ISSN-1682-0533

Научно-Техническое Общество «КАХАК»

ИЗВЕСТИЯ

Научно-Технического Общества «КАХАК»

2017, № 1 (56)

Алматы, 2017

ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК»

Алматы, 2017 г., № 1 (56)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Пак И.Т. – заслуженный деятель науки и техники РК,
доктор технических наук, профессор

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Бияшев Р.Г. – доктор технических наук, профессор; **Кан В.М.** – доктор сельскохозяйственных наук; **Ким Н.Х.** – кандидат технических наук; **Мукашев Б.Н.** – доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК; **Мун Г.А.** – доктор химических наук, профессор, ***заместитель главного редактора;*** **Сон Э.Е.** – доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН (Москва, РФ); **Цой О.Г.** – доктор медицинских наук, профессор; **Цой С.В.** – доктор технических наук, профессор; **Khatskevich V.Kh.** – доктор технических наук, профессор (Нью-Йорк, США); **Kim Byung-Soo** – PhD (Сеул, Республика Корея); **Park Kinam** – PhD, профессор (Уэст Лафейетт, США); **Ю В.К**. – доктор химических наук, профессор, ***ответственный секретарь***; **Югай О.К**. – кандидат химических наук, ***зам. ответственного секретаря***.

EDITOR-IN-CHIEF

Pak I.T. – Honored Worker of Science and Technology of Kazakhstan,
Doctor of Technical Sciences, professor

THE EDITORIAL BOARD:

Biyashev R.G. – Doctor of Technical Sciences, professor; **Kan V.M.** – Doctor of Agricultural Sciences; **Kim N.Kh.** – Candidate of Technical Sciences; **Mukashev B.N.** – Doctor of Physico-mathematical Sciences, professor, NAS RK academician; **Mun G.A.** – Doctor of Chemical Sciences, professor, ***Deputy Chief Editor;*** **Son E.E.** – Doctor of Physico-mathematical Sciences, professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation), **Tsoy O.G.** – Doctor of Medical Sciences, professor; **Tsoy S.V.** – Doctor of Technical Sciences, professor; **Khatskevich V.Kh.** – Doctor of Technical Sciences, professor (New-York, USA); **Kim Byung-Soo** – PhD (Seoul, Republic of Korea); **Park Kinam** – PhD, professor (West Lafayette, USA); **Yu V.K.** – Doctor of Chemical Sciences, professor, ***Managing Editor;*** **Yugay O.K.** – Candidate of Chemical Sciences, ***Deputy Managing Editor***

Учредитель: Научно-техническое общество «КАХАК»

Издается с 1998 г.

Выходит 4 раза в год.

Свидетельство о регистрации издания № 1561-ж от 3 ноября 2000 г.
Выдано Министерством культуры, информатики и общественного согласия Республики Казахстан

Подписной индекс: 74838

Подписку можно оформить в отделениях связи АО «Казпочта».
Подписка продолжается в течение года.

Адрес редколлегии и редакции:
050010, г. Алматы, ул. Пушкина, 125, к. 108.
телефон 8-(727)-2727902, 2916069

e-mail: izv.ntokaxak@mail.ru

Сайт: www.ntokaxak.kz

ISSN-1682-0533

© Научно-Техническое Общество «КАХАК»

ОБЗОР

МРНТИ 678.01; 544.23.02/03
УДК 541.64 661.857

КОМПЛЕКСЫ И АССОЦИАТЫ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Бектуров Е.А.[1]
[1]*Казахский Национальный педагогический университет им. Абая,*
Алматы, Республика Казахстан
e-mail: ebekturov@mail.ru

В статье кратко рассмотрены синтез и свойства ассоциатов и комплексов макромолекулярных наночастиц. Это – ассоциаты звездообразных полимеров с ПАВ. Это – комплексы мицелл с ионами металлов красителей. Это – ассоциаты полимерных щеток с наночастицами металлов. Это – комплексы дендримеров с полиэлектролитами. Это – мультислойные структуры на основе комплексов линейных полимеров с ПАВ. Это – комплексы ионных наногелей с противоположно заряженными полиэлектролитами.

