

ISSN 1311-3321

РУСЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ „Ангел Кънчев“
UNIVERSITY OF RUSE „Angel Kanchev“

Филиал Разград
Branch Razgrad

СБОРНИК ДОКЛАДИ
на
СТУДЕНТСКА НАУЧНА СЕСИЯ – СНС’14

СБОРНИК ДОКЛАДОВ
СТУДЕНЧЕСКОЙ НАУЧНОЙ СЕСИИ – СНС’14

PROCEEDINGS
of
the SCIENTIFIC STUDENT SESSION – SSS’14

Русе
Ruse
2014

Сборникът включва докладите, изнесени на студентската научна сесия **СНС'14**, организирана и проведена във **Филиал Разград** на Русенския университет "Ангел Кънчев".

Докладите са отпечатани във вида, предоставен от авторите им.
Доклады опубликованы в виде, предоставленном их авторами.
The papers have been printed as presented by the authors.

ISSN 1311-3321

Copyright ©

- ♦ **СТУДЕНТСКАТА НАУЧНА СЕСИЯ** се организира от **АКАДЕМИЧНОТО РЪКОВОДСТВО** и **СТУДЕНТСКИЯ СЪВЕТ** на **РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ** с цел да се предостави възможност на студенти и докторанти да популяризират основните резултати от своята учебноизследователска работа и да обменят опит.
- ♦ **ОРГАНИЗАЦИОНЕН КОМИТЕТ:**
 - **Съпредседатели:**
проф. д-н Христо Белоев, ДНС mult. –
РЕКТОР на Русенския университет
Елена Захаријева
ПРЕДСЕДАТЕЛ на Студентския съвет
elena_zaharieva91@abv.bg; 082-888 390
 - **Научни секретари:**
проф. д-р Ангел Сфрикаров –
Зам.-ректор на Русенския университет
ASmrikarov@ecs.uni-ruse.bg; 082-888 249
Габриела Попова –
Член на Студентския съвет
Gabriela_popova_@abv.bg; 082-888 390
 - **Членове:**
 - **Факултет „Аграрно-индустриален”**
доц. д-р Калоян Стоянов
kes@uni-ruse.bg; 082-888 542
Гергана Везирска
geri_vezirska@yahoo.com
 - **Факултет „Машинно-технологичен”**
доц. д-р Стоян Стоянов
sgstoyanov@uni-ruse.bg; 082-888 572
Мариета Станоева
mstanoeva@uni-ruse.bg
 - **Факултет „Електротехника, електроника и автоматика”**
доц. д-р Теодор Илиев
tiliev@ecs.uni-ruse.bg; 082-888 839
Георги Цанков
g.tsankov93@gmail.com

- **Факултет „Транспортен”**
доц. д-р Валентин Иванов
vdivanov@uni-ruse.bg; 082-888 373
Димо Иванов;
dimich@abv.bg

- **Факултет “Бизнес и мениджмънт”**
доц. д.ик.н. Дянко Минчев,
dminchev@uni-ruse.bg; 082 888 357
Елизар Станев
eastanev@uni-ruse.bg

- **Факултет „Юридически”**
гл. ас. д-р Кремена Раянова
k_raynova@abv.bg; 0889 205921
Боян Войков
bvoykov@abv.bg

- **Факултет „Природни науки и образование”**
доц. д-р Емилия Великова
evelikova@uni-ruse.bg; 082/ 888 848
Йоана Тасева
ioana.taseva@abv.bg

- **Факултет „Обществено здраве и здравни грижи”**
доц. д-р Стефан Янев
snyanev@uni-ruse.bg ; тел. 082-821 883
Емануил Панайотов
emo7700@abv.bg

- **Филиал Разград**
доц. д-р Цветан Димитров
tz_dimitrow@abv.bg; 0887-631 645
Живка Иванова
ivanova_jivka@abv.bg

- **Филиал Силистра**
доц. д-р Тодорка Георгиева
knidor@abv.bg; 086 821 521
Доника Костадинова
doni_ss91@abv.bg

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

1. Изследване на Развитие на продукта шамот – възможност за производство на шамот от каолини B ₀ Sanitary и K ₂ Sanitary.....	7
автор: Живка Иванова	
научен ръководител: доц. д-р Милувка Станчева	
2. Газова хроматография – принцип и същност на метода.....	12
автор: Любен Григоров	
3. Изследване на посоката на химична реакция при дадена температура.....	17
автор: Десислава Петрова	
научен ръководител: доц. д-р Теменужка Хараланова	
4. Оползотворяване на отпадни катализатори в цирконови керамични пигменти.....	21
автор: Ренгинай Ахмедова	
научен ръководител: доц. д-р Цветан Димитров	
5. Определяне изменението на ентропията на химична реакция по справочни данни.....	26
автор: Ралица Неделчева	
научен ръководител: доц. д-р Теменужка Хараланова	
6. Консервиращо действие на сребърни йони и сребърни наночастици. Приложение в ХВП.....	29
автор: Дарина Георгиева	
научен ръководител: доц. д-р Станка Дамянова	
7. Изследване на посоката на химична реакция при стандартни условия.....	35
автор: Ренета Неделчева	
научен ръководител: доц. д-р Теменужка Хараланова	
8. Лечебни свойства на аронията.....	38
автор: Живка Иванова	
научен ръководител: ас. Владислав Йотов	
9. Определяне на топлинния ефект на химична реакция при различна температура.....	43
автор: Ралица Спиридонова	
научен ръководител: доц. д-р Теменужка Хараланова	
10. Компостиране на твърди биоразградими отпадъци.....	47
автор: Милка Неделчева	
научен ръководител: гл. ас. д-р Севдалина Тодорова	
11. Сравнителна характеристика на каолини за керамичната промишленост марки B ₀ и D ₁	52
автор: Пейо Пеев	
научен ръководител доц. д-р Милувка Станчева	
12. Характеристика на фелдшпатов суровина за керамичната промишленост.....	58
автор: Нели Начева	
научен ръководител доц. д-р Милувка Станчева	
13. Синтез на 3-амино-5-метил-5-(4-флуорофенил)-хидантоин.....	63
автор: Теодора Кирякова	
научен ръководител: проф. д-р Нейко Стоянов	

Развитие на продукта шамот – възможност за производство на шамот от каолини B₀ Sanitary и K₂ Sanitary

автор: Живка Иванова
научен ръководител доц. д-р Милувка Станчева

Product development fireclay - capable of producing fireclay kaolin B₀ sanitary and K₂ sanitary: Establishing links between the chemical composition of raw kaolin B₀ sanitary and K₂ sanitary and a temperature of firing, on the one hand, and the phase and their rate of thermal expansion, on the other, in order to obtain in production of fireclay controlled coefficient of thermal expansion at the initial temperature range (30 ÷ 200 °C), close to the - brand fireclay Sarcas HD, AGS France.

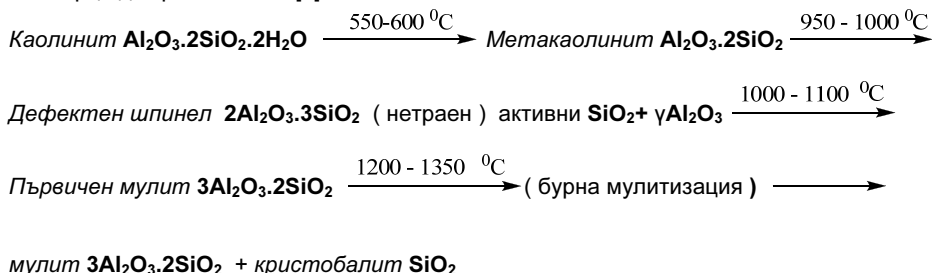
Key words: linear thermal expansion, kaolin chamotte

ВЪВЕДЕНИЕ

Шамотът е предварително изпечен глинест материал, служещ като пълнител при получаването на шамотни огнеупори и някои строителни изделия. Понякога се добавя към фаянсови и други маси.

Температурата на изпичане зависи от вида и химичния състав на глинестия материал и от желаното качество на шамота. Температурата на изпичане при глинитите и каолините се ръководи от фазовото състояние. Много високата температура на изпичане не действа благоприятно върху качествата на шамота, като и ниската температура, при която шамотът е недопечен и има висока водопоглъщаемост. Оптималната температура за изпичане обикновено 1300 - 1400°C. [1]

Термичните превръщания показани на фиг.1 се отнасят за чистия минерал каолинит. В каолините минерала каолинит обикновено е в границите 80-90%, като съдържанието на примеси е около 15% (слюди, фелдшпати , Fe, Ti, Ca, Mg и други съединения). При температури около 900 - 1000 °C започва образуването на течна фаза (стопилка). В шамота освен мулит и кристобалит има и аморфна фаза. В зависимост от режима на изпичане е възможно да не се осъществят превръщанията на кварца до кристобалит. [2]



Фиг. 1 Термични превръщания при нагряване на минерала каолинит

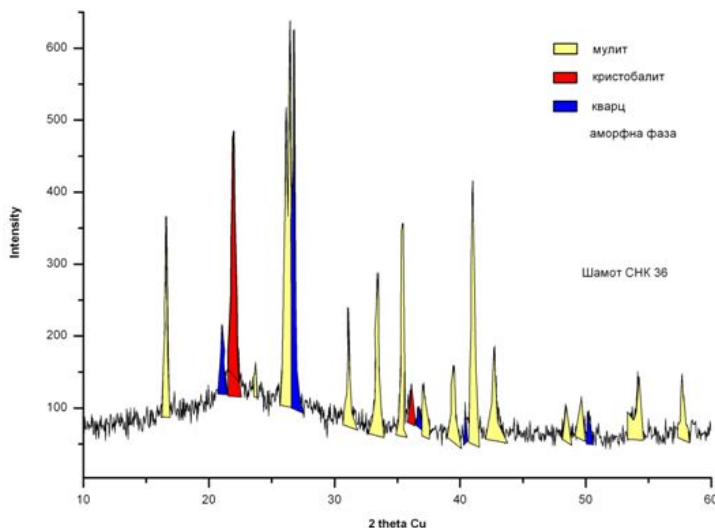
Всяка една от тези фази има свой специфичен коефициент на термично разширение. [3]

Целта на разработката е установяване на връзките между химичния състав на изходния каолин и температурата на изпичане, от една страна, и фазовия състав и коефициента на термично разширение (КТР) на шамота, от друга, с цел получаване в производствени условия на шамот с контролиран коефициент на термично разширение в началния температурен интервал (30÷200 °C), близък до най – ползваната марка шамот Sarcas HD, AGS France.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Характерното за шамота, който „Каолин“ АД произвежда, относно фазовия му състав е неговото непостоянство. Процентното съдържание на мулита варира между 44 и 51%. Кристобалита е в порядъка от 6 до 22%, кварца е между 6 и 10%, а аморфната фаза се движи в порядъка от 26 и 41%. Ренгенограма на каолинов шамот, който се произвежда в „Каолин АД“ е показана на фигура 1.

Основните фактори за постоянството на тези параметри са химичния състав на изходния каолин за изпичане до шамот и строгото контролиране температурния режим на изпичане. При промяна на тези фактори се променя и съотношението между различните фази в шамота. [3]



Фиг. 2 Ренгенограма на каолинов шамот, който се произвежда в „Каолин АД“

Лабораторни изследвания:

За целите на лабораторните изследвания са използвани изходни каолини марки B0 sanitary от фабрика Сеново и K2 sanitary от фабрика Каолиново, със съдържание на Al_2O_3 около 31÷32 %. Тези каолини бяха избрани са база теоретични изчисления. Трябваше да бъде избран такъв каолин, който след изпичане съдържанието на Al_2O_3 да бъде около 35÷36 %, толкова колкото е съдържанието му в най – ползваната марка шамот Sarcal HD, AGS France.

Шамот със съдържание на Al_2O_3 около 35÷36 % би се получил при изпичане на каолин със съдържание на Al_2O_3 около 31÷32 % [4]

Условия на изпичане на каолина

- ❖ Температури на изпичане – 1300 °C и 1350 °C;
- ❖ Стъпка на покачване на температурата – 5 °C/min;
- ❖ Задръжка при температурата на изпичане – 2 часа.

Резултати от лабораторните изследвания

Резултатите от лабораторните изследвания са обобщени в таблица 1

Таблица 1 Резултатите от лабораторните изследвания

Показател	Каолин B0 sanitary преди изпичане	Каолин B0 sanitary след изпичане 1300 °C	Каолин B0 sanitary след изпичане 1350 °C	Каолин K2 sanitary преди изпичане	Каолин K2 sanitary след изпичане 1300 °C	Каолин K2 sanitary след изпичане 1350 °C
1.Химичен анализ, %						
SiO ₂	54,40	61,60	61,60	54,40	61,30	61,30
Al ₂ O ₃	31,61	35,60	35,60	31,86	35,73	35,73
Fe ₂ O ₃	0,80	0,89	0,89	0,65	0,74	0,74
TiO ₂	0,25	0,30	0,30	0,42	0,49	0,49
CaO	0,26	0,32	0,32	0,18	0,22	0,22
MgO	0,22	0,25	0,25	0,20	0,23	0,23
K ₂ O	1,15	1,27	1,27	0,90	1,04	1,04
Na ₂ O	0,12	0,12	0,12	0,14	0,11	0,11
L.o.i.	11,08	0,09	0,08	11,17	0,09	0,08
2.Фазов състав /Дифракто метър Siemens 500/, %	каолинит ~ 71	мулит ~ 46	мулит ~ 49	каолинит ~ 73	мулит ~ 46	мулит ~ 50
	кварц ~ 17	Кристоба- лит~ 21	Кристоба- лит~ 23	кварц ~ 17	Кристоба- лит~ 21	Кристоба- лит~ 24
	слюди ~ 10	кварц ~ 7	кварц ~ 5	слюди ~ 8	кварц ~ 11	кварц ~ 7
	други ~ 2	аморфна фаза ~ 26	аморфна фаза ~ 23	други ~ 2	аморфна фаза ~ 22	аморфна фаза ~ 19
3.Коефициент на термично разширение, T.Alpha x 10 ⁻⁶ /(1/K)						
30÷200 °C		11,03	11,29		11,27	11,67
30÷300 °C		10,48	10,84		10,53	10,98
30÷600 °C		8,29	8,25		8,56	8,55
30÷1000 °C		7,13	7,09		7,24	7,28
500÷600 °C		6,56	5,89		7,44	6,66
4.Водопоглъ- щение, %		10,5	6,1		7,1	3,8
5.Водоразтво- -римисоли, µS/cm		52,3	22,4		39,8	15,6

Сравнителен анализ между традиционната марка шамот СНК 36 от фабрика „Ветово“, шамот от каолин K2 sanitary , шамот от каолин B0 sanitary, изпечени при температура 1350 °C и шамот Sarcial HD(с висока дилатация) на френската фирма AGS, представен на таблица 2

Таблица 2 Сравнителен анализ между традиционната марка шамот СНК 36 от фабрика „Ветово“, шамот от каолин K2 sanitary , шамот от каолин B0 sanitary и шамот Sarcall HD

№	Показатели	Шамот Sarcall HD	Шамот СНК 36	Шамот от K2 sanitary	Шамот от B0 sanitary
1.	Химичен анализ, %				
	SiO ₂	59.30	57,80	61,30	61,60
	Al ₂ O ₃	35.48	38,46	35,73	35,60
	Fe ₂ O ₃	1.90	1,39	0,74	0,89
	TiO ₂	1.81	0,27	0,49	0,30
	CaO	0.27	0,26	0,22	0,32
	MgO	0.15	0,30	0,23	0,25
	K ₂ O	0.66	1,15	1,04	1,27
	Na ₂ O	0.11	0,11	0,15	0,12
	З.П.Н.	0.07	0,10	0,08	0,08
2.	Фазов състав(Дифрактометър, Siemens D500), %				
	Q - кварц	≈ 16	≈ 5	≈ 7	≈ 5
	Cr - кристобалит	≈ 16	≈ 18	≈ 24	≈ 23
	Mu - мулит	≈ 47	≈ 47	≈ 50	≈ 49
	A – аморфна фаза	≈ 17	≈ 30	≈ 19	≈ 23
	O (Fe и Ti минерали)	≈ 4			
3.	Коефициент на термично разширение, T.Alpha x 10 ⁻⁶ /(1/K)				
	30 – 200 °C	12,03	10,38	11,67	11,29
	30 – 300 °C	10,59	9,68	10,98	10,84
	30 – 600 °C	8,64	7,74	8,55	8,25
	30 – 1000 °C	7,21	6,83	7,28	7,09
	500 – 600 °C	7,86	6,08	6,66	5,89
4.	Водопоглъщане, %	3,9	2,6	3,8	6,1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдава се промяна в минералния състав спрямо традиционната марка шамот СНК 36. Съдържанието на кристобалит е по-високо, а съдържанието на аморфната фаза е по-ниско. Сумарно кристобалита и кварца са близки до тези на Sarcall HD (~ 32 %), както и другите фази - мулит и аморфна фаза (~ 67 %). При шамота, получен при изпичане на каолин K2 sanitary при температура 1350 °C, тези суми са най-близки, съответно ~ 32 % и ~ 68 %.

Увеличението в количество на кристобалита корелира с нарастване коефициента на термично разширение в началния температурен интервал 30÷200 °C, като стойността му е по-висока при по-високата температура на изпичане. Това са продукти с най-близък коефициент на термично разширение в началните температурни етапи до този на Sarcall HD (12,03×10⁻⁶), разбира се има някои разлики, които отново са в тясна връзка с минералните фази. Независимо, че сумарно кристобалит и кварц са близки до тези на Sarcall HD, при нашите продукти има по-високо съдържание на кристобалит и по-ниско съдържание на кварц, останалите фази са идентични. Най-висок коефициент на термично разширение в началния температурен интервал 30÷200 °C има шамотът, получен при изпичане на каолин K2 sanitary при 1350 °C – 11,67×10⁻⁶.

Близко водопоглъщение до това на Sarcal HD (3,9 %) има шамотът, получен при изпичане на каолин K2 sanitary при 1350 °C – 3,8 %. Шамотите, получени от каолин K2 sanitary, са с по-ниско водопоглъщение от съответните продукти, получени при изпичане на каолин B0 sanitary.

Най-близък до Sarcal HD, AGS, по отношение коефициент на термично разширение в началния температурен интервал 30÷200 °C и водопоглъщение, е шамотът от K2 sanitary, изпечен при 1350 °C.

При един и същ изходен химичен състав на обогатения каолин, с повишаване температурата на изпичане от 1300 °C до 1350 °C се променя фазовия състав на получения шамот, кореспондиращ със съответния коефициент на термично разширение – повишава се съдържанието на кристобалит, намалява кварцът и аморфната фаза, повишава се коефициентът на термична разширение в температурния интервал 30÷200 °C.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бобкова Н., Физическая химия силикатов, Минск, 1977
- [2] Панева А., Лепкова Д., Павлова Л., Недев В., Справочник по фина керамика, София, 1987
- [3] Стойнов С., Минерология, София, 1983
- [4] Герджиков Д., Миладинов П., Спиrow К., Андреева В., Технология на фината и специалната керамика, София, 1981

За контакти:

Живка Иванова Иванова, студент IV курс Химични технологии

e-mail: ivanova_jivka@abv.bg

Доц. д-р М.Станчева, РУ „А.Кънчев“ – Филиал Разград

e-mail: miluvka_stancheva@abv.bg

Газова хроматография – принцип и същност на метода

автор: Любен Григоров

Gas Chromatography - principles and essence of the method. The gas chromatography is an instrumental method for the analysis of a large number of substances. It's a chromatographic analysis method, wherein the mobile phase is a gas. It is used for separating and identifying the active substances and to their qualitative and quantitative analysis. It is used in many areas of science as well as in the pharmaceutical analysis.

