Измерените параметри на СДЛ 10W и 12W напълно съответстват на стойностите, посочени на опаковката. Светлинният добив на тези лампи е съответно 88,7 и 90,7 lm/W.

4. Производството и доставката в търговската мрежа на ЕЕИС с параметри, неотговарящи на опаковката, силно компрометират тези лампи. Контролните органи трябва своевременно да предприемат мерки за недопускането на вноса и продажбата на такива лампи.

Таблица 3. Резултати от проведените измервания

№	Вид на лампите	Ф, [lm]	P, [W]	И, [lm/W]	S, [VA]	$\cos(\varphi)$	I, [mA]
ХЛНС с външна колба							
1	42W	576	42.5	13.6	42.5	1	185
2	53W	802	55.4	14.5	55.4	1	241
3	70W	1120	71.8	15.6	71.8	1	312
ЕСЛЛ							
1	15W2U/1	324	7.5	43.2	12.3	0.61	50
2	18W2U/1	261	7.2	36.2	12	0.60	60
3	20W3U/2	1090	19	57.4	33.3	0.57	140
4	23W3U/2	1430	22.4	63.8	39.5	0.56	170
СДЛ							
1	10W	825	9.3	88.7	12.6	0.74	50
2	12W	1070	11.8	90.7	15.6	0.75	60

ОЦЕНКА НА ИКОНОМИЧЕСКАТА ЕФЕКТИВНОСТ

Оценката на икономическата ефективност от замената на ЛНС с изследваните лампи, които са близки по спектрален състав на излъчването и големината на светлинния поток, са направени за 1 светлинна точка, работеща годишно 4000 ч. Взети са под внимание цената на лампите и цената на ел. енергия за бита 0,18 лв. за kWh. Резултатите от оценката са представени в таблица 4.

При изчисленията е прието, че замената на лампите се извършва в съществуващите осветители. Не са взети под внимание разходите, свързани с утилизацията на лампите, а така също разходите за смяната на лампите и почистването на осветителите.

Консумираната електрическа енергия от СДЛ е с 336 kWh по-малко от тази на ЛНС, с 208 kWh по-малко от тази на ХЛНС и само с 32 kWh по-малко от консумираната енергия от ЕСЛЛ.

Вземайки под внимание динамиката на цената на електрическата енергия в България

(през последните 5 години тя е поскъпнала с около 25 % [4]) и тенденцията за намаляване на цената на СДЛ, както подобряването на техническите им параметри и разнообразието

на тяхната номенклатурата, то може да се предполага, че в обозримо бъдеще тези лампи ще изместят не само ХЛНС, но и ЕСЛЛ.

Таблица 4. Резултати от оценката на икономическата ефективност

Вид на лампите	Цена на 1 лампа, лв.	P, [W]	Ф, [lm]	Прод. на светене, [h]	Цена на 1 лампа за 4000 h, лв.	Консум. електр. енергия [kWh]	Сума за електр. енергия [лв.]	Общо разходи [лв.]
СДЛ-12 W	33.37	11.8	1100	30000	2.22	47.20	8.50	10.72
ЕСЛЛ 20W/2	4.00	19.8	1090	10000	0.80	79.20	14.26	15.06
ХЛНС-70 W	3.50	71.8	1120	1000	7.00	287.20	51.70	58.70
ЛНС-100 W	0.60	95.9	1120	1000	1.20	383.60	69.05	70.25

Големината на очакваната икономия на ел. енергия в битовия сектор на гр. Бургас ще състави $304,4 \times 136465 / 1000 = 41540$ MWh (ако в 50% от тях бъде сменена една ЛНС 100 W с една ЕСЛЛ 20 W; общият брой на жилищата е 272 930 [5]). Това съответства на около 58% от електрическата мощност на ТЕЦ Бургас, която работи на когенерационен принцип и има инсталирана 18 MW електрическа и 19 MW топлинна мощност. Необходимите капиталовложения за въвеждането в експлоатация на подобна централа са около 450 \$/kW, а за съвременна АЕЦ – 2143 \$/kW.

Икономията на електрическа енергия за осветление води и до допълнителни ефекти, които често не се вземат под внимание. Към тях се отнасят: снижаването на загубите при пренос и трансформация на електрическата енергия; намаляването на върховото натоварване на системата; намаляването на замърсяването на околната среда с живак и тежки метали.

Екологическият ефект от намаляването на емисиите на CO₂ в атмосферата за посочения пример възлиза на 17447 t (при използване на средноевропейската стойност от 0,42 kg CO₂ /kWh ($41540 \times 1000 \times 0,42 / 1000$)).