Ключевые слова: *Комплексы, ассоциаты, наночастицы, полимерные звезды, мицеллы, щетки, мультислои, наногели.*

Мақалада полимерлі нанобөлшектердің комплекстері және ассоциаттарын зерттеуге шолу жасалған. Бұл – жұлдыз тәрізді полимерлердің беттік белсенді заттармен ассоциатары. Бұл – метал иондарының боятыштары мен комплекстік мицелласы. Бұл макромолекулярлы щеткалардың әртүрлі қосылыстармен ассоциаттары. Бұл дендримерлердің метал иондарымен полиондармен комплекстері. Сонымен қатар сызықты полимерлердің беттік белсенді заттар негізіндегі комплекстерінің көпқатпарлы құрылымдары. Бұл ионды нанобөлшектердің қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттермен комплекстері.

Тірек сөздер: *комплекстер, ассоциаттар, нанобөлшектер, полимерлік жұлдызшалар, мицеллалар, щеткалар, дендримерлер, мултиқатпарлы құрылымдар, наногелдер.*

In paper, complexes and associates of macromolecular nanoparticles briefly looked through. It is associates of star-like polymers with surfactants. It is complexes of micelles with metal and dyes ions. It is associates of polymer brushes with metal nanoparticles. It is complexes of dendrimers with polyelectrolytes. It is multilayered structures on the base of linear polymers with surfactants. It is complexes of ionic hydrogels with oppositely charged polyelectrolytes.

Keywords: *copmlexes, associates, nanoparticles, polymer stars, micelles, brushes, multilayers, nanogels.*

1. *Введение.* Ранее [1] было рассмотрено образование и свойства нано размерных полимерных объектов, таких как звездообразные полимеры, мицеллы, фибриллы, нано трубки, дендримеры, многослойные структуры, нано гели. Здесь будут обсуждены формирование и свойства их ассоциатов и комплексов с различными низко- и высокомолекулярными веществами.

Нано размерные комплексы и ассоциаты линейных полимеров достаточно подробно исследовались ранее. Это – интерполимерные комплексы, стабилизированные ионными взаимодействиями, водородными связями и др. [2–4].

Это – комплексы и ассоциаты макромолекул с ионами металлов, поверхностно-активными веществами, красителями, физиологически активными веществами и др. [5–7].

Большое внимание уделено ассоциатам наночастиц металлов со стабилизирующими их полимерами [8–10].

Ассоциат поли-2-акриламид-2-метил-1-пропансульфоната натрия с ПАВ-акрилоилоксиундецилтриметиламмоний бромидом с бимодальным распределением частиц по размерам получен методом самоорганизации при смешении растворов в 0,05 н хлористом натрии в стехиометрическом отношении 1:1 [11]. Полимеризацией бимодального (рисунок 1А) ассоциата полимер-мономерный ПАВ получен полиэлектролитный комплекс с унимодальным распределением и средним размером частиц около 100 нм определенным методом динамического рассеяния света (ДРС) (рисунок 1Б). Наличие гидрофобных доменов в полиэлектролитном комплексе позволяет использовать их в качестве нано реакторов для включения магнетита и наночастиц серебра.