Key words: gas chromatography, gas-carrier, pharmaceutical analysis

ВЪВЕДЕНИЕ

Хроматографията е метод за разделяне и анализ на смеси от органични съединения, както и за определяне на компонентен състав, основан на различното разпределение на компонентите им между две фази, една от които е неподвижна, а другата е в движение по отношение на първата, при многократно повтарящи се актове на сорбция и десорбция. [6]

Газовата хроматография – ГХ е физичен метод за анализ, който се основава на разделяне на вещества между неподвижна течна фаза (газово-течна хроматография) или твърда (газово-адсорбционна хроматография) и подвижна газова фаза. И двата вида – намират приложение за качествен и количествен анализ на многокомпонентни смеси, за определяне на микропримеси във фармацевтични препарати, за изследване на метаболитни продукти и др. [1] Най-същественото предимство на хроматографските методи пред повечето от другите съвременни аналитични подходи е предварителното разделяне на компонентите на анализираната смес, което до голяма степен улеснява последващото им идентифициране. [6]

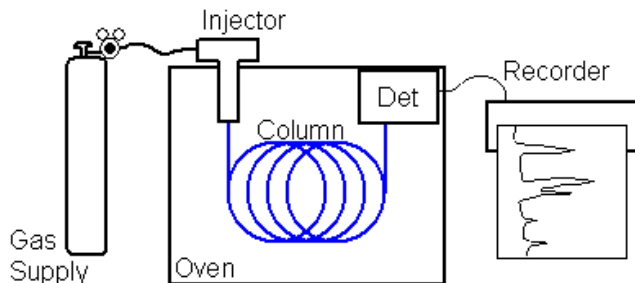
ИЗЛОЖЕНИЕ

При газово-хроматографския анализ компонентите са следните:

- 1) Газ-носител – който придвижва изследваната проба през хроматографската колона и детектора. Той съставлява подвижната фаза в хроматографския процес.
- 2) Неподвижна фаза – състои се от филм от течно вещество (газово-течна хроматография) или самата повърхност на адсорбента при газово-адсорбционната хроматография. [1]

Апаратура и начин на работа

Най-съществена и отличителна черта на всички газхроматографски методи е фактът, че в задържането участва само неподвижната фаза и че анализираната проба минава през нея в газообразно състояние.



Фиг. 1. Опростена схема на газов хроматограф

Това означава, че могат да се анализират всички газове, течности и твърди вещества, които имат достатъчно високо налягане на парите при температурата на анализа. Това зависи от чувствителността на използвания детектор, а температурата на анализа се определя от три фактора - термоустойчивост на компонентите на пробата [3] (за повечето случаи в практиката тя е около 400 градуса, но за отделни специализирани апарати тя може да бъде по-висока) [4], термоустойчивост на неподвижната фаза и конструкцията, и материалите на апаратурата. Един апарат за газова хроматография има следния общ вид – фиг.1 [3]

От *бутилка под налягане* посредством блок за регулиране и измерване, и предпазител се пропуска непрекъснато с постоянна скорост газ носител. [1]

Подвижната фаза в ГХ се нарича газ-носител. Това най-често са водород, аргон, хелий и азот, но може в зависимост от спецификата на анализа и типа на детектора да е и друг газ. Газът се доставя в бутилка под налягане, от където се подава в апарата. В него скоростта и налягането на газа се задават с помощта на съответните регулаторни клапи за грубо и фино регулиране. След тях газът се подава в дозатор, като преди да поеме (елуира) пробата, той се подгръва до необходимата за изпаряването ѝ температура. Пробата се подава със специална спринцовка с капацитет 1 μ l до 10 μ l. Количеството на подаваната проба оказва силно влияние върху разделянето. [3]

Дозиращото устройство

Дозиращото устройство или дозаторът представляват възелът, който има предназначение да въведе определено количество от анализираната проба и да я приведе в парообразно състояние при температура, подходяща за хроматографската колона. [4] Дозаторът представлява метален блок с канал, през който минава газът носител към хроматографската колона. Върху канала има гумена мембрана. Пробата за изследване се внася с помощта на спринцовка. Спринцовката бързо се отстранява, а гумената мембрана захерметизира направения пробив. Твърдите вещества се внасят под формата на разтвор.[5]

В дозатора, който е нагрят предварително до необходимата, съобразена с анализа температура, пробата се изпарява моментално при нейното впръскване и се поема от газа носител, който продължава с нея към колоната. [3] Ако изследваните вещества не притежават летливост до 450 градуса, то те се обработват до съответните естерни или алкилни производни, които имат по-добра летливост при температура 150 до 450 градуса. [1]

Колони

Колоната е основната част на апарата, служеща за разделянето. Тя е тръба, в която се поставя неподвижна фаза, но тя играе активна роля при разделянето, защото от нейните параметри зависи динамиката на процеса, а от материала ѝ - видът на пробите, които могат да се анализират. В началото основно са се използвали колони с диаметър около 5-6 mm, но днес с напредването на тази техника се е достигнало до използването на колони с диаметър 0,2 mm, наречени капилярни колони. [3] Капилярната газова хроматография е вид хроматография, в който се използват колони, представляващи капилара с вътрешен диаметър от няколко стотни от милиметъра до 2 mm [2]

Колоната е запълнена с неподвижна фаза, предварително подбрана за нуждите на анализа. [3] Отворените тръбни колони се състоят от тръби с дължина 25-100 метра и вътрешен диаметър 0,3-0,6 mm от стомана, стъкло или кварц, покрити от вътре с филм от стационарна фаза. Тези колони се обозначават като отворени тръбни колони с покрити стени - ОТПС. Поради ниския капацитет на колоните ОТПС, са въведени отворени тръбни колони с покрити повърхности – ОТПП. Тези колони са покрити отвътре с фино дисперсен метален оксид, графит или алумосиликат преди нанасянето на стационарната фаза. Ето защо те имат донякъде повишен капацитет, поради наличната по-голяма повърхност. [6] В капилярните колони не се поставя

пълнеж – те само се омекчат с течност. Хроматографските колони са различни по форма и размери. [5]

Термостатът на колоната осигурява темперирането и при дадена температура. [4] Температурата на термостата на колоната е температурата, нужна за анализа, поради което тя трябва да е много добре съобразена с търсеното (исканото) разделяне и с температурата на изпарение на компонентите на пробата. [3] Сместа от вещества за разделяне при висока температура се превръща (в дозатора) в газ, който с помощта на газ-носител се пропуска през хроматографската колона под налягане. [5]

Вследствие на различната способност да се разпределят между неподвижната фаза (течна или твърда) и подвижната фаза, веществата от изследваната проба се придвижват от газа-носител и се разделят в хроматографската колона на зони от чисти вещества. [1]

От колоната газът носител се отправя към детектора заедно с разделените по зони компоненти от сместа. [3] При някои от тях (детектори) съединението не претърпява промени при преминаването през детектора, може да се задържи в уловка и да се изследва допълнително, докато при други то се променя т.е. изгаря или се превръща в други продукти, различни от изходното съединение. [4] В зависимост от неговия вид компонентите, запазени или разрушени, напускат детектора и излизат в атмосферата. Ето защо не бива да се забравя, че трябва да се вземат нужните мерки за безопасност, особено ако газът носител е водород. На изхода от колоната се измерва скоростта на газа носител, която трябва да е съобразена с търсеното разделяне. [3] Като правило детекторите, които разрушават детектираните съединения, имат по-висока чувствителност, докато тези, които не ги разрушават, са по-ниско чувствителни. [4]

Детектор

Детекторът е устройство, което ни дава информация колко ефективно е работила хроматографската система. Това става чрез следене на изменението в свойствата на подвижната фаза, която преминава през него, в резултат на наличие или отсъствие на компоненти от анализираната смес. [3]

Детекторът е взелът на апарата за газова хроматография, който измерва непрекъснато някаква физикохимична характеристика на газовия поток, напускащ колоната. Изменението в тази характеристика, възникнало поради появата на нови компоненти в газовия поток или поради отстраняване на някои от наличните, се трансформира в електричен сигнал, който по нататък се записва като хроматограма. [4] По своята реакция детекторите са концентрационни, при които моментният сигнал зависи от концентрацията на компонентите в газа-носител и следователно при тях скоростта на газа носител трябва да се поддържа строго постоянна. И вторият вид детектори са масови или наречени още проточни, при които сигналът е пропорционален на масата на пробата, стигаща до детектора за единица време. [3]

Видове детектори

а) пламъчно-йонизационен детектор - това е най-масово използваният днес детектор. Той е с висока чувствителност. Характерно е, че анализираните проби изгарят и се унищожават по време на детекцията. [3] При него като йонизиращ източник се използва горелка, в пламъкът на която изгарят съединенията, напускащи колоната. [4]

Принципно, йонизационният детектор представлява клетка, в която има два електрода, йонизиращ източник и входен и изходен отвор за газовия поток, който идва от колоната. Двата електрода се включват във веригата и се намират под определено напрежение, така че между тях се създава електрично поле. Във веригата се включва измерителен прибор, който регистрира всички промени в проводимостта на пространството между електродите. Обикновено приборът е пищещ потенциометър.

При нормални условия газовете не провеждат електричния ток. Те обаче могат да проявяват проводимост, ако в пространството между електродите се появят йони или електрони, които се ориентират от полето, достигат до електродите и затварят веригата, в резултат на това се отчита протичане на ток по нея. [4]

За работата на пламъчно-йонизационния детектор са необходими три газа – водород за пламъка, въздух за поддържане на горенето и газа-носител. [3] За да се избегне влиянието на околната среда, горелката е поставена в кутия, в която се подава въздух за поддържане на горенето. Над пламъка е поставен единият електрод, а вторият е включен в дюзата. Тези електроди са свързани с потенциометър. [5]

б) термокондуктометричен детектор (катарометър) - това е концентрационен универсален, средно чувствителен детектор, при който пробата се запазва. [3] Катарометърът е с два канала, в които са поставени съпротивителни жички. Те се включват в мрежата, нагряват се и излъчват топлина, която газовият поток изнася навън. При постоянни условия на работа се изнася точно определено количество топлина. Когато освен газа носител се включат и веществата на сместа, температурата на жичката и нейното съпротивление се повишават или понижават. Тези промени се измерват с уред и се регистрират. [5]

в) електроноруляващ детектор - това е йонизационен масов тип детектор с много висока чувствителност, но само към определени групи съединения. [3] Детекторът се състои от камера, в която газовият поток постъпва през анода, решетка-дифузор – за равномерно разпръскване на потока, радиоактивен източник, разположен пред катода и катод, който представлява същевременно и изход за газовия поток. [4] Газът-носител е смес от 95% азот и 5% метан и той преминава през радиоактивен източник, [3] подобно на аргония детектор. Аргония детектор - в него като газ-носител винаги се използва аргон. Причислява се към групата на йонизационните детектори, но за разлика от пламъчно-йонизационния при него йонизиращият източник е радиоактивно вещество. [4]

г) други детектори:

- термийонен детектор

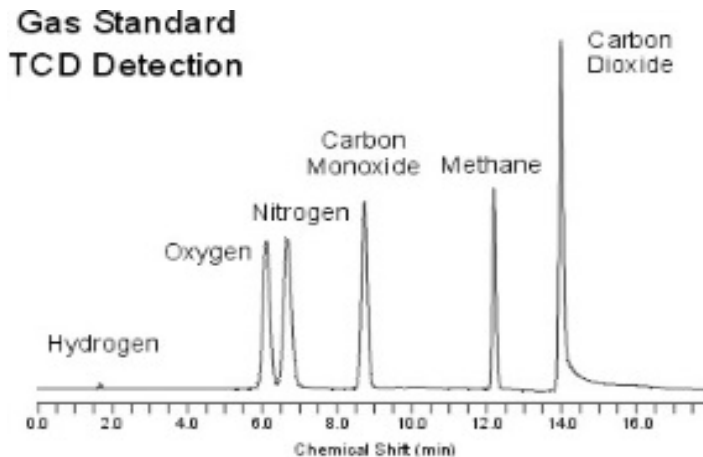
- пламъчно-фотометричен детектор

- масспектрометричен детектор - комбинацията ГХ-МС е метод, който съчетава характеристики на газово-течна хроматография и мас-спектрометрия за идентифициране на различни вещества в пробата. [3]

- други [4]

Фракциите на отделните вещества след напускане на хроматографската колона преминават през детектор, с помощта на който се доказват качествено и се определят количествено, при което се определя състава на изследваната смес. Чрез електронен усилвател и пишещо устройство се изписва хроматограмата, която съдържа отделни пикове – всеки пик отговаря на дадено вещество – фиг.2 [1]

С помощта на газовата хроматография могат да се идентифицират и да се определят количествено компонентите на смеси от някои вещества. Идентифицирането на разделените вещества може да стане и чрез т.нар. реактивна газова хроматография – през времето на задържане на веществата в колоната се използват различни вещества за сравнение, както и различни детектори. Ако хроматографът е снабден със събирач на фракции, то изолираните вещества могат да се изпитат с различни химични реакции или да се подложат на спектрални изследвания. [5]



Фиг.2. Хроматограма, получена при газова хроматография на смес от газове

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощта на газова хроматография се определят голям брой вещества, които са летливи. След подходяща химическа обработка (derivatization) много нелетливи вещества се превръщат в летливи и също се определят с помощта на този високоефективен метод. [6] Във фармацевтичния анализ газова хроматография се използва за качествени и количествени определяния. [1] При химико-фармацевтичния анализ с помощта на газовата хроматография могат да се изследват алкалоиди, синтетични органични бази, захари, мазнини, стероиди, аминокиселини и др. [5] Газовата хроматография е скъп, но високочувствителен метод, характеризира се с експресност, простота и висока степен на автоматизация. Използването и комбинирането с различни детектори разширява областите на приложение на газовата хроматография.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аврамова П. Георгиев Г., Йовчев Ив., и съавт.; Ръководство за практически упражнения по фармацевтичен анализ; София 1996
- [2] Беръозкин В., Стоев Г., Георгиев О., Приложна капиллярна газова хроматография, изд. Наука и изкуство София 1986
- [3] Даналев Д., Газова и високоефективна течна хроматография Приложение за анализ на биологично активни органични съединения; Химикотехнологичен и металургичен университет – София 2011
- [4] Димитров Хр., Пецев Н., Газова хроматография, изд. Наука и изкуство, София 1974
- [5] Илиев Л., Гагаузов Йор., Ботев Бор., Анализ на лекарствени средства, изд. Наука и изкуство, София 1984
- [6] Пейкова Л., Цветкова Б., Хроматографски методи във фармацевтичния анализ; изд. Макрос

За контакти: Любен Данчов Григоров, студент в спец. Фармация; МУ Пловдив, 0986837275; e-mail: lgrigorov_pd@abv.bg

Изследване на посоката на химична реакция при дадена температура

автор: Десислава Петрова

научен ръководител: доц. д-р Теменужка Хараланова

Investigation the direction of the chemical reaction under the given temperature diferent for the standard. As a criterion of the concrete chemical reaction I used the energy of Gibbs. When the energy of Gibbs decreased every chemical reaction flows in the direction from right to left, i.e. on the straight direction. For this purpose, in advance by thermochemical table I calculated the change of the enthalpy and the change of the entropy of the reaction at standard terms and under the given temperature diferent for the standard.

Key words: chemical reaction, energy of Gibbs, standard conditions.

ВЪВЕДЕНИЕ

За посоката на една химична реакция можем да съдим по промяната на функцията на Гибс. За целта се използват и двата термодинамични принципа:

- II ТДП за обратими и необратими процеси: $dS \geq \frac{dQ}{T}$; (1)

- I ТДП, изразен чрез енталпията: $dQ = dH - VdP$. (2)

Чрез комбиниране на тези два изрази (1и2) се получава една друга обединена форма на двата термодинамични принципа:

$$dS \geq \frac{dH - VdP}{T} \rightarrow TdS \geq dH - VdP \quad (3)$$

1. Ако се вземе предвид първото ограничително условие: $P=\text{const}$ или $dP = 0$, изразът се преобразува:

$$(TdS \geq dH)_P \rightarrow (0 \geq dH - TdS)_P \rightarrow (dH - TdS \leq 0)_P \quad (4)$$

2. От второто ограничително условие се получава:

$$(dH - TdS \leq 0)_P \rightarrow (d(H - TS))_{P,T} \leq 0 \quad (5)$$

Изразът $(H - TS) \equiv G$ дефинира функция на състоянието – енергия на Гибс .

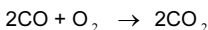
$$dG \leq 0 \rightarrow \int_{G_1}^{G_2} dG \leq 0 \rightarrow G_2 - G_1 \leq 0 \rightarrow G_2 \leq G_1 \quad (6)$$

Условието $G_2 \leq G_1$ следва от II ТДП за този тип процеси ($P=\text{const}$, $T=\text{const}$). За дадена конкретна реакция чрез термодинамичните таблици може да бъде изчислена енергията на Гибс на изходните вещества и на продуктите .Тези стойности (G_1, G_2) могат да се сравнят:

- Ако ($G_2 < G_1$) това означава, че химичната реакция при тези условия ще протече самопроизволно.
- При ($G_2 = G_1$) химичната реакция може протече, но обратимо (безкрайно бавно). Същата вероятност има да се осъществи квазистатично и обратната реакция.
- Ако ($G_2 > G_1$) химичната реакция при тези условия не може да протече.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целта на моята работа е да изследвам реакцията:



при температура различна от температурата при стандартни условия ($T=1000\text{K}$).
От така поставената цел произтичат следните задачи:

- Теоретично определяне на ΔH и за двете температури 298K и 1000K;
- Теоретично определяне на ΔS за двете температури – 298K и 1000K;
- Теоретично определяне на ΔG за 1000K и посоката на реакцията.