Беше обследвано осветлението в 70 асансьора, намиращи се в жилищни сгради. Само в 3 от тях бяха монтирани ЕСЛЛ (4,3 %), в 4 – луминесцентни лампи (5,7 %), в един – ХЛНС (1,4 %), всички останали асансьори бяха с ЛНС (88,6 %). Стълбищата и асансьорите на жилищните сгради са осветени основно с ЛНС. В някои асансьори, за да се предотврати бързото изгаряне на лампите, се използва последователно свързване на две лампи от 25, 40, 60 или 75 W. Средната инсталирана мощност на лампите в обследваните асансьори

възлиза на 52 W. Осветлението в асансьорите се използва 8760 h в годината. По данни на Българската асансьорна асоциация, в страната има около 120 хиляди асансьора. От тях около 80 хил. са потенциално опасни. Ако приемем, че в тези асансьори една ЛНС 40 W с цена 0,50 лв. бъде заменена със СДЛ 8 W с цена 24 лв. (470 lm, 15 000 h) икономията на електрическа енергия само за една година ще бъде:

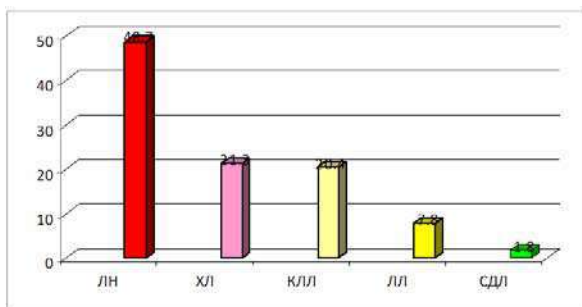
$$80\,000 \times (40 - 8) \times 8760 / 1000 = 22\,425\,600 \text{ kWh.}$$

При цена на електрическата енергия 0,18 лв./ kWh общата сума за тази енергия възлиза на 4 036 500 лв.

Инвестицията е само за $80\,000 \times 24 = 1\,920\,000$ лв., т. е. за половин година разходите ще бъдат възстановени. При използването на ЕСЛЛ 11 W (цена около 4 лв. за лампа) за замяната на 40 W ЛНС инвестицията е шест пъти по-малка и възлиза на 320 000 лв., а икономисаната електрическа енергия възлиза на 20 323 200 kWh на сума 3 658 176 лв. При този вариант разходите ще бъдат възстановени само за около месец.

На фиг. 1, 2 и 3 са показани различни видове ХЛНС, ЕСЛЛ и СДЛ, които намират приложение за битово осветление.

Проведената анкета за използваните източници на светлина в жилищата на гр. Бургас показва, че относителният дял на ЛНС възлиза на 48,7%, на ХЛНС – 21,3%, ЕСЛЛ – 20,4%, на ЛЛ – 7,8 % и на СДЛ – 1,8 % (фиг.4). Резултатите от анкетата показват, че използването на ЛНС значително е намаляло и възлиза на около 48 %. Нараснал е дялът на използваните ЕСЛЛ и съществуват големи резерви в използването на СДЛ, тъй като техният дял е най-нисък.



Фиг. 4. Процентно използване на различни видове лампи за битово осветление

В таблица 5 е показано процентното използване на различни видове лампи в битови помещения.

Таблица 5. Процентно използване на различни видове лампи в битови помещения

Помещение	ЛН, %	ХЛНС, %	ЕСЛЛ, %	ЛЛ, %	СДЛ, %
Кухни	31.6	22.1	33.8	9.6	2.9
Всекидневни	33.9	29.8	29.4	4.1	2.8
Спални	36.9	20.1	29.4	7.9	5.6
Бани	45.8	23.4	18.7	8.4	3.7
Тоалетни	51.9	28.6	10.4	6.5	2.6
Коридор	67.5	9.2	18.3	2.5	2.5
Балкони	71.4	3.1	3.1	20.4	2.0
Стълбища	87.6	1.0	2.9	8.6	0
Тавани	64.0	4.0	16.0	16.0	0
Мази	87.3	0	0	12.7	0

ИЗВОДИ

Проведени са измервания на основни технически параметри на енергоспестяващи източници на светлина, използвани за битово осветление.

Направени са заключения за съответствието на техническите параметри и заложените изисквания в законодателствата на Европейския съюз и България. Установено е, че в търговската мрежа се продават енергоспестяващи луминесцентни лампи, които на отговарят на изискванията.

Оценена е икономическата ефективност от замената на традиционните ЛНС с различни видове енергоспестяващи лампи за битово осветление.

Извършеното обследване на осветлението в асансьори показва, че основно приложение намират лампите с нажежаема спирала – 88,6 %. Икономията на електрическа енергия от замената на една 40 W лампа с нажежаема спирала с една 11 W енергоспестяваща луминесцентна лампа възлиза на 250 kWh, а с една 8 W светодиодна лампа – на 280 kWh.

Проведено е анкетно проучване за използването на различни видове лампи за битово осветление и е установено, че дяловете на халогенните лампи с нажежаема спирала и енергоспестяващите луминесцентни лампи, взети заедно, се доближава до този на лампите с нажежаема спирала. Все още светодиодните лампи намират ограничено приложение поради по-високата си цена. Констатираната структура на използваните лампи за битово осветление разкрива възможности за по-рационалното използване на електрическата енергия.

ЛИТЕРАТУРА

1. ОВ L бр. 191, 22 юли, 2005 г.
2. ОВ L бр. 258, 26 септември, 2012 г.
3. ОВ L бр. 153, 18 юни, 2010 г.
4. Национален статистически институт, *Годишна отчетност за 2011 година, 2.2. Цени на електрическа енергия за домакинствата*, <http://www.nsi.bg/otrasal.php?otr=30&a1=167&a2=169#cont>.
5. Национален статистически институт, *Годишна отчетност за 2011 година, 2.1. Жилища*, <http://www.nsi.bg/otrasal.php?otr=20&a1=580&a2=581#cont>.