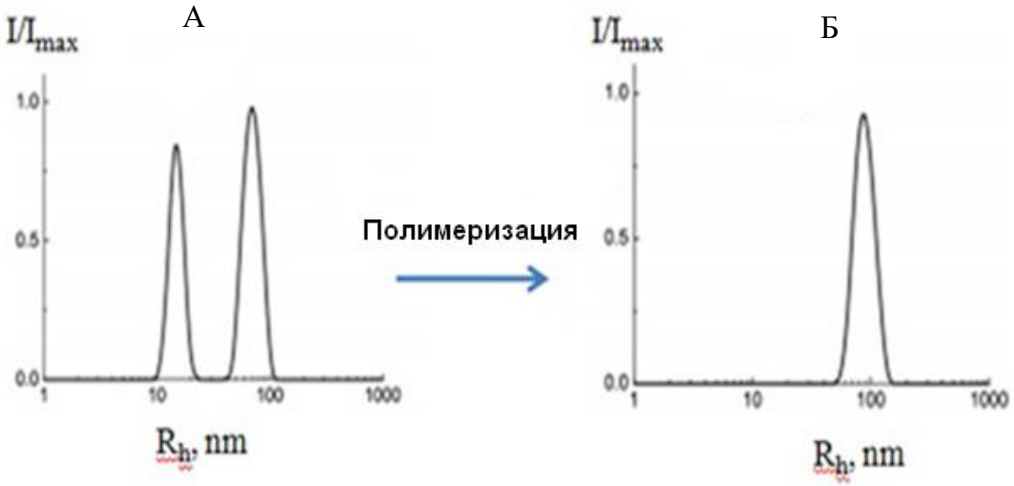


Рисунок 1 – Распределение по размерам частиц комплекса полиэлектролит- мономерный ПАВ (А) и комплекса полиэлектролит-полимерный ПАВ (Б)

2. Комплексы звездообразных полимеров

Изучена [12] морфология комплексов додецил-стиролсульфокислоты с звездообразным полимером с 4 ветвями ПС-блок-П2ВП и ПС, а также с гетерогенной звездой с ветвями ПС и П2ВП (рисунок 2). В случае гетерозвезды температура перехода порядок-беспорядок значительно возрастает.

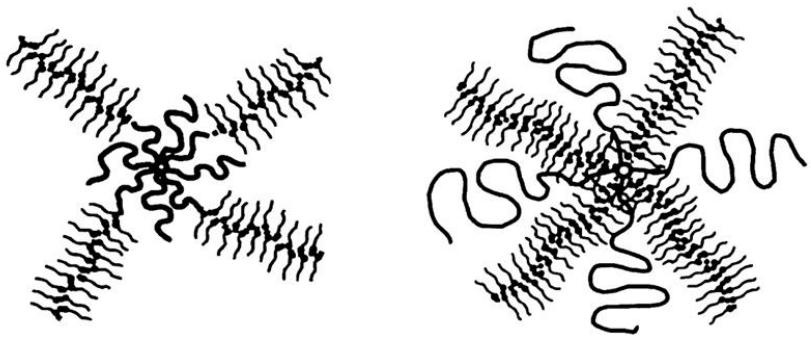


Рисунок 2 – Схема строения комплекса звездообразный полимер – ПАВ

Исследованы структурно-динамические свойства звездообразного полимера с центральным каликсареновым ядром и лучами поли(изобутироилэтиленамин)-ω-пиперазина методом поляризованной люминесценции [13]. Показано, что в водных растворах эти макромолекулы существуют в виде агрегатов, включающих пять молекул. При добавлении в раствор полиметакриловой кислоты образуется мицелла со смешанной опушкой. Стабильность такой частицы обеспечивается формированием интерполимерного комплекса ПМАК и с лучами звезды и с ее ядром, стабилизированного водородными связями и гидрофобными взаимодействиями соответственно.

Комплексы ионов Tb^{3+} с звездообразными полимерами с центральным ядром 4-трет-бутилкаликс [8] аренами и олигоэтиленоксидными лучами изучены методами спектроскопии возбуждения и люминесценции [14]. Установлено образование комплексов полимеров с ионами тербия состава 1:1 и 1:2. Поскольку интенсивность люминесценции иона редкоземельного металла в присутствии полимера возрастает на два порядка, то эти комплексы являются перспективными в качестве фотолюминесцентных сенсоров.

Сульфонированием звезды ПС получен сильный звездообразный полиэлектролит [15]. Он был использован как темплат для синтеза электропроводящего полианилина.