Изчисляването на топлината на химичната реакция се извършва с помощта на основните закони на термохимията, известни като закон на Хес и закон на Кирхоф :

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{1000} \Delta c_p dT \quad (7)$$

$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{O}_2}^0 - 2\Delta H_{\text{CO}}^0 \quad (8)$$

От справочник вземаме следните данни за веществата:

Таблица 1

величини	CO_2	O_2	CO
ΔH^0	-393,51	0	110,5
Δa	44,14	31,46	28,41
Δb	9,04	3,39	4,10
$\Delta c'$	-8,53	-3,77	-0,46
Δc_p	29,15	29,36	37,13
ΔS^0	-213,6	205,03	197,4

И заместваме във формула (8) като използваме данните от таблица 1

$$\Delta H_{298}^0 = 2.(-393,51) - 0 - 2.110,5$$

$$\Delta H_{298}^0 = -566,02 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta a = 2\Delta a_{\text{CO}_2} - \Delta a_{\text{O}_2} - 2\Delta a_{\text{CO}}$$

$$\Delta a = 2.44,14 - 31,46 - 2.28,41 \quad (9)$$

$$\Delta a = 0 \text{ J / mol.K}$$

$$\Delta c' = 2\Delta c'_{\text{CO}_2} - \Delta c'_{\text{O}_2} - 2\Delta c'_{\text{CO}}$$

$$\Delta c' = 2.(-8,53) - (-3,77) - 2.(-0,46)$$

$$\Delta c' = -12,37.10^5 \text{ J / mol.K}$$

$$\Delta cp = 2\Delta cp_{\text{CO}_2} - \Delta cp_{\text{O}_2} - 2\Delta cp_{\text{CO}}$$

$$\Delta cp = 2.29,15 - 29,36 - 2.37,13$$

$$\Delta cp = -13,4 \text{ J / mol.K}$$

Заместваме във формула (7)

$$\Delta H_{1000} = -566,02.10^3 + 0. \int_{298}^{1000} dT + 6,49.10^{-3} \int_{298}^{1000} TdT - 12,37.10^5 \int_{298}^{1000} \frac{dT}{T^2}$$

$$\Delta H_{1000} = -566,02.10^3 + 0 + \frac{6,49.10^{-3}}{2} (1000^2 - 298^2) - 12,37.10^5 \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_{1000} = -565,98 \text{ J / mol}$$

Определянето на ΔS се извършва по аналогичен начин като се използва известните в литературата зависимости:

$$\Delta S_{298}^0 = 2\Delta S_{\text{CO}_2}^0 - \Delta S_{\text{O}_2}^0 - 2\Delta S_{\text{CO}}^0$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2.(-213,6) - 205,03 - 2.197,4 \quad (10)$$

$$\Delta S_{298}^0 = -1027,03 \text{ J / mol.K}$$

(11)

$$\Delta S_{1000} = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{1000} \Delta cp \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{1000} = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{1000} \left(\Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2} \right) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{1000} = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{1000}{298} + \Delta b(1000 - 298) + \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{1000^2} - \frac{1}{298^2} \right) \quad (12)$$

$$\Delta S_{1000} = -1027,03 + 0. \ln \frac{1000}{298} + 6,49.10^{-3}.702 + 12,37.5.13.10^{-6}$$

$$\Delta S_{1000} = -1016,13 \text{ J / mol.K}$$

Така след заместване в уравнението на Гибс за теоретично изчислената стойност на ΔG получавам:

$$G = H - TS \quad (13)$$

$$\Delta G = \Delta H_{1000} - T\Delta S_{1000}$$

Заместваме във формулата на Гибс с получените по-горе резултати:

$$\Delta G = -565,98 - 1000 \cdot (-1016,13)$$

$$\Delta G = 1015,56 \cdot 10^3 \text{ J / mol}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на направените изчисления е определена енергията на Гибс. Следователно реакцията има естествена тенденция да протича спонтанно в посока от продуктите към реагентите.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аврамов Л. К., Ст. П. Велева, Е. И. Вълчева, И. М. Гълъбова, Ц. Н. Иванов, Е. М. Лазарова, Е. И. Соколова, Ръководство за упражнения по физикохимия, държавно издателство „Техника“, София, 1985 г.
- [2] Велева Ст., Е. Вълчева, А. Гиргинов, Е. Лазарова, Ц. Николов, Физикохимия, София 1992 г.
- [3] Велева Ст., Е. Вълчева, А. Гиргинов, Е. Лазарова, Ц. Николов, М. Христов, Сборник задачи по физикохимия, Разград 1996 г.
- [4] Хараланова Т., К. Гиргинов, Физикохимия, Русе, 2012г.

За контакти:

Десислава Петрова студ. Специалност „Биотехнологии“

e-mail: desistudent@abv.bg; тел. 0899244266

доц. д-р Теменужка Хараланова, катедра “Химия и химични технологии”

РУ “Ангел Кънчев” – Филиал Разград,

084/ 66-23-45 e-mail: haralanova97@abv.bg

Оползотворяване на отпадни катализатори в цирконови керамични пигменти

автор: Ренгинай Февзие Ахмедова

научен ръководител: доц. д-р Цветан Димитров

Utilization of chemical refuse catalysts in zircon ceramic pigments materials. Many catalysts are used in oil refineries for processes like catalytic cracking, catalytic reforming, hydropurification, as well as in the production of petroleum based chemical substances related to the processes of dealkylation, silicate materials are used as adsorbents and molecular sieves in the processes of fine purification of gases. The experiments proposed will provide possibilities to solve significant ecological problems by utilizing the waste catalyst to produce ceramic pigments. Experiments have been carried out on the solid state synthesis of zircon ceramic pigments with utilization of chemical refuse from petroleum-refining productions. Detection of the phases have been studied by X-ray diffraction analysis. The colour characteristics are measured spectrophotometrical way.

Key words: pigment, colour, ceramic, zircon, utilization

ВЪВЕДЕНИЕ

Основен компонент на замърсяването на околната среда и нарушаване на екологичното равновесие е получаването на опасни вещества и отпадъци. Това ориентира научните изследвания в посока към намиране на нови технологии и методи за тяхното оползотворяване.

Съгласно заложените стратегически цели по Националната програма за управление на дейностите по отпадъците се цели подобряване управлението на отпадъците, водещо до намаляване замърсяването на компонентите на околната среда – въздух, води, почви, флора, фауна и др. и намаляване риска за човешкото здраве.

За една нефтена рафинерия, преработваща 7 000 000 тона за година нефт, използва между 50 и 100 т/год. катализатор и между 3 и 7 т/год. гард слой. Представените данни показват актуалността на научната проблематика в предвид огромните количества отпаден катализатор, който създава екологични проблеми.

Керамичните пигменти са неорганични, оцветени фино-дисперсни прахове, които добавени към дадена среда и придават съответен цвят и променят някои нейни свойства. Освен оцветяваща способност, керамичните пигменти притежават устойчивост на атмосферни и химически въздействия, на разлагащото действие на силикатни стопилки и действието на светлината. За керамичните пигменти най-важното изискване е да са устойчиви при високите температури, използвани в силикатната промишленост.

Основен проблем при синтеза на керамичните пигменти е постигане на стабилност при високи температури в контакт със силикатни стопилки, в съчетание на ярки наситени цветове.[1,2] Голямо приложение при синтеза на керамични пигменти намират редкоземните елементи и много автори са синтезирали пигменти с тяхно участие. [3-5]

Целта на дадената работа е изследване и охарактеризиране на отпадък от инсталация за хидроочистване на дизелова фракция на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас АД, както и използването на този отпадък при синтеза на керамични пигменти.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Суровини и метод на синтез

Съставът на сихтата за синтез на керамични пигменти от промишлен отпадък се изчислява и съставя на база химичния състав на отпадъка. Към него се добавят чисти оксиди за да се синтезират химически стабилни съединения.

В дадената работа е използван отпаден катализатор от инсталация за хидроочистване на дизелова фракция на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас АД - установен е следния състав на отпадъка: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 55%, CoO - 25 %, MoO - 5%, NiO - 15%.

При синтезите се използва минерализатор NaF за намаляване температурата на синтеза и ускоряване процесите на образуване на новата фаза. Количествата от материалите по рецептата за 100g. шихта се претеглят на везни с точност до 0,1 g., след което се смесват и хомогенизират в топкова мелница за 4 часа на сухо.

Изпичането се проведе в лабораторна муфелна пещ със скорост на нагряване - 300-400°C/час при атмосфера въздух в покрити порцеланови тигли с изотермична задържака при крайната температура от 2 часа. Пигментите бяха изпечени при 800 °C, 900°C, 1000°C, 1100°C.



Фиг. 1 Технологична схема за синтез на пигментите

Съставени са три състава на пигменти с 7% , 10% и 15% отпадък. В табл. 1 са представени рецептурните състави на синтезираните пигменти

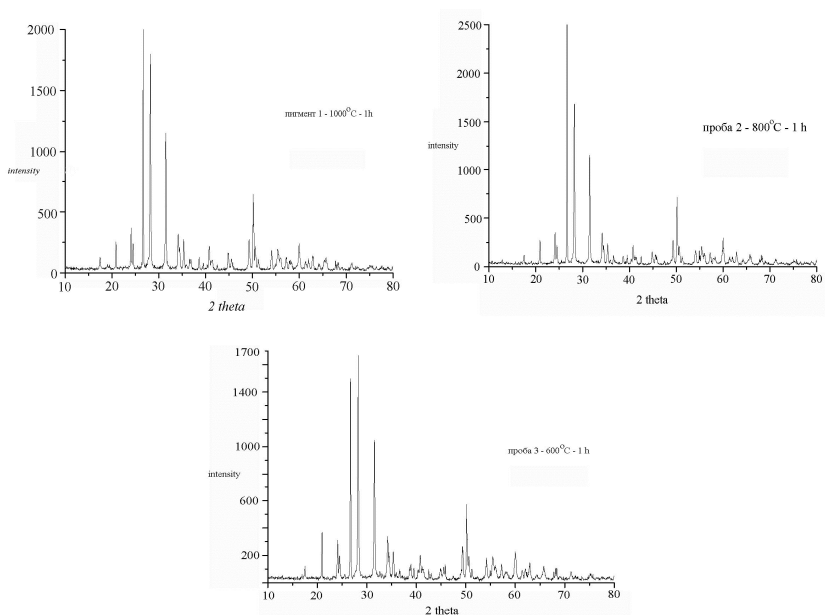
Таблица 1
Рецептурен състав на цирконови пигменти с отпадък пигменти получени по метода на твърдофазно спичане с минерализатор NaF - за 100 гр. - шихта

№	ZrO_2 мас. %	SiO_2 мас. %	NaF мас. %	Отпадък мас. %
1 - отпадък - 7%	54,0	34,0	5,0	7
2 - отпадък 10%	54,0	34,0	5,0	10
3 - отпадък 15%	54,0	34,0	5,0	15

ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИНТЕЗИРАНИТЕ ПИГМЕНТИ**Рентгенофазов анализ на получените керамични пигменти.**

Рентгеноструктурните изследвания са извършени на апарат IRIS при Cu K_α излъчване с никелов филтър в ъгловия интервал от 2 до 80° . Междуплоскостните разстояния (d , nm) се изчисляват по формулата на Вулф – Брег: $n \lambda = 2 d \sin \theta$, където: λ – дължина на вълната на рентгеновите лъчи, nm; n – порядък на дифракцията ($n = 1, 2, 3$ и т. н.); θ – Бреговски ъгъл на дифракция, grad.

Дифрактограма на синтезираните цирконови керамични пигменти са представени на фиг. 2.



Фиг. 2. Дифрактограми на синтезирани керамични пигменти

Количеството SiO_2 , което е около 18-20% в отпадъка преминава частично в циркон ZrSiO_4 , като се предполага, че пълното свързване ще е при 1200°C и задържа от 2h.

Измерване на цвета

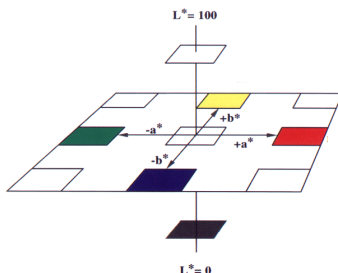
Цветът е един от най-важните показатели за качеството на пигментите. Оцветените вещества поглъщат и преобразуват светлинни лъчи с определена дължина на вълната във видимата част на спектъра, което се дължи на атомния им строеж. Цветът на повечето природни и синтезирани минерални вещества е свързан с наличието в техния състав на d- преходни елементи от периодичната система. За тези елементи са характерни незапълнени d- електронни подслоове, което обуславя електронни преходи под действие на светлинната енергия. Следователно цветът на пигментите се определя от прехода на електрони от една орбитала на друга, като важна роля за проявата на цвета играят d- орбиталите (d-d преходи) в преходните елементи.

Цветът на повечето природни и синтезирани минерални вещества е свързан с наличието в техния състав на d- или f- елементи от периодичната система. За тези елементи са характерни незапълнени d- или f- електронни орбитали, което обуславя електронните преходи под действието на светлинната енергия.

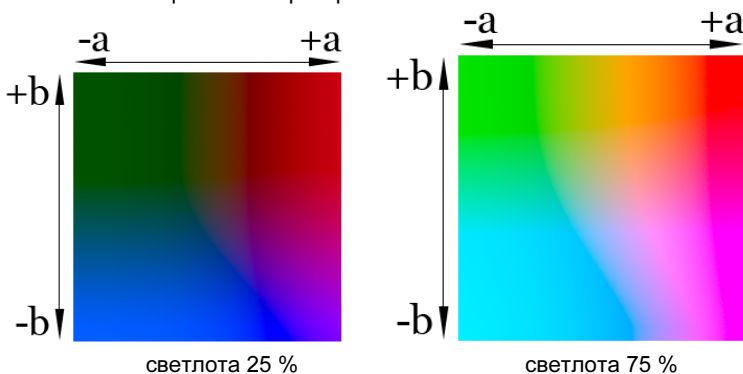
В системата CIELab цветовете координати са съответно :

- L^* - яркост, $L^*=0$ - черен цвят, $L^*=100$ - бял цвят
- a^* - зелен цвят (-) / червен цвят (+)
- b^* - син цвят (-) / жълт цвят (+)

Цветовото пространство на система CIELab е представено на фиг.3 и фиг.4



Фиг.3 Цветовото пространство на система CIELab

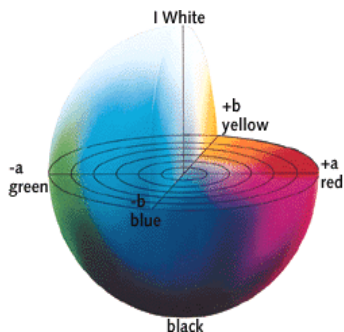


Фиг.4 Цветовото пространство на система CIELab

Цветът на пигментите е определен със спектрален тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. В табл. 2 са представени резултатите от измерванията.

Табл. 2 Резултатите от измерванията на цветовете координати

проба	L^*	a^*	b^*
1	58,93	-0,18	-10,65
2	52,22	0,20	-10,55
3	51,42	0,170	-12,47



Фиг.5 Цветова диаграма CIELab

ИЗВОДИ

Синтезирани са керамични пигменти по метода на твърдофазно спичане с използване на отпадни катализатори, основните фази са са циркон и шпинели. Синтезираните пигменти могат успешно да се прилагат в глазури за облицовъчни плочки и санитарна керамика.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Gerasimov E, et al., Ceramic technology, Sarasvati, Sofia, 2003, 261 – 266
- [2] Booth F., G.Peel, Preparation and properties of some zirconium stains, Trans. Brit. Ceram. Soc., 1962, 61, 359-400.
- [3] Eppler R., Zirconia-based colors for ceramic clazes, Am.Cer. Soc., 1977, 2, 313-215.
- [4] Trojan R., Zircon ceramic pigments, Sb.Veb.Pr., 1991, 55, 181-209.
- [5] Monros G., J. Badenes, S. Meseguer, M. Llusar, A. Marti, C. Gargori, M. Tena, Doping and synthesis method effect on zirconium silicate conductivity, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2006, 45, 212-217

За контакти:

Ренгинай Февзие Ахмедова ,студ. Специалност „Химични технологии“ 4 курс,
Доц. д-р Цветан Димитров, катедра „Химия и химични технологии“, Русенски университет “Ангел Кънчев”, Филиал-Разград, тел.: e-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Определяне изменението на ентропията на химична реакция по справочни данни

автор: Ралица Данчева Неделчева
научен ръководител: доц. д-р Теменужка Хараланова

Determining the change in entropy of a chemical reaction in the references. The entropy of a chemical reaction can be determined using the second thermodynamic principle. As a function of the state entropy is a measure of the direction of the processes in isolated systems. The change of the entropy of a chemical reaction can be determined on the basis of data from thermochemical tables. On database the change in entropy of a chemical reaction to standard conditions can be determined as well as for non-standard conditions. The method of calculating S in both conditions is shown in this work.

Keywords: chemical reaction, entropy, isolated system.

ВЪВЕДЕНИЕ

Законът за запазване на енергията (I ТДП) дава връзка между погълнатата топлина и извършената работа от една система без каквито и да е ограничения върху този процес. Това води до обобщаването, че процесите в природата винаги протичат в предпочитана посока, при което системите се приближават към равновесното си състояние. Необратимите процеси в природата и ограниченото превръщане на топлината в работа се третират от втория термодинамичен принцип - общата формулировка и математическия израз, на които изисква въвеждането на термодинамичната величина наречена ентропия (S). [3]

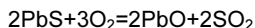
Изменението на ентропията в една изолирана система зависи единствено от това, дали процеса е обратим или не обратим. Като се има в предвид същото процесите в природата са необратими, въз основа на втория термодинамичен принцип. Поради което може да се направи заключение, че протичането на природните процеси е свързано с увеличение на ентропията и посоката е винаги тази, която води до увеличението и. Трябва също да се отбележи, че ако една система не е изолирана в нея могат да протекат процеси свързани с намаление на ентропията. В тези случаи ентропията в системата се компенсира с увеличение на ентропията на средата, обграждаща системата. Това може да се докаже, ако системата и околната среда се разглеждат като части на една изолирана система. В системи, които не са изолирани и обменят работа и топлина с околната среда са възможни процеси съпроводени както с нарастване така и с намаляване на ентропията. Поради това единственото решение на въпроса за посоката на процеса в неизолираната система стигаме до извода, че в нея трябва да се включат всички тела, участващи в обмяна на енергия, така че тя да се превърне в изолирана. [2]

След което се пресмята промяната на ентропията в така образуваната изолирана система, която би настъпила при протичането на процеса. Ако се докаже, че тя се увеличава стигаме до извода, че процесът е възможен. Обратното води до намаляването и, т.е. процесът е не възможен. [1]

ИЗЛОЖЕНИЕ

Химичните реакции при условие на химично равновесие могат да се разглеждат като термодинамично обратими. Промяната на ентропията, която е функция на състоянието може да се пресметне по косвен метод. За много химични съединения има справочни данни за абсолютните стойности на ентропията при стандартни условия.

Използвайки справочните данни може да се изчисли стандартното изменение на ентропията ΔS^0_{298} за много химични реакции. Например за химичната реакция:



$$\Delta S_{298}^0 = 2\Delta S_{\text{PbO}}^0 + 2\Delta S_{\text{SO}_2}^0 - 3\Delta S_{\text{O}_2}^0 - 2\Delta S_{\text{PbS}}^0 \quad (1)$$

Използвайки термохимични данни и знаейки втория термодинамичен принцип може да бъде изчислено изменението на ентропията на химична реакция за различни температури. Например за същата химична реакция при 500°C може да се изчисли ΔS_{500} като се използва зависимостта:

$$\Delta S_{500} = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C \frac{dT}{T} \quad (2)$$

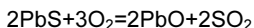
Стойностите на константите Δa , Δb и Δc също се вземат от справочници.

$$\Delta a = 2a_{\text{PbO}} + 2a_{\text{SO}_2} - 3a_{\text{O}_2} - 2a_{\text{PbS}} \quad (3)$$

$$\Delta b = 2b_{\text{PbO}} + 2b_{\text{SO}_2} - 3b_{\text{O}_2} - 2b_{\text{PbS}} \quad (4)$$

$$\Delta c = 2c_{\text{PbO}} + 2c_{\text{SO}_2} - 3c_{\text{O}_2} - 2c_{\text{PbS}} \quad (5)$$

Така за разглежданата реакция като заместим съответните стойности от термохимична таблица получаваме:



При $T_1 = 298^\circ$:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= 2\Delta S_{\text{PbO}}^0 + 2\Delta S_{\text{SO}_2}^0 - 3\Delta S_{\text{O}_2}^0 - 2\Delta S_{\text{PbS}}^0 = \\ &= 2.67,4 + 2.248,1 - 3.205,03 - 2.91,20 = -166,49 \text{ J/m.K} \end{aligned}$$

Изчислението показва, че $\Delta S_{298}^0 < 0$, което означава, че при 298°C реакцията ще протича в обратна посока, т. е. от дясно на ляво.

При $T_2 = 500^\circ$:

$$\Delta S_{500} = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C \frac{dT}{T}$$

$$\begin{aligned} \Delta a &= 2 \Delta a_{\text{PbO}} + 2 \Delta a_{\text{SO}_2} - 3 \Delta a_{\text{O}_2} - 2 \Delta a_{\text{PbS}} = \\ &= 2.37,87 + 2.42,55 - 3.31,46 - 2.37,32 = -8,18 \text{ J/mol.K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta b &= 2 \Delta b_{\text{PbO}} + 2 \Delta b_{\text{SO}_2} - 3 \Delta b_{\text{O}_2} - 2 \Delta b_{\text{PbS}} = \\ &= 2.26,78 + 2.12,55 - 3.3,39 - 2.0 = 68,49 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol.K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c &= 2 \Delta c_{\text{PbO}} + 2 \Delta c_{\text{SO}_2} - 3 \Delta c_{\text{O}_2} - 2 \Delta c_{\text{PbS}} = \\ &= 2.0 - 2.5,67 + 3.3,77 + 2.2,05 = 4,07 \cdot 10^5 \text{ J/mol.K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{500} &= \Delta S_{298}^0 + \Delta a \cdot 500/298 + \Delta b \cdot 202 + \Delta c \cdot 3,63 \cdot 10^{-6} = \\ &= -166,49 - 8,18 \cdot 500/298 + 68,49 \cdot 202 + 4,07 \cdot 10^5 \cdot 3,63 \cdot 10^{-6} = \\ &= 13,665 \text{ kJ/mol.K} \end{aligned}$$

Изчислението показва, че $\Delta S_{500} > 0$, което означава, че при 500°C реакцията ще протича в права посока, т. е. от ляво на дясно.[4]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. От получените стойности за ΔS при двете различни температури останових, че реакцията в единия случай протича в обратна посока, а при другата температура протича в права посока.