Полиэлектролитные звезды могут образовать интерполимерные комплексы с противоположно заряженными цепями. Изучено комплексообразование звезд ПАК с различным числом лучей (5, 8 и 21) с линейным поли-4-винилэтилпиридиний бромидом. Получены как растворимые, так и нерастворимые комплексы линейный полимер-звезда в зависимости от соотношения компонентов, числа лучей звезды, ионной силы [16]. Картина сходна с формированиями ПЭК из линейных полимеров.

Частицы Януса являются несимметричными структурами, где и ядро, и корона могут состоять из разных по природе компонентов каждая (рисунок 3). Они, например, могут быть получены радикальной полимеризацией разных мономеров на границе жидкость-жидкость. В системе вода-масло были синтезированы частицы Януса, содержащие ветви из акриламида и полистирола, расположенные по разные стороны частицы [17]. Частицы Януса могут быть получены также последовательной прививкой на противоположные части готового ядра мицеллы.

Рисунок 3 – Схематическое изображение звездообразной частицы Януса

Синтезированы полимерные частицы Януса (рисунок 3) на основе поли-L-лактида с одной стороны и полистирола, функционализированного либо аминными, либо карбоксильными группами с другой стороны [18]. Методом просвечивающей электронной

микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что сторона поликислоты селективно связывает наночастицы серебра (рисунок 4).

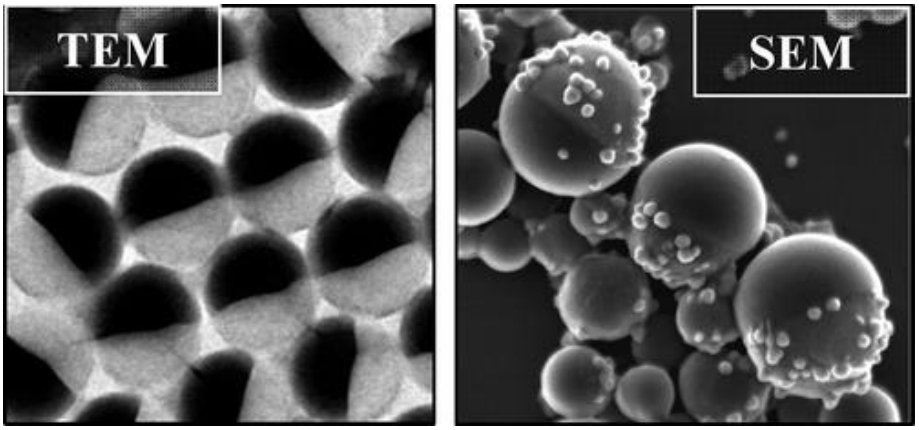


Рисунок 4 – ПЭМ и СЭМ снимки частиц Януса,
одна сторона которых связывает наночастицы серебра

3. Ассоциаты полимерных мицелл и щеток.

В [19] показана возможность разделения по заряду органических ионов полимерными мицеллами блоксополимеров в селективных растворителях. Катионные красители связываются гидрофильной оболочкой ПАК блоксополимера с ядром полистирола, анионные красители – оболочкой ПЭИ сополимера с ядром цетилоксибензальдегида.

Получены ассоциаты на основе магнитных наночастиц Fe_3O_4 (d=2,5 нм) и мицелл с ядром полистирола (d~40нм) и опушкой из полиакриловой кислоты толщиной примерно 50 нм. Магнитные наночастицы, связанные полиакриловой кислотой, стабильны в растворе и легко выделяются при изменении pH [20].

Получены ассоциаты наночастиц серебра и стабилизирующих их полиакрилатных цепей in situ фотоэмульсионной полимеризацией акрилата серебра на ядрах полистирола покрытых фотоинициатором [21].

Полиэлектролитные щетки структуры ядро-корона могут служит одномерными темплатами для различных частиц. Были получены линейные агрегаты наночастиц золота в цилиндрических щетках ПВП (ядро)-ПС(корона) [22], электропроводящий полимер полипиррол полимеризацией в ядре щетки П4ВП с привитыми цепями поли(α-метилстирола) [23].

На рисунке 5 приведена схема получения наночастиц металлов путем комплексообразования ветвей опушки мицеллы с ионами металлов с последующим их восстановлением [24].

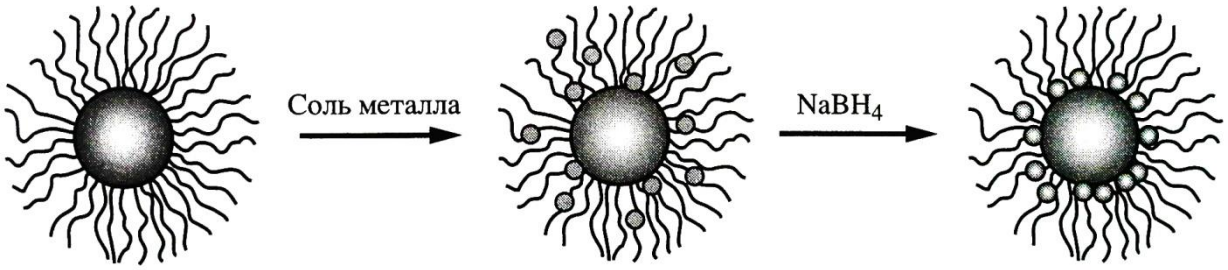


Рисунок 5 – Схема темплатного синтеза наночастиц металлов в мицеллах блок-сополимеров

Полимерная щетка из ветвей гидрохлорида поли-2-аминоэтилметакрилата использована для получения биметаллических наночастиц Au/Pt [25].

Системы бинарных щеток, состоящие из термо- и pH чувствительных полимеров, обладают большими возможностями изменения конформации при изменении pH или температуры [26]. Это позволяет регулировать захват или вытеснение субстратов (рисунок 6) варьированием внешних условий.

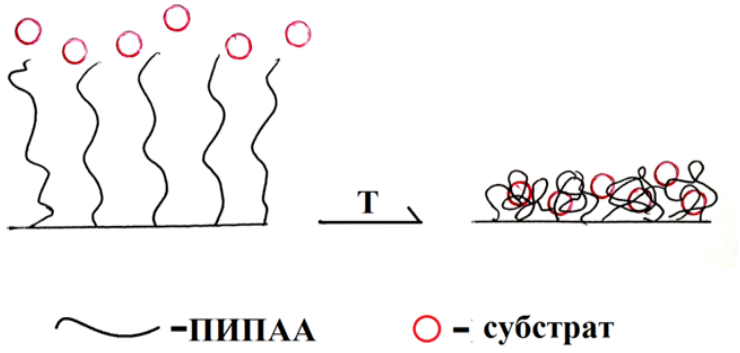


Рисунок 6 – Связывание субстрата термочувствительной полимерной щеткой ПИПАА при повышении температуры

Методом in situ синтеза наночастиц Pt и Pd в бинарной щетке ПИПАА-П2ВП получены on-off катализаторы, откликающиеся на изменение температуры [27]. Только П2ВП реагирует с ионами металлов, с последующим их восстановлением. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано отсутствие иммобилизации наночастиц металла в монощетках ПИПАА.

Изучена реакция восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол. Показано, что при повышении температуры выше 33 °С происходит уменьшение скорости реакции из-за возникновения барьера из сколлапсированного ПИПАА для диффузии субстрата к катализатору (рисунок 7).