2. Ентропията на всяка химична реакция, за която има справочни данни позволява да бъде определено изменението и ' и да бъде определена посоката на реакцията.

3. От данните на термохимичните таблици е определено изменението на ентопията при конкретна химична реакция за две различни температури .

4. Установена е посоката на реакцията при две различни температури.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Андреев М.П., Людсканов В.Г., Лабораторна физика, София, 1975

[2] Куцаров Р., Замърсяване на въздуха, Бургас, 2001

[3] Панчев С.В., Физика на атмосферата, София, 1988

[4] Хараланова Т., Гиргинов Кр., Физикохимия, Русе, 2012

За контакти:

Ралица Данчева Неделчева, студент 2 курс, специалност "Биотехнологии",
e-mail: ralica_stud@abv.bg , 0895797666

доц. д-р Теменужка Николова Хараланова, катедра "Химия и химични технологии", РУ "Ангел Кънчев" - Филиал Разград, e-mail: haralanova97@abv.bg

Консервиращо действие на сребърни йони и сребърни наночастици. Приложение в ХВП

автор: Дарина Георгиева
научен ръководител: доц. д-р Станка Дамянова

***Preservative effect of silver ions and silver nanoparticles. Application in the food industry.** This article is literature survey giving information about silver ions and nanoparticles preservative action. It aims to review their antimicrobial effects and how, could be this applied in the food industry. There are presented the mechanisms of antimicrobial action, of Ag ions and nanoparticles with evidences from different scientific experiments. Also it gives examples of technologies using silver that are already integrated in the food industry. This review aims to make easier the perception of the innovations related with the preservative action of silver in the food industry.*

Keywords: silver nanoparticles, silver ions, antimicrobial effects, food industry

ВЪВЕДЕНИЕ

Произвеждайки храни и други продукти, които задоволяват ежедневните потребности на хората, хранителновкусовата промишленост (ХВП) поддържа производствени връзки със селското стопанство, машиностроенето, химическата промишленост, транспорта, туризма, търговията и други стопански отрасли, което определя голямото ѝ икономическо значение в световен мащаб.

Именно това широко разпространение на отрасъла предполага голямото му влияние и върху здравеопазването и опазването на околната среда.

Непрекъснатите иновации в направлението „Продукти и производствени технологии“ все повече отстъпват място пред разработването на алтернативни заместители на вече съществуващи материали и субстанции. Целта е избягване на синтетичните компоненти, които се влагат в хранителните продукти или се използват при преработката и опаковането им. Основен принос за разработките в тази насока имат бързо развиващите се в последните години био- и нанотехнологии.

ИЗЛОЖЕНИЕ

В глобалната ситуация на непрекъснато налязващи екологични проблеми, когато безопасността на храните е под въпрос, съвсем естествено се появява въпросът как да се удължи трайността на хранителните продукти, без да се използват нежелани синтетични консерванти, като същевременно се намали вредното въздействие над околната среда.

Усилията са насочени в най – голяма степен по посока на насърчаване интегрирането на биопродуктите, търсене на алтернативи на нежеланите консерванти и оптимизация на опаковките.

Голяма част от иновациите в хранителновкусовата промишленост в последните години са свързани с изследването на качествата на среброто и по точно сребърните наночастици и йони.

Антимикробните свойства на среброто са познати от векове. Неслучайно много народи в древността са използвали сребърни съдове за съхранение на вода и други хранителни продукти. Среброто придобива за пръв път одобрение за използване като антимикробно средство в началото на 20 век. [9] Но модерната ера за употреба на среброто започва през 1893 г., когато Karl von Nägeli¹ съобщава за първото системно изследване за смъртоносното въздействие на металите (в частност на

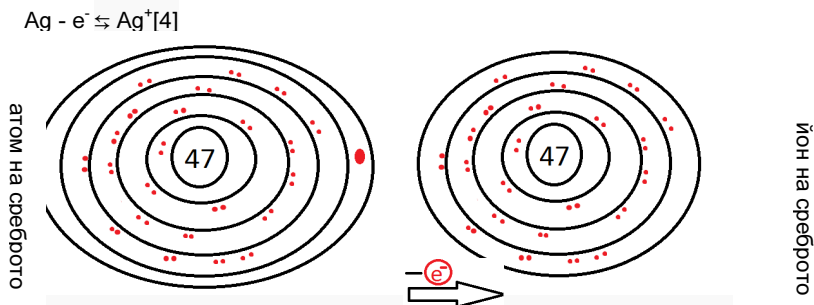
¹ Karl von Nägeli – Швейцарски учен – ботаник

среброто) върху бактерии и други низши форми на живот, описано като „олигодинамично действие“. [25]

Сребърни йони

В сложните атоми електроните взаимодействат помежду си, което намалява здравината на връзката им с ядрото. Образуват се електронни обвивки, които се запълват със строго определен брой електрони. Атомът на среброто е изграден от ядро с 47 на брой протона и равен на тях брой електрони разположени в пет слоя около ядрото, като в последния слой се намира само един електрон. [3]

Превръщането на сребърния атом в сребърен йон е в следствие на окислително – редукционна реакция, при която атомът отдава електрона разположен в последния електронен слой и се превръща в положително зареден йон:



Фиг.1. Превръщане на сребърния атом в йон

Сребърният йон не се среща в свободно състояние, а в свързано предимно в солите на среброто (AgNO_3 , AgCl , и др.). [2]

Най-разпространеният метод за получаване на сребърни йони е, чрез електролитния пренос на йони или електролитната дисоциация (процес на разпадане на електролити в разтвор на йони). [4]

В практиката се използват предимно соли на среброто, които освобождават сребърни йони, като AgNO_3 и др. Широко използван е и сребърния тзеолит (минерал, който представлява воден алумосиликат, включващ в състава си сребърни йони или микрочастици). [1]

Принцип на действие

Наличието на нови лабораторни технологии в последните години позволява да се изясни антибактериалния механизъм на действие на среброто. [12]

Антимикробните свойства на среброто са известни от векове, но едва наскоро стават известни механизмите, по които среброто потиска бактериалния растеж. Смята се, че сребърните атоми се свързват към тиоловите групи ($-\text{SH}$) в ензимите и впоследствие причиняват дезактивирането им. Среброто формира стабилни $\text{S} - \text{Ag}$ връзки с тиолсъдържащите съединения в клетъчната мембрана, които участват в производството на енергия и трансмембрания йонен транспорт. [15] Смята се също, че среброто може да вземе участие в каталитичните реакции на окисляване, които водят до образуването на дисулфидни връзки (RSSR). Среброто катализира реакцията между кислородните молекули в клетките и водородните атоми на тиоловите групи: водата се отделя като продукт и две тиолови групи стават ковалентно свързани една с друга чрез дисулфидна връзка. Катализираната със

сребро формация от дисулфидни връзки може да доведе до промени в протеиновата структура и инактивиране на ключови ензими, като например тези необходими за клетъчното дишане.[10]

При изследване чрез полиакриламидна гел електрофореза на протеинови модели получени от суспензии на *Escherichia coli*, след реакции с 0 ppb² и 900 ppb разтвори на Ag⁺ за 3 часа, някои показват намаляване на интензитета на наблюдаваните протеини, след реакция с разтвор 900ppb, в сравнение с резултатите след реакция с разтвор на 0 ppb. Там където се забелязва спад в интензивността на белтъците, са изрязани от гела и анализирани с MALDI³-TOF⁴ маспектрометрия. Вероятната идентичност на протеините се определя от базите данни на NCBI⁵ и Swiss-Prot⁶. Идентифицирани са: 30S рибозомната белтъчна субединица, сукцинилкоензим А синтетаза, малтозо транспортърът (MalK) и др. Те изпълняват важни функции в клетката: сукцинил - коензим А синтетаза е ензим, който участва в цикъла на TCA (трихлороцетна киселина), катализира превръщането на сукцинил - CoA до сукцинат.[21] MalK е мембранно и цитоплазмно - свързан протеин, участващ в транспортирането на малтоза.[8] Във всеки случай, всички тези протеини играят важна роля в продукцията на енергия и на АТФ на клетката, така че понижено проявление на всеки един от тези протеини може да доведе до клетъчна смърт. [22]

Друго изследване на клетки на *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*, третирани с Ag⁺ и наблюдавани чрез трансмисионна електронна микроскопия, дава резултати на ДНК кондензация, увреждане на клетъчната стена, както и образуването на сребърни гранули. Кондензацията на ДНК може да попречи на клетъчната репликация, като затрудни достъпа на транскрипционни ензими (ДНК полимераза и др.) до ДНК на клетката.[11] Доказано е също, че третирането на клетки със сребро води до свиване на клетките и дехидратацията им. Повредата на клетъчната мембрана може да доведе до изтичането на цитоплазма от клетката, което би довело до дехидратирани и смалени клетки.[13]

Наблюденията показват, че грам-положителните бактерии са по-устойчиви на Ag⁺ от грам-отрицателните бактерии. Това се дължи на назначението на пептидогликановите молекули в бактериалната клетъчна стена, неговата отрицателна заряденост и разликата в дебелините на клетъчната стена.[14]

Среброто в своята нейонизирана форма е инертно,[13] но при контакт с влага води до освобождаване на сребърни йони. По този начин всички форми на среброто или сребросъдържащи съединения са по един или друг начин източници на сребърни йони (Ag⁺).[19]

Сребърни наночастици

Нанотехнологията е способността за манипулиране на отделните атоми и молекули с цел създаване на наноструктурирани материали и обекти с размери от 1 до 100 нанометра.[6] Това е област от приложни науки, а също така и висока технология, където обединяваща тема е контрола над веществото на микроскопично ниво, при размери по-малки от 1 микрометър. Представката „нано“ в думата нанотехнология означава „една милиардна част“ от метъра, т.е. нанометър. Обект на нанотехнологията е изучаването и манипулирането на различни наноразмерни материали - наноматериали (напр. Сребърни наночастици). Наноматериалите притежават характерни физикохимични свойства, които са

² ppb- от Англ. ез. - (parts-per-billion), което се равнява на 10⁻⁹

³ MALDI- от Англ. ез. - (Matrix-assisted laser desorption/ionization), в превод "Матрично-подпомогната Лазерна десорбция/ионизация"

⁴ TOF – от Англ. ез – буквално (Time-Of-Flight), превежда се „Анализатор по време на полет“.

⁵ NCBI-National Center for Biotechnology Information – Национален център за биотехнологична информация

⁶ Swiss-prot- Свободно достъпна база данни, съдържаща информация за белтъците.

различни от тези на същите материали при традиционната им употреба. Точно тези различни свойства намират приложение за диагностика и лечение в медицината, микроелектрониката, хранителновкусовата промишленост и др. [26]

Метални наночастици могат да бъдат синтезирани с помощта на различни методи като химическа редукция, електрохимични, гама-радиация, лазерни методи, фотохимични техники и др. Сред тези методи най-популярният метод е този на химическа редукция на соли в присъствие на стабилизатор. По този начин могат да бъдат синтезирани сребърни наночастици, притежаващи различни форми (триъгълни, сферични, кубични, и др.) и размери. [18]

Антимикробното действие на сребърните наночастици се обяснява с механизмите на действие на среброто и сребърните йони (някои от които са описани по-горе). В таблица 1 са представени данни за антимикробното действие на сребърни наночастици. [17]

Таблица 1. Изследване антимикробно действие на сребърни наночастици

Проба	Минимална концентрация за инхибиране (µg/ml)	
	Бактерия	
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
7-nm сребърни наночастици	6,25	7,5
29-nm сребърни наночастици	13,02	16,67
89-nm сребърни наночастици	11,79	33,71

Приложение в хранителновкусовата промишленост

Доказано е действието на сребърните наночастици и йони срещу множество микроорганизми като: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *E. faecalis*, *Candida albicans*, *Bacillus subtilis*, *Vibrio cholera*, *Trichophyton mentagrophytes*, *Streptococcus pyogenes*, *S. epidermidis*, *Micrococcus luteus*, *Micrococcus roseus*, *Pseudomonas luteola*, *Ps.aeruginosa*, *coagulase-negative staphylococci* и други. [18]

➤ Безспорен е ефектът при приложение на среброто за дезинфекция на питейна вода. [20] Със сребърни електроди със сила на тока 10mA могат да се стерилизират 4 тона вода в час. [4]

➤ Компанията AGC Flat Glass Europe е разработила стъкло с антимикробни свойства (AGC: Антибактериално стъкло), включващо в състава сисребърни йони. Компанията съобщава, че 99,9% от бактериите, които влизат в контакт с повърхността на стъклото са убити. [23]

➤ Различни видове опаковки за храни са изработени със сребросъдържащи съединения, с цел да спре растежът на микроорганизмите и да се удължи срока на годност на продуктите. Някои от тези видове опаковки включват контейнери за насипно съхранение на храна, картони и картонени кутии, пластмасови или хартиени опаковки за храни, контейнери за мляко и други. Освен това няколко сребросъдържащи съединения са одобрени от FDA (Агенция по храните и лекарствата на САЩ) за пряк контакт с храни, сребровключващите опаковки за храни са широко разпространени в Япония. [7]

➤ Известна е употребата на среброто при превозване на плодове и зеленчуци, с цел запазване на свежестта и трайността им. [12]

➤ Полимерен антимикробен разтвор на база на сребърните йони е използван за покритие на сирене и подобни продукти, цел подтискане на растежа на нежелани бактерии и гъбички. [1]

➤ Перспективно направление е и производството на опаковки от наноматериали за всички видове хранителни продукти, които ще осигурят висока

степен на защита, ще запазват свойствата на продукта дори и след продължителен период на съхранение, а освен това са и екологично чисти.[24]

Безопасност

Европейският орган по безопасност на храните (European Food Safety Authority - EFSA) е провел дискусия през януари – февруари 2011 г. за определяне на потенциалните рискове от използването на наноматериалите и нанотехнологиите в хранителния и фуражният сектор. Необходимо е да се получат и анализират повече научни факти по отношение на тяхната евентуална токсичност за човешкото здраве, но такива данни за токсичност до момента не са известни.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение може да се посочи, че въз основа на проучванията в специализираната литература наночастиците все повече се използват в хранителната индустрия.

Изхождайки от последните проучвания за антимикробното действие на среброто и прилагането му в хранителната индустрия стигаме до извода, че сребърните йони и наночастици са форма на среброто от особен интерес поради тяхното лесно производство, висока антимикробна активност, както и способността им да се включат в разнообразна гама от продукти. Среброто като антимикробен агент е интересна тема с голямо значение за много области на науката и индустрията, която тепърва ще се развива и ще разкрива нови възможности в хранителновкусовата промишленост.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Костов, Иван. Минералогия. изд. София, Техника, 1993.369 с .ISBN 954-03-0112-2.
- [2] Котън, Ф., Уилкинсън, Дж.. Съвременна неорганична химия. 2 . изд. София, Наука и изкуство, 1998, 654 с.
- [3] Соколова, Ева. Физикохимия. 1. изд. София, Наука и изкуство, 1990 , 440 с.
- [4] Трендафилов, Димитър. Неорганична химия. изд. София, Наука и изкуство, 1982 , 65-175с.
- [5] Akelah, A. Functionalized Polymeric Materials in Agriculture and the Food Industry, Springer, New York, London. Report, 2013,ISBN 978-1-4614-7061-8
- [6] Antje Grobe, Ortwin Renn and Alexander Jaeger. Risk Governance of Nanotechnology Applications in Food and Cosmetics, Reportfor IRGC, 2008.
- [7] Appendini, P. And Hotchkiss, J.H. Review of Antimicrobial Food Packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2002. Volume 3, issue 2. p. 113-126.
- [8] Bavoil, P., Hofnung, M., Nikaido, H. Identification of a Cytoplasmic Membrane-associated Component of the MaltoseTransport System of Escherichia coli. *The Journal of Biological Chemistry*. 1980. Volume 255, No. 18. p. 8366-8369.
- [9] Chopra, I. The Increasing Use of Silver-based Products as Antimicrobial Agents: a Useful Development or a Cause for Concern?. // *The Journal of antimicrobial chemotherapy* 59 (4). 2007. p. 587–590.
- [10] Davies, R.L. andEtris S.F. The Development and Functions of Silver in Water Purification and Disease Control. *Catalysis Today*. 1997. Volume 36. p. 107–114.
- [11] Feng, Q.L., Wu, J., Chen, G.Q., Cui, F.Z., Kim, T.N., Kim, J.O. A mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ionson *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2000. Volume 52, issue 4. p. 662-668.

- [12] Fox, C.L. and Modak, S.M. Mechanism of Silver Sulfadiazine Action on Burn Wound Infections. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 1974. Volume 5, No. 6. p. 582-588.
- [13] Guggenbichler, J.P., Boswald, M., Lugauer, S., Krall, T. A New Technology of Microdispersed Silver in Polyurethane Induces Antimicrobial Activity in Central Venous Catheters. *Infection*. 1999. Volume 27. p. 16-23.
- [14] Kawahara, K., Tsuruda, K., Morishita, M., Uchida, M. Antibacterial Effect of Silver-zeolite on Oral Bacteria under Anaerobic Conditions. *Dental Materials*. 2000. Volume 16, issue 6. p. 452-455.
- [15] Klueh, U., Wagner, V., Kelly, S., Johnson, A., Bryers, J.D. Efficacy of Silver-Coated Fabric to Prevent Bacterial Colonization and Subsequent Device-Based Biofilm Formation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2000. Volume 53. p. 621-631.
- [16] LBMA Precious Metals Conference 2006, Article, Montreux, p.87.
- [17] Martinez-Castanon, G.A., Nino-Martinez, N., Martinez-Gutierrez, F., Martinez-Mendoza, J.R., Ruiz, F. Synthesis and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles with Different Sizes. Synthesis and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles with Different Sizes. 2008. Volume 10, No. 8. p. 1343-1348.
- [18] Quang Huy Tran, Van Quy Nguyen and, Anh-Tuan Le. Silver Nanoparticles: Synthesis, Properties, Toxicology, Applications and Perspectives. // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013) 033001 (20pp) // IOP Publishing, 2013 ,
- [19] Radheshkumar, C. And Munstedt, H. Antimicrobial Polymers from Polypropylene Silver Composites Ag⁺ Release Measured by Anodic Stripping Voltammetry. *Reactive & Functional Polymers*. 2006. Volume 66. p. 780-788.
- [20] Silvestry - Rodriguez, N., Sicairos-Ruelas, E.E., Gerba, C.P., Bright, K.R. Silver as a Disinfectant. *Rev Environ Contam Toxicol*. 2007. Volume 191. p. 23-45.
- [21] Slonczewski, J. and Foster, J. *Microbiology: An Evolving Science*. New York: W.W. Norton & Company, 2009
- [22] Yamanaka M., Hara, K., Kudo, J. Bactericidal Actions of a Silver Ion Solution on *Escherichia coli*, Studied by Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy and Proteomic Analysis. *Applied and Environmental Microbiology*. 2005. Volume 71, No. 11. p. 7589-7593.
- [23] <http://www.agcglass.eu/AGC+Flat+Glass+Europe/English/Homepage/News/Press+room/Press-Detail-Page/page.aspx/979?pressitemid,1031>
- [24] http://en.wikipedia.org/wiki/Carl_Nägeli
- [25] http://babh.government.bg/uploads/File/COR_Aktualno/2012/Izpolzvane%20na%20nanotehnologii%20v%20hrani.pdf
- [18] <http://www.publications.parliament.uk/pa/ld/ldsctech.htm>

За контакти:

Дарина Георгиева, Филиал-Разград, Русенски университет „Ангел Кънчев”, Специалност „Технология на храните”, e-mail: dar5032@abv.bg

Изследване на посоката на химична реакция при стандартни условия

автор: Ренета Неделчева
научен ръководител: доц. д-р Теменужка Хараланова

Investigation the direction of the chemical reaction under standard conditions. As a criterion of the concrete chemical reaction I used the energy of Gibbs. When the energy of Gibbs decreased every chemical reaction flows in the direction from right to left, i.e. on the straight direction. For this purpose, in advance by thermochemical table I calculated the change of the enthalpy and the change of the entropy of the reaction at standard terms.

Key words: chemical reaction, energy of Gibbs, standard conditions.

ВЪВЕДЕНИЕ

Преобладаващата част от процесите в природата, често и в промишлеността (открити реактори) протичат при постоянно налягане и температура. В тези случаи както ентропията, така и енергията на Хелмхолц не могат да служат като критерии за посоката. Ето защо, се въвежда друга термодинамична функция (функция на състоянието), чрез която се определя посоката на процесите (химичните реакции).

• II ТДП за обратими и необратими процеси: $ds \geq \frac{dQ}{T}$; (1)

• I ТДП, изразен чрез енталпията: $dQ = dH - VdP$. (2)

Чрез комбиниране на тези два израза се получава една друга обединена форма на двата термодинамични принципа:

$$ds \geq \frac{dH - VdP}{T} \rightarrow Tds \geq dH - VdP \quad . \quad (3)$$

1. Ако се вземе предвид първото ограничително условие: $P=\text{const}$ или $dP = 0$, изразът се преобразува:

$$(TdS \geq dH)_P \rightarrow (0 \geq dH - TdS)_P \rightarrow (dH - TdS \leq 0)_P \quad . \quad (4)$$

2. От второто ограничително условие се получава:

$$(dH - TdS \leq 0)_P \rightarrow (d(H - TS))_{P,T} \leq 0 \quad (5)$$

Изразът $(H - TS) \equiv G$ дефинира функцията на състоянието – енергия на Гибс .

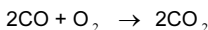
$$dG \leq 0 \rightarrow \int_{G_1}^{G_2} dG \leq 0 \rightarrow G_2 - G_1 \leq 0 \rightarrow G_2 \leq G_1 \quad . \quad (6)$$

Условието $G_2 \leq G_1$ следва от II ТДП за този тип процеси ($P=\text{const}$, $T=\text{const}$). За дадена конкретна реакция чрез термодинамичните таблици може да бъде изчислена енергията на Гибс на изходните вещества и на продуктите .Тези стойности (G_1, G_2) могат да се сравнят:

- Ако ($G_2 < G_1$) това означава, че химичната реакция при тези условия ще протече самопроизволно.
- При ($G_2 = G_1$) химичната реакция може протече, но обратимо (безкрайно бавно). Същата вероятност има да се осъществи квазистатично и обратната реакция.
- Ако ($G_2 > G_1$) химичната реакция при тези условия не може да протече.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целта на настоящата работа е да се изследва реакцията при стандартни условия:



От така поставената цел произтичат следните задачи:

- Теоретично определяне на ΔH ;
- Теоретично определяне на ΔS ;
- Теоретично определяне на ΔG и посоката на реакцията.

Изчисляването на топлината на химичната реакция се извършва с помощта на основния закон на термохимията, известен като закон на Хес :

$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{O}_2}^0 - 2\Delta H_{\text{CO}}^0 \quad (7)$$

От справочник вземаме следните данни за веществата:

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -393,51$$

$$\Delta H_{\text{O}_2}^0 = 0$$

$$\Delta H_{\text{CO}}^0 = 110,5$$

$$\Delta S_{\text{CO}_2}^0 = -213,6$$

$$\Delta S_{\text{O}_2}^0 = 205,03$$

$$\Delta S_{\text{CO}}^0 = 197,4$$

И заместваме във формула (4)

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot (-393,51) - 0 - 2 \cdot 110,5$$

$$\Delta H_{298}^0 = -566,02 \text{ KJ / mol}$$

Определянето на ΔS се извършва по аналогичен начин като се използва известната в литературата зависимост:

$$\Delta S_{298}^0 = 2\Delta S_{CO_2}^0 - \Delta S_{O_2}^0 - 2\Delta S_{CO}^0 \quad (8)$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot (-213,6) - 205,03 - 2 \cdot 197,4$$

$$\Delta S_{298}^0 = -1027,03 \text{ J / mol.K}$$

Така след заместване в уравнението на Гибс за теоретично изчислената стойност на ΔG получавам:

$$G = H - TS \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

$$\Delta G = -566,02 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-1027,03)$$

$$\Delta G = -259,96 \cdot 10^3 \text{ J / mol}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на направените изчисления получавам:

$$\Delta G = -259,96 \cdot 10^3 \text{ J / mol}$$

Получена е отрицателна стойност. Това означава, че реакцията ще протича в права посока, т. е. от ляво на дясно.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Аврамов Л. К., Ст. П. Велева, Е. И. Вълчева, И. М. Гълъбова, Ц. Н. Иванов, Е. М. Лазарова, Е. И. Соколова, Ръководство за упражнения по физикохимия, държавно издателство „Техника“, София, 1985 г.

[2] Велева Ст., Е. Вълчева, А. Гиргинов, Е. Лазарова, Ц. Николов, Физикохимия, София 1992 г.

[3] Велева Ст., Е. Вълчева, А. Гиргинов, Е. Лазарова, Ц. Николов, М. Христов, Сборник задачи по физикохимия, Разград 1996 г.

[4] Хараланова Т., К. Гиргинов, Физикохимия, Русе, 2012г.

За контакти:

Ренета Неделчева студ. Специалност „Биотехнологии“

e-mail: rdnedelcheva@mail.bg тел. 0895661129

Теменужка Хараланова доцент д-р, катедра “Химия и химични технологии”

РУ “Ангел Кънчев” – Филиал Разград,

084/ 66-23-45 e-mail: haralanova97@abv.bg

Лечебни свойства на аронията

автор: Живка Иванова
научен ръководител ас. Владислав Йотов

Healing properties of aronia. *Aronia, the chokeberries, are deciduous shrubs in the family Rosaceae, native to eastern North America. Chokeberries are cultivated as ornamental plants and as food products. The berries can be eaten raw off the bush but are more frequently processed. Chokeberries can be found in wine, jam, syrup, juice, soft spreads, tea, salsa, chili starters, extracts, beer, ice cream, gummies. Aronia melanocarpa (black chokeberry) has attracted scientific interest due to its deep purple, almost black pigmentation that arises from dense contents of polyphenols, especially anthocyanins. In a standard measurement of antioxidant strength, the oxygen radical absorbance capacity or ORAC, demonstrates aronia to have one of the highest values yet recorded for a fruit.*

Key words: *Aronia, chokeberries, wine, jam, extracts, polyphenols, anthocyanins, antioxidant strength, oxygen radical absorbance, ORAC.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Аронията е многогодишен храст от семейство розоцветни, с височина от 1,5 до 3 m. Кореновата система е силно разклонена и плитко разположена на повърхността. Надземната част на храста е съставена от издънки, израснали от приземната част на стъблата или от коренището. Аронията има листа подобни на вишневите, силно назъбени и имат заострени върхове.

Аронията е пренесена в Европа в началото на XVIII в. от умерения пояс на Северна Америка, а в България през 70-те години на XX век. Отглежда се в планинските и полупланинските райони. Растението е устойчиво на ниски температури и неприятели и взискателно единствено към почвена влага и слънцегреене [1].

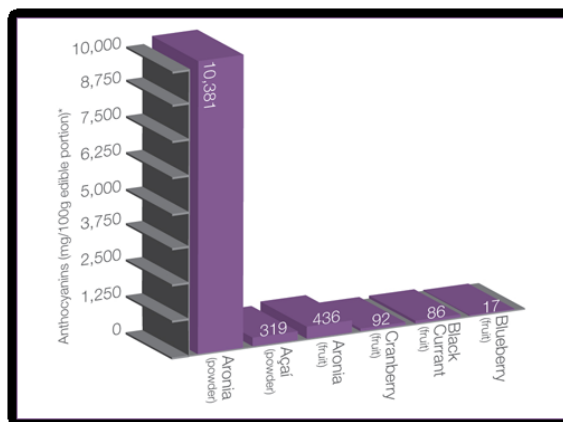
ИЗЛОЖЕНИЕ

Плодът на аронията се характеризира с разнообразен химичен състав и голямо богатство на витамини и минерални вещества, което нарежда този растителен вид в списъка на особено ценните лекарствени растения.

Той съдържа захари - фруктоза и глюкоза, което го прави подходящ за диабетици и голямо разнообразие на аминокиселини. От макроелементите в аронията се съдържа калий, калций, фосфор, магнезий, желязо (1.2 мг.%) и др., а от микроелементите - рекордно количество йод, манган, молибден. От значение е високото съдържание на всички важни витамини, които усилват биологичното действие или т.н. "синергичен ефект". Руските научни среди я поставят на първо място сред поливитаминозните плодове.

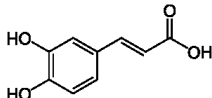
Аронията е привлякла научният интерес най-вече със своята тъмно лилава, почти черна пигментация на плодовете, дължаща се на наличието на полифеноли и най-вече на антоцианини. Общо съдържание на полифеноли, е 1752 мг на 100 г в пресни плодове [2], съдържание на антоцианини е 1480 мг на 100 г, и концентрация проантоцианидин е 664 мг на 100 г. [3] [4]. Тези стойности са сред най-високите измерени в растенията към днешна дата. В черната арония се съдържат по-високи нива на антоцианини, отколкото в лилавата (*Aronia prunifolia*) или червената арония (*Aronia arbutifolia*).

В сравнение с грейпфрута и гроздето, които са едни от най-много лабораторно изследваните плодове за полифеноли, аронията съдържа пет пъти повече полифеноли и антоцианините от тях. На фиг. 1 е сравнено съдържанието на антоциани в сухо вещество и в свежи плодове на арония, акай, касис, червена и синя боровинка.

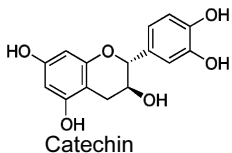


Фиг. 1 Сравнителна диаграма на антоциани.

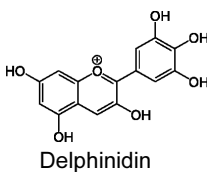
След анализ на полифеноли в аронията са изолирани следните химични съединения: cyanidin-3-galactoside, cyanidin-3-arabinoside, quercetin-3-glycoside, epicatechin, caffeic acid, delphinidin, petunidin, pelargonidin, peonidin, and malvidin. [3]. С изключение на кафеевата киселина останалите съединения са членове от групата на флавоноидите.



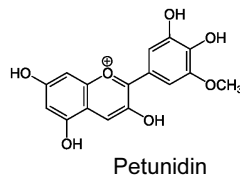
Caffeic acid



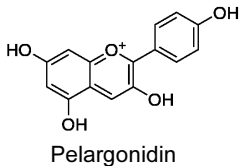
Catechin



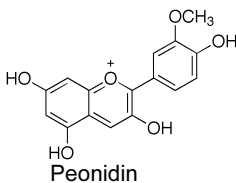
Delphinidin



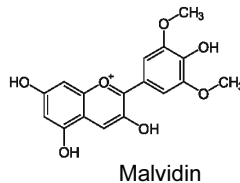
Petunidin



Pelargonidin



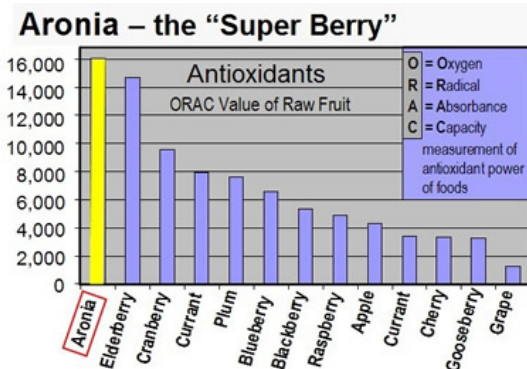
Peonidin



Malvidin

В стандартни измервания на антиоксидантна активност, на улавяне на кислородни радикали (oxygen radical absorbance capacity, ORAC) показани на графика 2, се вижда че аронията е с една от най-високите стойности в сравнение с други плодове – 16, 062 микромола TROLOX Eq. на 100 г. [3]. Съединенията, които допринасят за тази висока стойност са както антоцианини, така и проантоцианидини, като нивото на проантоцианидин е най-високо, с което може да се обясни силният стипчив вкус на аронията. [3]

Няма ясни доказателства за връзката между стойностите за ORAC на храната и каква полза има тя за здравето на човека. Предполага се, че храните, с по-високи по стойности на ORAC са по-ефективни при улавянето на свободни радикали, като по този начин могат да се забавят окислителните процеси и по този начин да се предпазва от оксидативния стрес.



Фиг. 2 Стойности на ORAC в свежи плодове.

Богатото съдържание на антиоксиданти в аронията може да се използва, като хранителна профилактика за намаляване на риска от заболявания, причинени от оксидативен стрес.

- ❖ Рак на дебелото черво (Lala et al., 2006) ,
- ❖ Сърдечно-съдови заболявания (Bell & Gochenaur, 2006) ,
- ❖ Хронично възпаление (Han et al., 2005.),
- ❖ пептична язва (Valcheva-Kuzmanova et al., 2005),,
- ❖ Възпаление на окото , увеит (Ohgami et al., 2005) ,
- ❖ Чернодробна недостатъчност (Valcheva-Kuzmanova et al., 2004).

Съвместно с витамин С и при наличието на калций, полифенолите в аронията укрепват съединителната тъкан и пази от капилярни кръвоизливи - особено в мозъка и сърцето. Повечето от витамините, които се съдържат в аронията са Витамини А , В , Р , група В е богата на витамини - В9 , В6 , В2 , витамин Е и бета - каротин , антоцианини и танин . В допълнение към витамините се съдържат минерали и основни елементи на организма , особено калий, калций , желязо, манган , молибден, йод и фосфор [5].

Освен вкусовите си качества сокът на аронията има редица полезни ефекти и свойства:

❖ Антирадиационен ефект - необходим за работещите с компютри, ползващите мобилни телефони, телеманиаци, и в условия на други радиационни лъчения. Мощен антиоксидантен и мутагенен ефект - от 3 до 5 пъти по-силен от

останалите витамини А, С, Е. Унищожава свободните вредни радикали, които увреждат клетъчната мембрана и променят нормалният състав на клетките. Успешно може да се ползва в комплекса от мерки за борба с раковите образувания.

❖ Тонизиращ ефект - повишава жизнените сили на организма, подпомага преодоляването на нервните разстройства и преумора, стимулира регенерирането на мускулната и костна тъкан, кръвообразуването и обмяната на веществата.

❖ Антисептични свойства - мощно средство за борба с грипа предпазва от вирусни и бактериални инфекции, облекчава бронхити. С високо съдържание на йод, влияе благотворно на растежа при децата, както и на йододефицитни заболявания (ендемична гуша).

❖ Противоалергичен ефект - благоприятен при различни алергични реакции. Използва се при хипоациден гастрит (с намалена секреция на стомашен сок), кръвоизливи, анемии, ревматизм. Най-подходящ за бременни, деца, диабетици, активни спортисти, ползващи големи количества изкуствени стимулатори, Незаменим при пречистващи организма диети. В съчетание с плод или натурален ябълков сок, стимулира мощно очистващо действие на кръвоносната и отделителната системи [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Огромното наличие на антиоксиданти в аронията служи като средство за предотвратяване и намаляване на риска от заболявания причинени от оксидантен стрес. Поддържайки висока еластичност и нормална пропускливост на стените на кръвоносните съдове, сокът от арония понижава кръвното налягане, очиства съдовите стени от атеросклеротични плаки. Свеж сок от арония, приеман по 50 мл 3 пъти дневно, има отличен, клинично доказан ефект при хипертония. Той е безценен и като профилактично средство и при рехабилитация след мозъчен инсулт, сърдечен инфаркт и други болести на сърдечно-съдовата система.

Комбинацията между полифеноли и витамин С подпомага освобождаването на човешкия организъм от радиоактивни вещества и йони на тежки метали. Сокът от арония има хормоноподобен ефект и допринася за разпадането на адреналина. Успешно може да се ползва против ракови образувания. Аронията тонизира организма, възвръща жизнените сили, подпомага преодоляването на нервните разстройства и преумората, стимулира регенерирането на мускулната и костната тъкан, кръвообразуването и обмяната на веществата.

Плодовете на аронията се характеризират с истинско богатство от витамини и минерали. Най-високо е съдържание на витамин Р. В това отношение аронията е абсолютен рекордьор сред плодовете. Значимо е количеството на калия, калция, фосфора, магнезия, желязото, а от микроелементите най-добре са представени йод, манган, мед, молибден. Не по-малко са и органичните киселини - лимонена, ябълчна и янтарна. Представително е количеството на пектинови, дъбилни и багрилни вещества.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. <http://aronia-bg.com/bg/index.html>
- [2]. "Total polyphenols in black chokeberry". <http://www.phenol-explorer.eu>. Phenol Explorer. 2014. Retrieved 27 March 2014.
- [3]. Wu X, Gu L, Prior RL, McKay S (2004). "Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of Ribes, Aronia and Sambucus and their antioxidant capacity". Journal of Agricultural and Food Chemistry 52 (26): 7846–56. doi:10.1021/jf0486850. PMID 15612766.
- [4]. Wu X et al. (2006). "Concentrations of anthocyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption". Journal of Agricultural and Food

Chemistry 54 (1): 4069–75. doi:10.1021/jf060300l. PMID 16719536.

[5] http://www.aronija.com.hr/en_US/ljekovita-svojstva.htm

За контакти:

Живка Иванова Иванова, студент IV курс Химични технологии

e-mail: ivanova_jivka@abv.bg

ас. Владислав Йотов, РУ „А.Кънчев” – Филиал Разград

e-mail: vyotov@uni-ruse.bg

Определяне на топлинния ефект на химична реакция при различна температура

автор: Ралица Конова Спиридонова
научен ръководител: доц. д-р Теменужка Хараланова

Determination of thermal effect of the chemical reaction at different temperatures . The thermal effect is an important characteristic for proceeding of a chemical reaction . It can be determined in advance by using data from thermochemical tables. From these data can be determined the change in enthalpy of the chemical reaction to standard condition as well as calculating of the change in enthalpy of any other temperature which is different than the standard one . Experimentally heats of many chemical reactions can be determined by calorimetric methods. In this work are presented and discussed both methods from determining the heat of the chemical reaction.

Keywords: chemical reaction, heat, calorimeter , enthalpy .

ВЪВЕДЕНИЕ

Повечето химични реакции са съпроводени с определен топлинен ефект, наречен топлина на реакцията. Реакциите, които протичат с отделяне на топлина се означават като екзотермични (-Q), а тези при които се поглъща топлина – като ендотермични (+Q). Топлинни ефекти има и при преминаването на едно вещество от едно агрегатно състояние в друго, т.е. при фазовите преходи.

Топлинните ефекти са от голямо значение не само за теорията на химичните процеси, но и за практиката. От технологична и икономическа гледна точка не е без значение дали при даден химичен процес ще се отделя или поглъща топлина. Ето защо познаването на топлината на реакциите е от първостепенна важност.