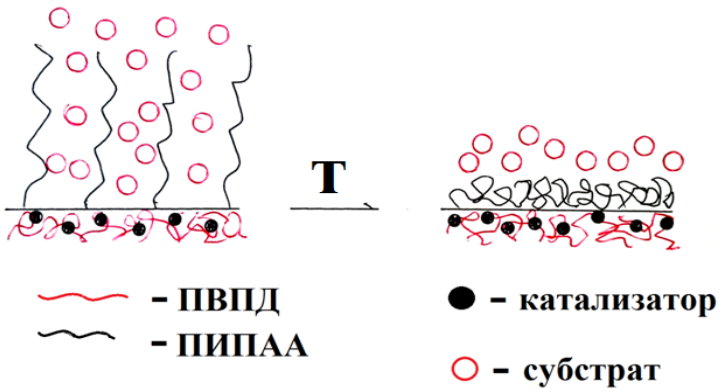


Рисунок 7 – Схема изменения действия катализатора при повышении температуры

Полиэлектролитные щетки также способны к образованию комплексов с противоположно заряженными полиэлектролитами [28, 29] и ПАВ [30], что приводит к коллапсированию щеток с формированием сфер.

4. Комплексы дендриметров.

Использование дендримеров, содержащих функциональные аминогруппы, позволяет обойтись без дополнительных восстановителей при получении наночастиц металлов. Дендример является одновременно и восстановителем ионов металлов, и стабилизатором образующихся наночастиц, инкапсулированных в полости дендримера [31].

На рисунке 8 приведена схема образования нанокластеров металла в объеме дендримера.

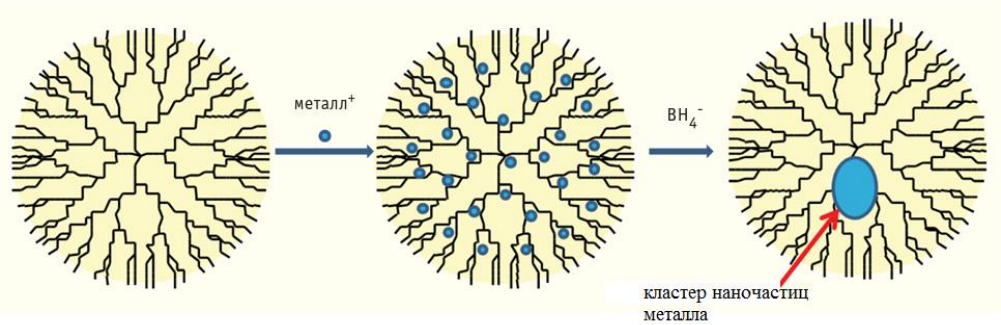


Рисунок 8 – Схема образования кластера наночастиц металла
во внутренней сфере дендримера

Методом самоорганизации получены комплексы поликатионных дендримеров первого и второго поколения с анионных ПАВ – октил-, додецил- и октадецил- сульфатами натрия [33]. Рентгенодиффрактограммы, просвечивающая электронная микроскопия и двойное лучепреломление указывают на наличие жидкокристаллических фаз тетрагональной, гексагональной и ламеллярной структуры.

Предложена схема получения нанопористых структур (d=4 нм) путем удаления доменов ПАВ из внутренней сферы дендримеров действием воды с pH 9. Подобный приём применялся для вытеснения ПАВ селективными растворителями из их комплексов с блоксополимерами, стабилизированными водородными связями.

Изучено комплексообразование дендримера ПЭИ пятого поколения с линейным полиакрилатом натрия, полиакриловой кислотой, полистиролсульфонатом натрия и ДНК методоми потенциометрического и турбидиметрического титрования [34]. Показано, что гибкие макромолекулы проникают внутрь дендримера с образованием полиэлектролитных комплексов. Однако, жесткие двухспиральные молекулы ДНК могут взаимодействовать только с оболочкой дендримера. Возможно образование как нерастворимых в воде стехиометрических, так и растворимых нестихиометрических полиионных комплексов. Поведение схоже с образованием полиэлектролитных комплексов между противоположенно заряженными линейными полиионами [2–4].

Изучено комплексообразвание катионных водорастворимых дендримеров с полиметакрилатными анионами [35]. Визкозиметрически исследована стабильность ПЭК в водно-солевых растворах, которая растет с увеличением номера генерации дендримеров. Методами турбидиметрии и седиментации установлено наличие значительной доли функциональных групп, недоступных для взаимодействии дендримера с анионом ПМАК.