Топлинните ефекти на някои химични реакции се измерват направо в калориметър. Но тези реакции са малко. Освен това при калориметричното определяне на топлинния ефект се допускат редица грешки, свързани с бавното протичане на реакцията, поради което топлообменът между калориметъра и околността е голям; непълното протичане на реакцията, при което много често е трудно да се установи до каква степен тя се извършва и образуването на странични продукти. [2]

Затова топлинните ефекти се определят основно по косвен път, т. е. на базата на изчисления.

Основните закони, които се използват за определяне на топлинния ефект на дадена химична реакция са законът на Хес и законът на Кирхоф.

Законът на Хес се прилага за химични реакции, които протичат при стандартни условия (температура 298 К или 25°С и налягане 101325 Ра или 1 физична атмосфера). Според него топлинният ефект на една химична реакция зависи само от началното и крайното състояние на веществата, но не и от реакционния път, по който изходните вещества се превръщат в продукти.

Топлинният ефект на една химична реакция е равен на сумата от топлините на образуване на продуктите минус сумата от топлините на образуване на изходните вещества, като се вземе предвид броя на молекулите, с които участват веществата:

$$Q = (Q_1 + Q_2 + \dots) - (Q_1' + Q_2' + \dots)$$

където Q_1 и Q_2 са топлини на образуване на продуктите, а Q_1' и Q_2' са топлини на образуване на изходните вещества.

Когато е необходима да се определи топлинният ефект на една реакция при температура, различна от стандартната (298К) се използва законът на Кирхоф. Този закон изразява зависимостта на топлинния ефект на реакцията от температурата.

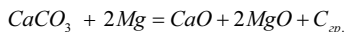
$$\frac{dQ}{dT} = C_2 - C_1 \quad \text{или} \quad \frac{dQ}{dT} = \Delta C$$

където C_2 и C_1 са топлинните капацитети на продуктите и изходните вещества, а ΔC - съответно тяхната разлика. [1]

ИЗЛОЖЕНИЕ

I. Определяне на толината на химична реакция по косвен път

В тази работа ще покаже как е определена топлината на химична реакция по косвен път на базата на термодинамична таблица.



$$T = 298K$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{CaO}^{\circ} + 2\Delta H_{MgO}^{\circ} - \Delta H_{CaCO_3}^{\circ} \quad (1)$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -635,58 kJ/mol$$

Тъй като $\Delta H_{298}^{\circ} < 0$, то реакцията е екзотермична.

$$T = 1000K$$

$$\Delta H_{1000} = \Delta H^{\circ} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT \quad (2)$$

$$\Delta H_{1000}^{\circ} = -631,58.10^3 + \Delta a.702 + \Delta b.4,56.10^5 + \Delta c'.2,36.10^{-3}$$

$$\Delta a = a_{CaO} + 2a_{MgO} + a_{C_{zp.}} - 2a_{Mg} - a_{CaCO_3} \quad (3)$$

$$\Delta a = 49,63 + 2.42,59 + 17,15 - 2.22,3 - 104,5 = 2,86$$

$$\Delta b = b_{CaO} + 2b_{MgO} + b_{C_{zp.}} - 2b_{Mg} - 2b_{CaCO_3} \quad (4)$$

$$\Delta b = 4,52 + 2.7,28 + 4,27 - 2.10,64 - 21,92 = -19,85.10^{-3}$$

$$\Delta c' = c'_{CaO} + 2c'_{MgO} + c'_{C_{zp.}} - 2c'_{Mg} - c'_{CaCO_3} \quad (5)$$

$$\Delta c' = -6,95 - 2.6,19 - 8,79 + 2.0,42 + 25,94 = -1,34.10^5$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000} &= -631,58.10^3 + 2.86.702 - 19,85.10^{-3}.4,56.10^5 - 1,34.10^5.2.36.10^{-3} = \\ &= -6,38940.10^5 J = -638,94 kJ/mol \end{aligned}$$

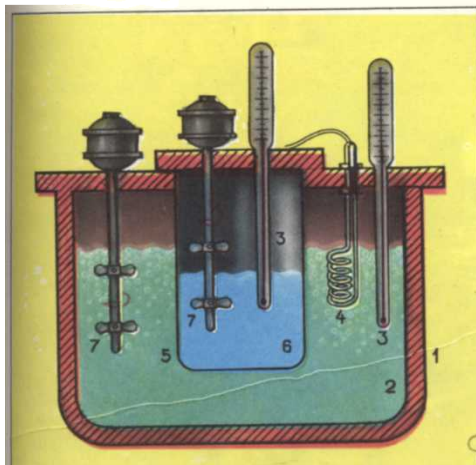
Тъй като $\Delta H_{1000} < 0$, то реакцията отново е екзотермична.

I. Определяне топлината на химична реакция по калориметричен метод

Описание на методиката

Опитното определяне на топлините на химични реакции, както и на редица физикохимични процеси, се извършва в специални апарати, наречени калориметри [фиг.1]. Топлината, която се отделя или поглъща в резултат на протичането на изследвания процес в калориметъра, се намира чрез калориметричния метод. Принципът на този метод се основава на уравнението на топлинния баланс в калориметричната система: $Q = -C. \Delta T$ [4]

C Q е означена топлината на процеса, с C – общият топлинен капацитет на калориметричната система, а с ΔT – изменението на температурата на калориметъра в резултат на протичането на процеса. Когато изследваният процес е съпроводен с отделяне на топлина, т.е. $Q < 0$, температурата на калориметричната система се повишава и $\Delta T > 0$. Ако процесът е ендотермичен, неговата топлина $Q > 0$ и температурата на калориметъра се понижава, т.е. $\Delta T < 0$. [3]



Фиг. 1 Схема на най-прост калориметър:

1 – външен съд, чиито стени осигуряват топлинна изолация на работната течност (2), за да няма неконтролиран топлинен обмен с околната среда; 2 – работна течност; 3 – термометри; 4 – нагревател, регулиращ температурата на работната течност, който за работа при понижена температура се заменя с охлаждащо устройство; 5 – вътрешен съд с метални стени, които осигуряват предаване на топлината от реагиращата смес от вещества (6) към работната течност; 6 – реагираща смес от вещества; 7 – бъркалки.

1.1. Определяне на топлината на неутрализация

Количеството топлина, което се отделя при процеса неутрализация, отнесена за един мол-еквивалент киселина или основа, се нарича топлина на неутрализация. Нейната стойност зависи от природата и концентрацията на реагиращите вещества, от условията на провеждане на процеса – температура, налягане и др.

Неутрализационната топлина за 1 мол киселина се изчислява по формулата:

$$\Delta H_{\text{неутр.}} = \frac{-C \cdot \Delta T}{n_{\text{к-на}}} \quad (6)$$

където n са моловете киселина, които се съдържат във взетия обем. [4]

Обработка на опитните данни

Опитните данни се представят графично в координати температура - време. От получената крива се намира действителното изменение на температурата ΔT в резултат на неутрализацията, като се използва графичния метод.

За изчисление на топлинния капацитет на цялата система се сумират произведенията от масите на отделните еднородни части на системата – m_1 и съответната стойност на специфичните топлини C_1 и произведението от обема на потопената част от термометъра V и специфичната обемна топлина на живака и стъклото C .

$$W = \sum C_i m_i + V.C \quad (7)$$

$$C = m_{cm.} . C_{cm.} + m_{\delta.} . C_{Cu} + m_{NaOH} . C_{NaOH} + m_{HCl} . C_{HCl} + V . C_{Hg/cm.} \quad (8)$$

$$C = 206,574 J / K.mol$$

$$\Delta T = 6^{\circ}C$$

$$\Delta H_{неутр.} = -5424,1838 J / mol$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определена е топлината на химична реакция по косвен път при две температури.

2. Установено е, че разглежданата реакция е екзотермична и за двете температури.

3. Определена е топлината на реакция на неутрализация на силна киселина със силен хидроксид по лабораторен начин.

4. Направени са изчисления и е установено, че реакцията е екзотермична.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Андреев М.П., Людсканов В.Г., Лабораторна физика, София, 1975
- [2] Раев Н., Химична термодинамика, „УХТ“, Пловдив, 2008
- [3] Соколова Е., Велева Ст., Ръководство за лабораторни упражнения по физикохимия, София, 1993
- [4] Хараланова Т., Гиргинов Кр., Физикохимия, Русе, 2012

За контакти:

Ралица Конова Спиридонова, студент 2 курс, специалност “Биотехнологии”,
GSM:0886643138, e-mail: ralito_ko@abv.bg
доц. д-р Теменужка Хараланова, катедра “Химия и химични технологии”,
РУ “Ангел Кънчев” - Филиал Разград, e-mail: haralanova97@abv.bg

Компостиране на твърди биоразградими отпадъци

автор: Милка Найденова Неделчева

научен ръководител: гл. ас. д-р Севдалина Тодорова

Composting of solid biodegradable waste: Proper waste management is an important current issue in modern society, which deserves special attention not only on the part of public authorities, but also on the part of common citizens. The more expensive waste disposal becomes and the more caring society is for the environment, the faster we should find alternative solutions for bio-waste utilization, since waste is not just rubbish, but it is also a raw material which can be used with profit. Composting is a method which converts organic waste into a useful product – compost. Compost is organic matter that has been decomposed and recycled as a fertilizer and soil amendment. The compost itself is beneficial for the land in many ways, including as a soil conditioner, a fertilizer, addition of vital humus or humic acids, and as a natural pesticide for soil. It is a key ingredient in organic farming.

Key words: bio-waste, utilization, composting, compost

ВЪВЕДЕНИЕ

Понятието биоотпадък се въвежда в новата Рамкова директива за отпадъците 2008/98/ЕО.

Биоотпадъците са нова концепция в законодателството [1]. Това са биоразградими отпадъци от паркове и градини, хранителни и кухненски отпадъци от домакинствата, ресторантите, заведенията за обществено хранене и търговските обекти, както и подобни отпадъци от хранително-преработвателните предприятия. В потока твърди битови отпадъци, които образуваме постоянно, средно 40-50% са биоразградими, като тяхната фракция варира в зависимост от населеното място и сезона. Ако тази фракция се преработи, оползотвори и рециклира, количеството битови отпадъци за депониране ще намалее значително. Това е пътят за постигане на целите на Европейския съюз за намаляване количествата на биоразградимите отпадъци за депониране. Конкретните цели са до края на 2020 г. количествата биоразградими битови отпадъци, предназначени за депониране, да се редуцират с 65% спрямо образуваните през 1995 г. [1, 4]

Трите биологично базирани алтернативи на депонирането за биоотпадъците са много различни като концепция, механизми и крайни резултати. Всички те са доказали ефективността си и изборът се прави в зависимост от конкретните условия, крайните цели и възможностите за инвестиции.

- Механично-биологичното третиране е компресиране обема на отпадъците и стабилизирането им до форма, подходяща за депониране. Така те не отделят парникови газове. Тази технология се прилага за неразделно събирани смесени битови отпадъци.

- Анаеробното третиране пък превръща биоотпадъците в горива и енергия.

- Компостирането, за разлика от предходните две алтернативи, е форма на рециклиране, при която биоотпадъкът се превръща в компост и чрез него може отново да се включи в естествения кръговрат на веществата, влизайки в изграждането на живата материя. Нещо като да рециклираш стари вестници и да използваш получената хартия за отпечатване на нови, но при компостирането технологията следва естествения природен модел на процесите. Това е едно подпомагано от човека връщане на живота на биоразградимите отпадъци.

Целта на настоящата работа е да се направи кратък преглед на биотехнологичните аспекти на компостирането, като се фокусира върху процентите, биохимичните механизми, както и потенциалните екологични последици.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Компостирането е екзотермичен процес, при който органичните субстрати се подлагат на аеробна биодegradация от смесена микробна популация в условия на повишена температура и влажност [2, 5]. В процеса на биодegradацията органичният субстрат претърпява физично и химично превръщане с образуването на стабилен хумифициран краен продукт. Този продукт е ценен за селското стопанство като органичен тор и като средство за подобряване структурата на почвата [5]. Хумифицираните продукти бързо влизат в равновесие с екосистемата, в която са внесени, и не предизвикват сериозни нарушения в нея, както това се наблюдава при внасяне на непреработени органични отпадъци.

Сред отпадъците, които се компостират, спадат хетерогенната градска смет (смес от органични и неорганични компоненти), хомогенните фекални маси от животински ферми, отпадъци от растениевъдството, активна кал и пр. В процеса на компостиране се удовлетворява потребността от O_2 , органичните вещества преминават в по-стабилна форма, отделя се CO_2 и H_2O , а температурата нараства. В естествени условия биодegradацията протича бавно, на повърхността на земята, при температурата на околната среда и предимно анаеробно. Естественото разлагане на органиката може да се ускори, ако преработваният субстрат се събере на купчини, което позволява да се съхрани част от топлината отделяна при ферментациите. Този ускорен процес именно е компостирането [2].

Важни параметри на процеса са отношението C/N и мултидисперсността на субстрата, необходима за нормалната аерация. Фекалните животински маси, активният ил и много растителни отпадъци имат ниско съотношение C/N, висока влажност и лошо се поддават на аерация. Те трябва да се смесват с твърд материал (пълнител) сорбиращ влагата, който обезпечава допълнителен въглерод и нуждата за аерирането структура на сместа. Най-добрият пълнител се явява сламата, но може да се добавят листа, стърготини и др.

В зависимост от мащабите и мястото на протичане на процесите компостирането бива домашно, промишлено и централизирано (общинско). А според системите компостиращите инсталации се делят най-общо на отворени и затворени. Отворените системи са с механично преобръщане или с форсирана аерация, а затворените биват тунели, силози, биоклетки и биореактори. Изборът се прави според вида и количеството на отпадъка. Вземат се предвид наличие или липса на предварително разделно събиране на биоразградимите отпадъци, ангажираност и мотивация на населението, възможности за финансиране и реализиране на крайния продукт. Ако става въпрос за компостиране само на зелени отпадъци от паркове и градини, се препоръчва откритото компостиране. Закритите системи са по-подходящи за биоразградими битови отпадъци. Тъй като основен проблем при компостирането е справянето с неприятните миризми, при инсталации с капацитет над 20 000 t/год. процесът протича в закрити помещения, с възможност за улавяне и премахване на неприятните миризми.

Продукенти

Бактерии

Най-напред в компостера се заселват бактериите [2, 6]. Те представляват доминиращата част от агентите при процеса, тъй като числено са около сто пъти повече от другите категории микроорганизми. Бактериите разграждат органичната материя до форма, усвояема за другите организми. Най-ефективни агенти за разграждането са тези, които са по-активни при по-високи температури и допринасят най-много за ускоряване процеса на компостиране [3].

Актиномицети

Актиномицетите образуват сивкава мрежо-подобна маса, която може да се види още в ранния стадий на разлагане на материята. На тях се дължи приятният земен мирис, който възниква и се поддържа в съда за компостиране. Те действат

предимно върху дървесните материали [6]. В своята биохимична дейност те продуцират антибиотични вещества, които убиват някои патогенни микроорганизми.

Фунги

Осъществяваните от тях процеси на разлагане са бавни в сравнение с бактериалните. Наличието им в компостиращия материал означава, че компостът се развива добре.

Червеи

Като вторични разлагащи организми, те се развиват в компоста, когато бактериите и фунгите са приключили своята работа.

Стоножки

Стоножките доста често се срещат в почвата и в съдовете за компост. Като хищник, те се хранят с почти всички видове безгръбначни.

Голи охлюви и охлюви

Компостерът предлага на охлювите лесно достъпна храна, намираща се в спокойна, защитена околна среда.

Мокрици

Мокриците са друг организъм, специализирал се в разграждане на целулозни влакна като тези, намиращи се в материалите от дървесен произход.

Мравки

Ако мравки основат своя колония в съда за компост, те не нарушават компостирането, а го подпомагат. Правейки тунелчета в материала, те улесняват достъпа на въздух, а също така разграждат някои вещества. Обаче като цяло, тяхното присъствие може да се приеме като индикатор, че сместа е много суха.

Технологична схема

Органичната маса в твърдите отпадъци се разгражда чрез ускорени биохимични процеси. При тях протича частична минерализация с отделяне на газови продукти (въглероден диоксид, водни пари, метан) и образуване на твърд хумусоподобен минерален продукт (органоминерален тор), който е много ценен за повишаване на плодородието на почвите [2, 6].

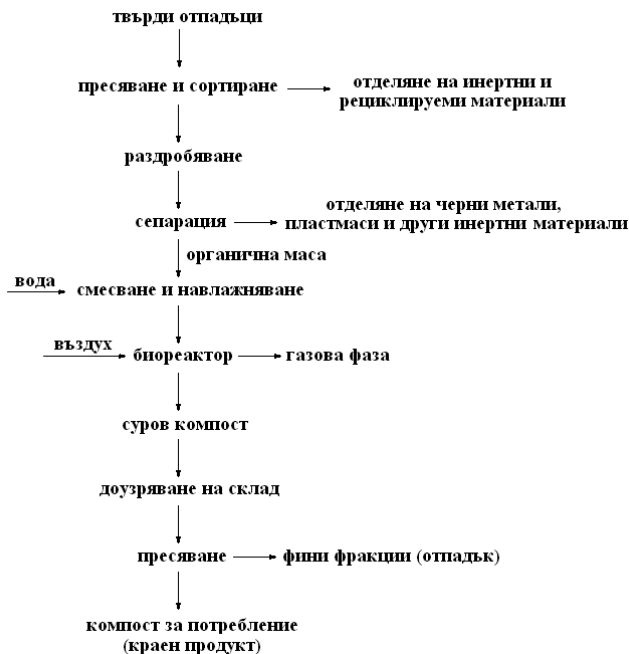
Компостирането на биоразградимите твърди отпадъци се провежда в присъствие на кислород (аеробна среда), при което температурата в масата се повишава сравнително бързо. За скоростта и степента на протичане на аеробния процес голямо значение имат влажността, съставът и размерите на отпадъците. Схематично процесът на компостиране е представен на фигура 1.

Параметри на компостирането

1) Разделяне. Желателно е компостирането да протича с максимум органична маса и минимум неорганични вещества. Затова от входящите отпадъци трябва да се отделят стъкло, метал (мед, олово, цинк), пластмаса и пр.

2) Дисперсност на частиците. Оптималният размер за системи с разбъркване и принудителна аерация е 12,5 mm, а за неподвижни купчини с естествена аерация - 50 mm. Ако частиците са с много малки размери, се наблюдава уплътняване на порите и понижение на вентилацията и разбъркването.

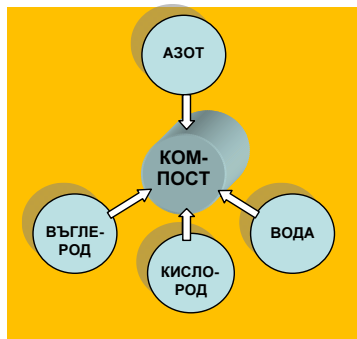
3) Хранителни вещества. Основно се следи отношението $C/N=25/1-30/1$ и рядко концентрацията на фосфор. Ако $C/N>25/1$ ще настъпи бавно окисление на излишния въглерод до $C/N>10/1$. При $C/N<25/1$ азотът ще се отделя като амоняк в големи количества. На по-късен етап, когато амонякът (инхибитор на N-фиксацията) намалее, азотфиксиращите бактерии допълват азотните загуби. Добавянето на фосфати като суперфосфат и пр. може да компенсират понижението съотношение $C/N<25/1$. Това обаче оскъпява компостирането.



Фиг. 1 Принципова схема на непрекъснат процес на компостиране

4) Влажност. При влажност под 30 % от общата маса скоростта на биологичните процеси рязко спада, а при влажност под 20 % те почти се прекратяват. Прекалено високата влажност запълва порите, доставящи O_2 , и биодegradационните процеси се забавят. Някои субстрати, като хартия, бързо се променят (слепват се в еднородна маса) при намокряне, а други, като слама, трески, са структурно устойчиви. Следователно, в зависимост от природата и размера на частиците на носителя, оптималната влажност е 50-60 %.

5) Аерация. Тя зависи от свободния обем между частиците на носителя и бива естествена и изкуствена. Естествената аерация е недостатъчна, защото остават анаеробни централните зони на компостируемата маса. Принудителната аерация позволява ефективно отделяне на топлината, влагата и CO_2 . През мезофилния етап тя е ниска, през термофилния е максимална, а на етап изстиване и съзряване пада до нула. Четирите основни елемента на компостирането са представени на фигура 2.



Фиг. 2 Основни елементи на компостирането

6) Разбъркване. Чрез него се осигурява диспергирането на субстрата, нараства специфичната повърхност, ускорява се дифузията на O_2 и на др. газове и вещества. Прекомерното разбъркване е скъпо, води до охлаждане и изсъхване на компостируемата маса и до разкъсване на мицела от плесени и актиномицети.

7) Добавки. За повишаване скоростта на компостиране се прибавят химични, растителни и бактериални добавки [3].

8) Топлоотделяне и размери на купчините. Белтъците, въглехидратите и липидите имат топлина на изгаряне в границите 9-40 kJ/g. Липидите като правило имат два пъти повече енергия на грам от белтъците и въглехидратите. Общото топлоотделяне ще зависи от количеството реагиращ материал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В управлението на битовите отпадъци компостирането има решаваща роля в намаляване на въздействието върху околната среда от депонирането. Към ползите от разделното събиране на биоотпадъците могат да се прибавят освен отклоняването им от депата, увеличаване на калоричността на останалата част от смесените битови отпадъци и създаването на по-чиста фракция от биологични отпадъци, от която може да се произведе висококачествен компост. По този начин се подобрява общото оползотворяване на ресурсите от отпадъците.

Полученият при компостирането продукт – компост, е ценна суровина, която се използва като тор, подобрител на почвата или мулч. Той увеличава хранителните вещества в почвата, подпомага задържането на влага в нея и задушава плевелите. С използване на компост може да се намали необходимостта от прилагане на изкуствени торове и пестициди. Това от своя страна намалява вероятността от попадане на вредните вещества от почвата в повърхностните и подпочвените води. Компостирането е също така начин да се борим с изменението на климата, тъй като намалявайки отпадъците на депото, намаляват и емисиите на парникови газове.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Закон за управление на отпадъците (ЗУО), обнародван в ДВ No 53 от 13 юли 2012 г.; <http://www3.moew.government.bg/?show=top&cid=396>
- [2]. Медарева, М. Технология на компостирането – превод от италиански, Издателство "Книжен тигър", София, ISBN 954-8853-59-0
- [3]. Тодорова С. Компостиране на органични отпадъци чрез използване на бактериална добавка. НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ, 2013, 52, 10.2, 239-245
- [4]. Blumenthal, K. 2011. Generation and treatment of municipal waste. Eurostat, Statistics in focus, Environment and energy, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 31; http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_OFFPUB/KS-SF-11-031/EN/KS-SF-11-031-EN.PDF
- [5]. Maynard, A. A. 2000. Compost: the process and research. The Connecticut Agricultural Experiment Station, Bulletin n. 966, Luglio 2000, 14 pp.
- [6]. http://eartheasy.com/grow_compost.html

За контакти:

Милка Найденова Неделчева - студент 3 курс, специалност Биотехнологии, GSM +359 885212841

гл. ас. д-р Севдалина Тодорова, катедра „Биотехнологии и хранителни технологии“, РУ „Ангел Кънчев“ – Филиал Разград, GSM +359 882889313, e-mail: stodorova@uni-ruse.bg

Сравнителна характеристика на каолини за керамичната промишленост марки В₀ и D₁

автор: Пейо Пеев

научен ръководител: доц. д-р М. Станчева

Comparative characteristics of the brand kaolin B₀ and D₁: Deposits in Vetovoregion is characterized by a high content of " sand " components - 60-73 %. Mineral composition prevails quartz - about 68-70 %. The content of " clay fraction " is 18-20 %. Chemically Kaolin is characterized by a high content of SiO₂, Fe₂O₃, MgO and K₂O and a low content of Al₂O₃ and TiO₂. Deposits in Kaolinovo area is characterized by multiple and relatively small in size but at the expense of deepforms. All fields in this area was marked by a high average content of " clay fraction " - 25,0-29,0%, Al₂O₃ (35,5-39,5%) and TiO₂ (0,55-0,65%) and lower values of SiO₂ (50,5-55,8%) and Fe₂O₃ (0,63-1,10%).

Key words: enriched kaolin, prove, analysis, plasticity.

ВЪВЕДЕНИЕ

Каолинът е относително фина, бяла глина, която може да бъде описана по принцип като хидратиран алумосиликат. Каолинитът (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) е бял минерал или оцветен от различни примеси. Твърдостта му по Моос е 2, а относителната плътност около 2,5. Първоначално каолина се диспергира във вода, обезпесчава (обикновено като отстраняване на частици по-едри от около 44 микрона) и след това обогатяване на суспензията. Обезпесчаването включва отстраняване на едрите частици или едър пясък чрез пресяване, гравитационна седиментация и употребата на циклонен сепаратор. Макар, че обезпесчаването отстранява някои от замърсителите, такива като рutil, пирит, марказит, кварц, мусковит, кианит и др., главната цел на обезпесчаването е да се отстранят едрите частици, които не са приемливи в каолиновите рецептури използвани като пигменти или пълнители.[1]

ИЗЛОЖЕНИЕ

Находищата във Ветово се отличават с високо съдържание на „пясъчната“ компонента - 60-73%. В минералния им състав преобладава кварц - около 68-70%. Съдържанието на „глинестата фракция“ е 18-20%. По химичен състав каолинитът се отличава с високо съдържание на SiO₂, Fe₂O₃, MgO и K₂O и най-ниско съдържание на Al₂O₃ и TiO₂. Находищата в Каолиновския район се характеризират с множество и сравнително малки по площ, но за сметка на това, дълбоки палеокарстови форми. Всички находища в този район се отличат с високо средно съдържание на „глинеста фракция“ - 25,0-29,0%, Al₂O₃ (35,5-39,5%) и TiO₂ (0,55-0,65%) и по-ниски стойности на SiO₂ (50,5-55,8%) и Fe₂O₃ (0,63-1,10%).[2]

Основните марки каолини, произвеждани в обогатителна фабрика Каолиново със суровина от рудник Каолиново са:

- Обогатен каолин марка K2 – за производство на санитарни изделия
 - Обогатен каолин марка D1 – за производство на порцелан
 - Обогатен каолин марка B0 екстра – за производството на глазури за керамични изделия
 - Обогатен каолин K2 санитарни - за производство на санитарни изделия
- Основните марки каолини, произвеждани в обогатителни фабрики Ветово и Сеново със суровина от рудник Ветово са:
- Обогатен каолин марка B0 глазе – за производство на глазури
 - Обогатен каолин B0 – за производство на санитарни изделия и порцелан
 - Обогатен каолин B1 - за производство на плочки
 - Млян каолин марки KMA и KMB – пълнител за бои
 - Избелен каолин KX0 и KX1 – пълнител за хартия

- Каолин с естествена белота КХЗ – пълнител за хартия
- Избелен фино дисперсен каолин ФДК1 и ФДК2 – за покритие на хартия.[3]

Лабораторни изследвания

Лабораторните изпитвания са както следва:

1. Химичен анализ – съдържание на Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O и Na_2O – използвани са апаратури Рентгено-флуоресцентен спектрофотометър Bruker S4 Explorer и Атомно Емисионен спектрофотометър AES-ICP, VISTA-MPX.

AES -ICP е вид атомно-емисионен анализ с използване на плазма. Плазмата се поддържа по индуктивен начин /за сметка енергията на високочестотно магнитно поле/ в аргонова среда и атмосферно налягане в специално конструирана горелка на апарата. Пробата под формата на разтвор се въвежда в индуктивно-свързаната плазма.

2. Зърнометричен състав – използвана е аналитична система SediGraph 5100, Micromeritics

Разпределението на частиците по големина отразява статистично тяхната зърнометрия. Размерът за големината на зърната в случая, представлява седиментационния еквивалентен диаметър или т.н. диаметър по Стокс на сферообразни частици с еднаква скорост на утаяване и плътност.

3. Минерален състав – използван е рентгенов дифрактометър Siemens D500.

Рентгеноструктурният анализ се основава на преминаването на сноп от рентгенови лъчи през пробата, дифракцията им и регистрирането на импулсите от детектор.

4. Белота на пробите след изпичане - използван е апарат за цветови измервания Datacolor ELREPHO 450 – белотата се измерва като коефициент на отражение R при 457 нанометра дължина на вълната. Освен белота измерват се и показателите:

L^* - по оста бяло - черно от цветовата диаграма

a^* - по оста зелено ($-a^*$) - червено ($+a^*$)

b^* - по оста синьо($-b^*$) - жълто ($+b^*$)

Това са много важни показатели за керамичната промишленост, защото се получава информация и за цветовия нюанс на пробите след изпичане.

5. Свиваемост – свиваемостта се провежда върху квадратни плочки със страна 50.0 mm, формувани от пластично тесто.

Определя се линейната свиваемост на керамични каолини и глини, изсушени при температура 110°C, както и изпечени при различни температури. Характеризира се с намаляване линейните размери на формованите образци при съответните температури. Изразява се в проценти, спрямо първоначалните размери на пробните тела. Изпичането на образците става във високотемпературна лабораторна пещ Carbolite 1500°C.

6. Водопоглъщане – водопоглъщането се провежда върху същите плочки, на които е направена свиваемост.

7. Пластичност – пластичността е определена по метода на Пфеферкорн. Използван е анализатор Pfeferkorn.

8. Данни за леене - при формоване на керамични изделия чрез отливане, налятата в гипсови форми течна маса /шликер/, отдавайки водата си на формите, се сгъстява и превръща в пластично тесто. С течение на времето това тесто се уплътнява, свива се и се отделя от повърхността на формите. След изсушаване се измерва дебелината на образуваната форма, която е показател за скоростта на набиране на череп. Освен скоростта на набиране на череп важни параметри са концентрацията на каолиновата суспензия, при която може да се проведе леенето, както и количеството на необходимия диспергатор. Вискозитета на суспензията се определя на вискозиметър Brookfield DVII.

9. Механична якост на огъване – използван е анализатор на Netzsch модел 401-3. Якостта на огъване представлява маскимальното напрежение, при което материалът се разрушава под действието на огъващи усилия върху него. Използваните образци са подготвени от пластично тесто и сечението е с кръгла форма – размери дължина 150 ± 1 mm и диаметър 10 ± 1 mm.

Химико-технологичните параметри на изследваните каолини са показани в таблица 1.

Таблица 1 Сравнителен анализ на керамични каолини

1. Химичен състав, %:	Д1	Во
SiO ₂	49,84	52,20
Al ₂ O ₃	35,50	33,41
Fe ₂ O ₃	0,62	0,82
TiO ₂	0,33	0,29
CaO	0,18	0,24
MgO	0,17	0,22
K ₂ O	0,74	1,08
Na ₂ O	0,10	0,15
L.o.i	12,35	11,45
2. Минераложки състав:	каолинит ~ 83 %	каолинит ~ 76 %
	кварц ~ 8 %	кварц ~ 12 %
	сляда ~ 7 %	сляда ~ 10 %
	други ~ 2 %	други ~ 2 %
3. Мокър остатък на сито 56 μ m, %	0,01	0,006
4. PSD /Sedigraph/, %		
< 10 μ m	97,2	97,7
< 5 μ m	85,1	90,7
< 2 μ m	64,4	68,2
d 50, μ m	0,979	0,824
5. Механична якост на огъване на пластично тяло при 110°C, kg/cm ² /Netzsch 401-3/	min. 7,5	min. 10,50
6. Белота, %		
при 110°C	80,0 $\pm$ 1,5	79,0 $\pm$ 1,5
при 1180°C	91,1 $\pm$ 1,5	89,0 $\pm$ 1,5
при 1200°C	92,1 $\pm$ 1,5	89,7 $\pm$ 1,5
при 1280°C	89,9 $\pm$ 1,5	87,2 $\pm$ 1,5
при 1350°C	89,0 $\pm$ 1,5	84,7 $\pm$ 1,5
7. Линейна свиваемост, %		
при 110°C	2,9 $\pm$ 1,0	3,0 $\pm$ 1,0
при 1180°C	8,5 $\pm$ 1,0	11,0 $\pm$ 1,0
при 1200°C	9,5 $\pm$ 1,0	12,0 $\pm$ 1,0
при 1280°C	15,0 $\pm$ 1,0	17,0 $\pm$ 1,0
при 1350°C	17,8 $\pm$ 1,0	18,0 $\pm$ 1,0
8. Водопоглъщане, %		
при 1180°C	24,5 $\pm$ 1,0	20,0 $\pm$ 1,0
при 1200°C	22,0 $\pm$ 1,0	19,0 $\pm$ 1,0

при 1280°C	10,7 ± 1,0	6,0 ± 1,0
при 1350°C	3,0 ± 1,0	1,5,0 ± 1,0
9. Пластичност по метода на Пфеферкорн , /A=3,3/	30,0 ± 1,0	32,0 ± 1,0
10. Данни за отливане /Вискозиметър „Брукфийлд“ модел DV-II; шпиндел №3, скорост на въртене на шпиндела – 20 об/мин., температура 23°C±1/		
Максимална концентрация за вискозитет 5pS, %	66,0 ± 2,0	63,0 ± 2,0
Оптимална концентрация диспергатор за 5pS, %	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Скорост на леене, mm ² /min	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1

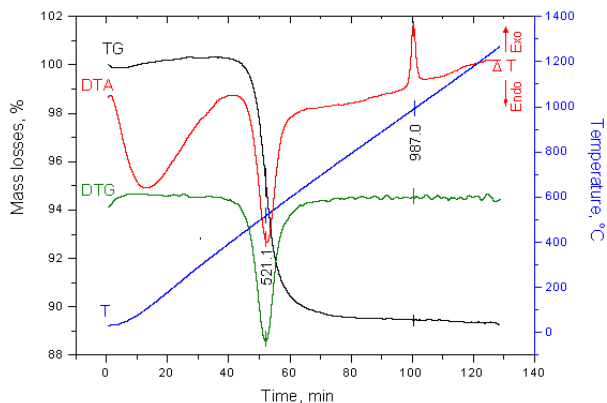
Пластичност или способност за формване е свойството на глинестите материали да дават след прибавяне на вода тесто, способно да приема под въздействие на външни сили желана форма, която се запазва след изсушаването и изпичането. Пластичността е едно от най-главните и ценни свойства на глинестите минерали, на което се основават често повечето от процесите в керамичните производства. Между пластичността и другите свойства на глинестите минерали съществуват тесни зависимости. Така например, колкото глината е по-пластична, толкова по-големи са формовъчната влажност, свиваемостта при сушенето, свързващата способност и якостта в сухо състояние, а сушенето протича по-бавно и трудно.

Пластичните свойства на глинестите материали зависят от редица актори, като дисперсност и минерален вид на основния глинест компонент, наличност и вид на други пластични и не пластични минерали, йони и разтворими соли, органични вещества и други.

Суровите глини, както и изделията изработени от тях при изсушаване и изпичане намаляват своя обем. Това свойство на глините се нарича свиваемост. За глините и керамичните маси свиваемостта зависи от техния гранулометричен и минерален състав, начина на формиране и влажност.

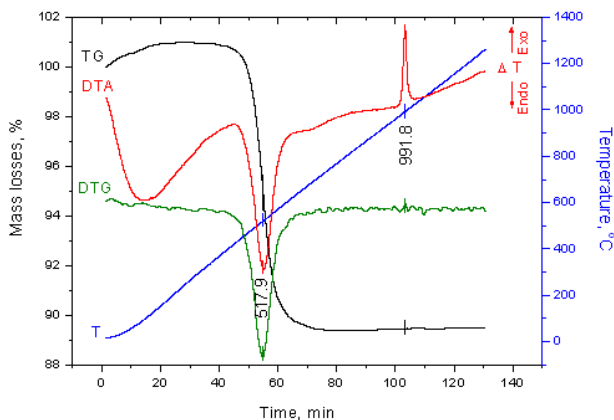
Важен показател е и механичната якост на огъване при сушене. Якостта на огъване представлява максималното напрежение, при което материала се разрушава под действието на сили на огъване. Изразява се съотношението на разрушаващия огъващ момент към съпротивителния момент на сечението.

На каолините марки В0 и Д1 са проведени термогравиметрични анализи, показани на фиг.1 и 2.



Фиг.1. Дериватограма на каолин марка B0

На дериватограмата ясно се вижда ендотермичния ефект при 521,1°C, който се дължи на дехидратацията на каолинита. Екзотермичния ефект при 997,8°C фачална фаза на мултизация.



Фиг2. Дериватограма на каолин марка Д1

При каолин Д1 ендоефектът на дехидратацията е при 517,9°C, а екзоефектът на мултизацията - също при 991,8°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Съпоставяйки химичния състав на двете марки каолин е видно, че каолин марка Д1 е с по-високо съдържание на Al_2O_3 , а относно Fe_2O_3 с по-ниско, което го прави ценна суровина за керамичната промишленост. Същото се отнася и по показател белота, както при 110°C, така и при изпичане.

Показатели механична якост на огъване, линейна свиваемост, пластичност имат по-високи стойности при каолин марка B0. С тези характеристики трябва да се

съобразяват при производство на керамични изделия. Каолините от находищата от Ветово се отличават с по-висок вискозитет, в сравнение с тези от Каолиновски райони.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Герджиков Д., Миладинов П., Спиров К., Андреева В., Технология на фината и специалната керамика, София, 1981
[2] Петров П., О. Георгиева: Каолините на България, АИ „Проф. Марин Дринов“, София, 1997
[3] Стойнов С., Минерология, София, 1983

За контакти

Пейо Николов Пеев, студент IV курс Химични технологии

e-mail: peicho_81@abv.bg

Доц. д-р Милувка Станчева, РУ „А.Кънчев“ – Филиал Разград

e-mail: miluvka_stancheva@abv.bg

Характеристика на фелдшпатова суровина за керамичната промишленост

автор: Нели Начева

научни ръководители: доц. д-р М. Станчева, инж.А. Джебейдинова

Characteristic of feldspar raw material for ceramic industry: Feldspars aren't plastic materials that lower the sintering temperature of the ceramic mass, and increase the density of devices. Melting their action occurs in the baking process and consists in the formation of a melt, which fills the pores between the particles and seal the skull.

Key words: feldspar, minerals, enrichment of raw materials, X-Ray diffraction

ВЪВЕДЕНИЕ

Фелдшпатите са непластични материали, които понижават температурата на спичане на керамичните маси и повишават плътността на изделията. Топилното им действие се проявява в процеса на изпичане и се състои в образуване на стопилка, която запълва порите между частиците и уплътнява черепа.[1]

Фелдшпатите са най-разпространените алумосиликати в природата и заедно с кварца образуват главната съставна част на еруптивните скали. Те се срещат и като отделни минерали, включени във вид на големи лещи или други образувания в пегматитите и други еруптивни скали, където те са се образували предимно чрез изкристализиране от застиващата магма, а в някои случаи имат хидротермален или контактен произход. Тъкмо такива находища се използват за добиване на фелдшпати, понеже материалът в тях е сравнително чист и с постоянен състав.[2]

ЦЕЛ

Да се направи характеристика на отделните видове фелдшпати необходими за производството на керамичната промишленост във фирма „Каолин“.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Кариерата “Канарата” за открит добив” се намира на 3 км северно от село Хлябово, община Тополовград, област Хасково. В кариерата се разработва находище на албитизирани гранити. В кариерата се добива кварц-фелдшпатов суровина (натриев фелдшпат). Добитата суровина се транспортира и преработва в обогатителна фабрика „Устрем”, при което се получават продукт за керамичната промишленост и за производство на плоско стъкло.

Кариерата “Устрем” за открит добив на калиево-натриев пегматит (фелдшпат) е разположена на около 6 км югоизточно от едноименното село и на около 1500 м. северно от обогатителната (флотационна) фабрика “Устрем”. След преработка на суровината в обогатителната фабрика “Устрем”, полученият продукт се реализира в керамичното производство.

МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА

Общо описание на технологичния процес

Фирма Каолин АД е производител на фелдшпатни концентрати за керамичната и стъкларската промишленост. Производството на фелдшпат е обособено в обогатителна фабрика Устрем.

Исходна суровина за получаване на тези марки фелдшпати са албитизирани гранити от находище „Канарата”, които имат следния минерален състав:

- ✓ основни минерали – албит (над 70 % от скалата), кварц;
- ✓ второстепенни – амфибол, биотит, талк, хлорит;

✓ акцесорни минерали – рутил, титанит, апатит, актинолит, циркон, пирит, галенит, турмалин и магнетит. Общата сума на тези минерали е около 1.3 %.

Албитизираните гранити от находището са бели на цвят скали със зърнеста структура и масивна текстура. По химичен състав те са доста еднородни. Съдържанието на основните оксиди в обсега на “доказаните запаси” е; SiO_2 - 63.61 %; Al_2O_3 - 18.25 %; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ - 0.97 %; TiO_2 - 0.75 %; Na_2O - 9.13 %; K_2O - 0.14 %; CaO - 2.62 %; MgO - 3.11 % и ЗПН - 0.94 %. Стойностите на Na_2O се изменят в тесни граници – 8.50 - 9.50 %, при което средните са относително високи – 9.13 %, докато стойностите на K_2O – 0.14 % са ниски. Този химичен състав позволява албитизираните гранити да бъдат отнесени към натриевите фелдшпати.

Технологичните свойства на албитизираните гранити са изследвани в производствени условия. Доказано е, че същите са подходяща суровина за производство на амбалажно стъкло, а в керамичната промишленост – за стенини плочки и подова керамика. Извършените опитни работи във фабрични условия за обогатяване на суровината показват, че е възможно получаването на висококачествен продукт със съдържания на Fe_2O_3 и TiO_2 под 0.1 %, което допълнително ще разшири спектъра на приложението и.

Основните технологични процеси за получаване на натриев фелдшпат:

1. Трошене: схемата на трошене включва приеман бункер и три стадия на трошене.

2. Смилане: схемата на смилане включва операциите по смилане и класификация на суровината, подлежаща на по-нататъшно обогатяване;

3. Флотация: схемата на флотация включва операциите по флотация на Fe- и Ti-съдържащите минерали, както и магнитна сепарация на апаратното желязо, отделено при трошенето и смилането на фелдшпата. Флотацията се осъществява в четири основни операции, като пенните продукти от тях се явяват краен отпадък от флотационното обогатяване;

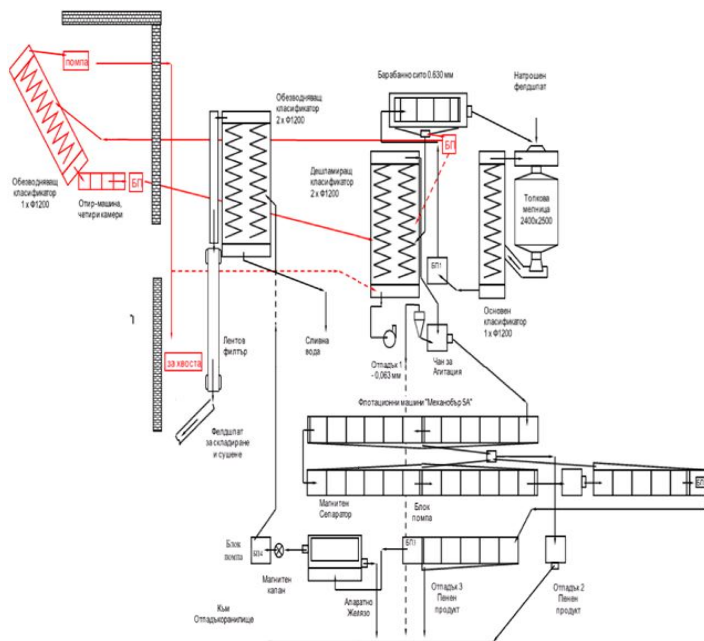
4. Обезводняване и сушене на фелдшпатовия концентрат.

Верижната схема на машините и съоръженията, е показана на фиг. 1. [3]

Схемата включва операциите:

- ✓ смилане
- ✓ класификация
- ✓ флотация
- ✓ магнитна сепарация
- ✓ обезводняване
- ✓ сушене
- ✓ пакетиране

Произвеждат се основно следните фелдшпати, като марките F01 и F021 се предлагат като сухи и влажни продукти. Резултатите от химичния анализ са поместени в таблица 1. Лабораторните изпитвания са както следва. За химичния анализ – съдържание на Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , $\text{CaO} + \text{MgO}$, K_2O и Na_2O – използвани са апаратури Рентгено-флуоресцентен спектрофотометър Bruker S4 Explorer и Атомно Емисионен спектрофотометър AES-ICP, VISTA-MPX. AES-ICP е вид атомно-емисионен анализ с използване на плазма. Плазмата се поддържа по индуктивен начин /за сметка енергията на високочестотно магнитно поле/ в аргонска среда и атмосферно налягане в специално конструирана горелка на апарата. Пробата под формата на разтвор се въвежда в индуктивно-свързаната плазма.[4]



фиг. 1. Верижна схема на технология за обогатяване на фелдшпати

Пробите за рентгенофазовия анализ са заснети на прахов рентгенов дифрактометър ДРОН 3М с използване на филтрувано кобалтово рентгеново лъчение в интервала $8-60^\circ$ 2-theta. В таблица 2 са е поместен минералният състав на изследваните фелдшпати.

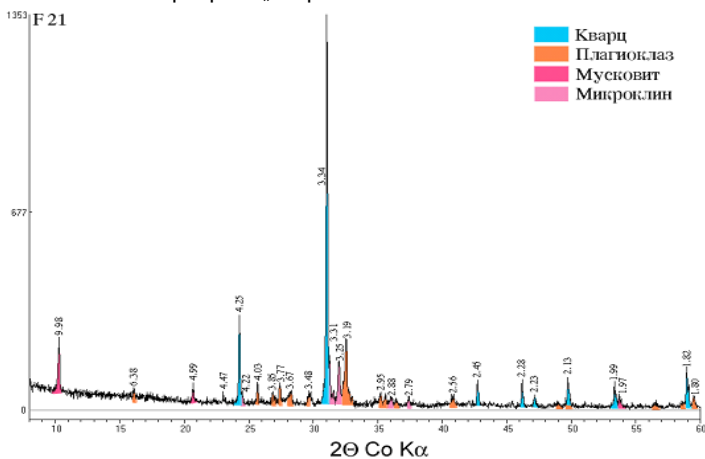
Таблица 1. Състав на фелдшпат марки F01 и F021

Химичен състав, %	F2	F01	F21	F021
Al_2O_3	min. 17.00	min. 19.00	min. 11.00	min. 11.00
Fe_2O_3	max. 1.50	max. 0.50	max. 1.00	max. 0.50
TiO_2	max. 0.70	max. 0.45	max. 0.50	max. 0.10
Na_2O	min. 8.00	min. 9.50	min. 7.00	min. 7.00
K_2O	max. 0.15			
SiO_2	max. 70.00	max. 70.00	max. 78.0	max. 82.00
$CaO + MgO$	max. 6.00	max. 3.00	max. 3.00	max. 1.00
LOI, %	max. 3.00	max. 0.50	max. 3.00	max. 1.00
Зърнометричен състав	0 ÷ 10 mm	> 0.8 mm (max. 0.5 %) < 0.1 mm (max. 25.0 %)	0 ÷ 10 mm	> 0.8 mm (max. 0.5 %) < 0.1 mm (max. 25.0 %)

Таблица 2. Минерален състав на марките F1 и F01

Минерален състав: /XRD Siemens D 500/, %	Марки	
	F1	F01
Албит	77	87
Амфибол	12	5
Хлорит	5	3
Слюди	2	2
Други (кварц, талк)	3	3

На фигури 2 и 3 са поместени рентенограмите на натриев и калиево- натриев фелдшпат от обогатителна фабрика „Устрем“.



Получените фелдшпати са бели да бледо сиви /фиг.4./, температурата им на топене е 1100°C.



Фиг. 4. Снимка на необогатен и обогатен фелдшпат

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фелдшпатът е основен компонент за производството на стъкло и керамика. Суровината, която се добива в Южна България, се преработва интензивно, за да се произведат висококачествени продукти, като се гарантира постоянния им състав. Използвайки специфичните характеристики на суровините от находищата е разработен продукт, който има ниска точка на топене. Това подобрява ефективността на производството на клиентите, а също и до намаляване емисиите на въглероден диоксид.

Усилия в момента са насочени към въвеждане на технология за пълно оползотворяване на преработваната суровина. Като резултат се цели драстично намаляване или дори елиминиране на отпадни продукти от производството. По този начин ще се сведе до минимум негативния ефект от производството върху природата.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Атанасов, Е.Герасимов, Керамика, Техника, 1989
- [2] Р. Костов, Основи на минералогията, Pensoft, София-Москва, 2000
- [3] Д. Мочев, Методи за определяне на технологичните характеристики на минералните суровини, Захлас, 2011
- [4] Каолин АД , разработки на ЛИК, 2014

За контакти:

Нели Димитрова Начева, студент III курс Химични технологии
e-mail: neli_nacheva69@abv.bg
Доц.д-р Милувка Станчева
e-mail: mstancheva@uni-ruse.bg
инж. Айлин Джеляйдинова, „Каолин“ АД – Сеново, обл. Русе
e-mail: aylin@kaolin.bg

Синтез на 3-амино-5-метил-5-(4-флуорофенил)-хидантоин

автор: Теодора Кирякова

научен ръководител: проф. д-р Нейко Стоянов

Synthesis of 3 – amino 5 – methyl – 5 – (4 – fluorophenyl) – hydantoin. The initial 5 – methyl – 5(4 – fluorophenyl) – hydantoin is obtained through the interaction of fluoroacetophenon. A complexes of 3 – amino 5 – methyl – 5 – (4 – fluorophenyl) – hydantoin with Cu (II) is obtained. The synthesized ligand with the complex obtained from it are characterized through m.p., elemental analysis, IR – and NMR – spectral data.

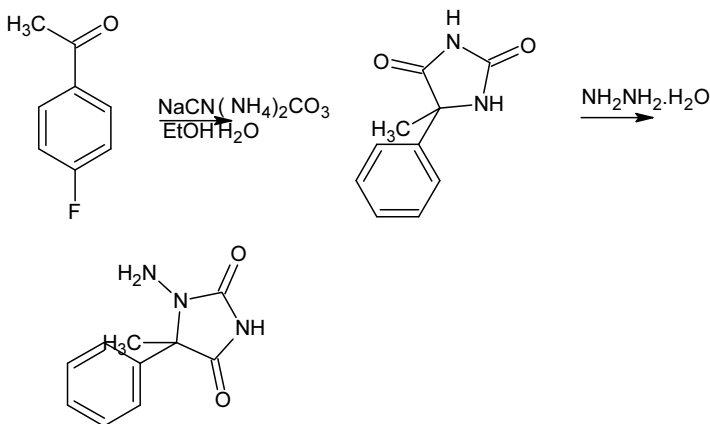
Key words: hydantoin, complexes of hydantoin.

ВЪВЕДЕНИЕ

Подчертаният интерес на изследователите към хидантоините се дължи най-вече на приложението им в медицинската практика като антиепилептични ; антиаритмични ; антиконвулсивни лекарствени средства. Наскоро е доказано и потенциалното приложение на такива съединения за терапия на HIV-1 инфекции и особено тяхното приложение като терапевтични агенти срещу диабет, тъй като те инхибират алдозоредуктазата /ензим, който е отговорен за преобразуването на глюкозата в сорбитол/.

Съществуват също така и сериозни доказателства за решаващото влияние на типа на заместителите на пето място върху физиологичното им действие. Много малко са обаче, изследванията, когато заместителите са на трето място в хидантоиния пръстен, а липсват такива заместителите във фенолното ядро. Особено такива заместители като NH_2 – и F – производните.

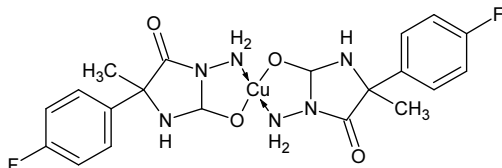
Липсват литературни данни за образуването на комплекси с двувалентни йони на преходните метали за такива съединения. Това определя и целта на настоящата работа. За синтеза на 5-метил -5-(4- флуорофенил) хидантоин използвахме 4 – флуороацетофенон, прилагайки реакцията на Bucherer - Lieb, който впоследствие подложихме на взаимодействие с хидразинхлорид.



Изолираните безцветни кристални съединения бяха охарактеризирани спектрално. В хидантоин 1 се наблюдават ивици на поглъщане за NH – и карбонилни

групи, докато при съединение 2 липсва ивицата за трептене на $/N_3H/$ - група при 3285 cm^{-1} , а се появяват такива за NH_2 – група в областта $3349\text{--}3085\text{ cm}^{-1}$, освен това 1H – ЯМР спектъра при $6,25\text{ ppm}$ се появява сигнал за NH_2 – група.

Синтезирият и охарактеризиран лиганд подложихме на взаимодействие с $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в среда от метанол. Лиганда се разтваря в метанол, разтворът се алкализира с $NaOH$ и бавно на капки се прибавя разтвора на комплексобразувателя разтворен в метанол в съотношение метал към лиганд 1:2. При тези условия се получава жълто – зелено оцветен разтвор, из който изкрystalизира комплексното съединение. Елементният анализ на новополученото съединение сочи, че настъпва комплексобразуване в съотношение метал към лиганд 1:2 и вероятната структура е следната:



Инфракчервените спектри на комплексното съединение 2 показват три ивици на поглъщане в областта $3585\text{--}3120\text{ cm}^{-1}$. От друга страна в областта на $1725\text{--}1515\text{ cm}^{-1}$ се наблюдава съществена разлика в ивиците на поглъщане на лиганда 2 и комплексното съединение 3.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

За синтеза на лигандите бяха използвани вещества с квалификация „р.а“. Елементният анализ е определен на автоматичен анализатор Carlo Erba – 1106.

Инфракчервените спектри са снети в таблета KBr на спектрофотометър Bruker – 113.

Температурите на топене са определени на апарат SMP – 10.

Чистотата на анализираните съединения беше проверена ярез тънкослойна хроматография върху плака Kieselgelto 0,2 Merck.

За елуиране беше използвана системата хлороформ метанол 9:1.

1. Синтез на 3 – amino – 5- метил – 5 – (4 – флуорофенил) – хидантоин

0,005 мол 5 – метил – 5 – (4 – флуорофенил) – хидантоин и 15мл. 80% хидразинхлорид се нагряват при кипене на обратен хладник в продължение на 5 часа. След приключване на нагряването и охлаждането до стайна температура към реакционната смес се прибавя малко счукан лед. Полученият безцветен продукт се филтрува и прекристализира из етанол.

Добив: 85%, т.т. – $221\text{--}222\text{ }^{\circ}\text{C}$; $R_f=0,63$

ИЧ (KBr , cm^{-1}): 3349, 3175, 3085 (NH , NH_2), 1775. 1726 ($C=O$)

1H – NMR : 3.43 (s, 3H, CH_3); 6.25 (s, 2H, NH_2); 7.26 – 7.79 (m, 4H, фенил); 9.65 (s, 1H, N^1-H)

Елементен анализ:	%C;	%H;	%F;	%N
Изч.	53,84	4,52	8,51	18,83
Нам.	53,59	4,78	8,44	18,76

2. Получаване на комплексно съединение 2

1 мол 3 – amino – 5 – метил – 5 – (4 – флуорофенил) – хидантоин се разтваря в 10см³ CH₃OH. Към полученият разтвор се прибавят 20см³ 0,1М разтвор на NaOH в метанол при постоянно разбъркване. Към така полученият алкален разтвор се прикапва 1 мол CuCl₂·H₂O в 20 см³ метанол. Получава се жълто – зелена кристална утайка, която се филтрува и суши в ексикатор над P₄O₁₀.

Добив: 90%; m.m > 330°C

ИЧ данни (KBr, см⁻¹) : 3585, 3210, 3120 (NH₂), 1725 (C = O), 1605 (бензеново ядро).

Елементен анализ:	%C;	%H;	%F;	%N	%Cu
Изч.	47,11	3,95	7,45	16,48	12,46
Нам.	46,98	3,86	7,33	16,34	12,35

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получени са две неописани в литературата съединения, като тяхната структура е доказана чрез ИЧ – и ЯМР – спектроскопия. От полученото 3 – amino – производно е синтезирано комплексното съединение с Cu (II) с очаквана биологична активност.

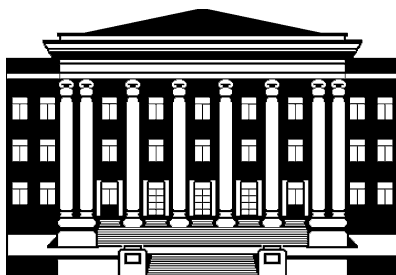
ЛИТЕРАТУРА:

- [1] J. Bosch, T. Roca, J. Domenech and M. Suriol, Bioorg. Med. Chem. Lett., 42, 1537, 1999
- [2] T. Anger, D.J. Madge, M. Mulla and D. Riddall, J. Med. Chem., 44, 115, 2001
- [3] C. W. Bazil, Curr. Treat. Options Neurol., 6, 339, 2004
- [4] I. Belai, TetraHedron Lett., 44, 7475, 2003
- [5] E. Rydzik, A. Szadowska, A. Kaminska, Acta Poloniae Pharmaceutica, 36, 167 – 172, 1979
- [6] E. Rydzik, A. Szadowska, A. Kaminska, Acta Poloniae Pharmaceutica, 35, 537 – 542, 1978
- [7] E. Naydenova, M. Pencheva, J. Popova, N. Stoyanov, M. Lazarova, B. Aleksiev, Farmaco, 57 (3), 189, 2002
- [8] Kushev, D. Gorneva, G. Enchev, V. Naydenova, E. Popova, Y. Taxirov, S. Maneva, L. Grancharov, K. Spassovska, N. Jornal of Inorganic Biochemistry 2002, 89, 203 – 211, 2002
- [9] H. Bucerer, V. Lieb, J. Pract. Chem. 5, 141, 1934

За контакти:

Теодора Владимирова Кирякова, студент II курс, спец." Химични технологии",
e-mail: tedi8710@abv.bg

**РУСЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ
“АНГЕЛ КЪНЧЕВ”**



СТУДЕНТСКА НАУЧНА СЕСИЯ СНС'15

П О К А Н А

**Русе, ул. "Студентска" 8
Русенски университет
“Ангел Кънчев”**

ФИЛИАЛ РАЗГРАД

**СБОРНИК ДОКЛАДИ
на
СТУДЕНТСКА НАУЧНА СЕСИЯ – СНС'14**

Под общата редакция на:
доц. д-р Цветан Димитров

Отговорен редактор:
проф. д-р Ангел Сфрикаров

Народност българска
Първо издание

Формат: А5
Коли: 4,25
Тираж: 20 бр.

ISSN 1311-3321

ИЗДАТЕЛСКИ ЦЕНТЪР
на Русенския университет “Ангел Кънчев”