Получены водорастворимые полиэлектролитные комплексы полифениленпиридиниевых дендримеров с полианионами [36]. Исследовалось влияние молекулярного веса полиэлектролита и номера генерации дендримера на размер ПЭК. Установлено наличие

значительной доли функциональных групп недоступных для взаимодействия с анионом ПМАК. Показано что низкомолекулярный полианион легче пропинает вовнутрь дендримера.

Изучено поведение дендримеров с гидрофильным карбоксилатным ядром и гидрофобной короной из хиноксаминовых или метоксифенильных групп на поверхности раздела вода-воздух [37].

В пленках Ленгмюр-Блоджетт комплекса дендример – ион европия сохраняются люминесцентные свойства Eu и упаковка новых дополнительных слоев не снижает ее интенсивности.

Синтезированы полиамидоаминовые дендримеры на сшитом аминополистироле. Путем восстановления комплексов палладия с дендримером были получены наночастицы Pd, стабилизированные дендримером [38]. Полученные системы были использованы как гетерогенные катализаторы реакции Сузуки. Дендримеры высоких генераций дают наночастицы, стабильные к агломерации и обладающие хорошими каталитическими свойствами.

Дендримеры, имеющие во внутренней полости функциональные группы, способные к комплексообразованию с ионами металлов, с последующим их восстановлением и стабилизацией могут служить нанореакторами для процессов катализа [39].

При сохранении растворимости дендримеры дают возможность сочетать преимущества как гомогенного, так и гетерогенного катализа. Изучено влияние вида восстановителя, скорости восстановления ионов металла, концентрации соли металла и номера генерации (G) дендримера.

Размер металлдендримерных частиц, определенный методом ПЭМ, составляет 4,8 нм (3G) и 5,7 нм (4G), что хорошо согласуется с данными для исходных дендримеров.

Металлдендримеры обладают высокой селективностью и числом оборотов катализа в несколько раз большим по сравнению с палладием на окиси алюминия.

ПАМАМ дендример, функционализированный палладием и медью и инкапсулированный в нанотрубки поли-п-фенилена, показал каталитическую активность в реакции Сузуки-Миаури (рисунок 9) [40].

Рисунок 9 – Схематическое изображение нанотрубки с включенным в нее катализатором

Возможно получение комплексов фибриллярных структур крейзированных полимеров с различными низко- и высокомолекулярными соединениями в адсорбционно-активных средах [41].

Комплексы полимер-полимер в крейзах можно получить либо добавлением готовых макромолекул второго компонента в пористую структуру крейзов или путем in situ полимеризации мономера в порах крейзированного полимера [42, 43].

5. Мультислойные структуры на основе полимерных комплексов

На рисунке 10 приведено строение слоистой структуры комплекса поли-4-винилпиридина с пентадецилфенолом, стабилизированного кооперативной системой водородных связей. Ламеллярная многослойная структура с периодичностью 3,5 нм формируется в процессе самоорганизации [44].

На рисунке 10 приведено строение слоистой структуры комплекса поли-4-винилпиридина с пентадецилфенолом, стабилизированного кооперативной системой водородных связей. Ламеллярная многослойная структура с периодичностью 3,5 нм формируется в процессе самоорганизации [44].

Структура стабилизирована не только кооперативными водородными связями, но также гидрофобной ассоциацией углеводородных радикалов ПАВ.

Процесс самоорганизации осуществляется подобно стекингу, когда очередная молекула ПАВ стремится занять место рядом с молекулой, уже связанной с полимерной цепью. Затем происходит образование нового слоя ПАВ вследствие гидрофобного взаимодействия длинных углеводородных радикалов с таковыми предыдущего слоя. После завершения образования этого слоя фенольные головки ПАВ снова взаимодействуют с атомами азота поливинилпиридина с формированием следующего слоя и т.д.

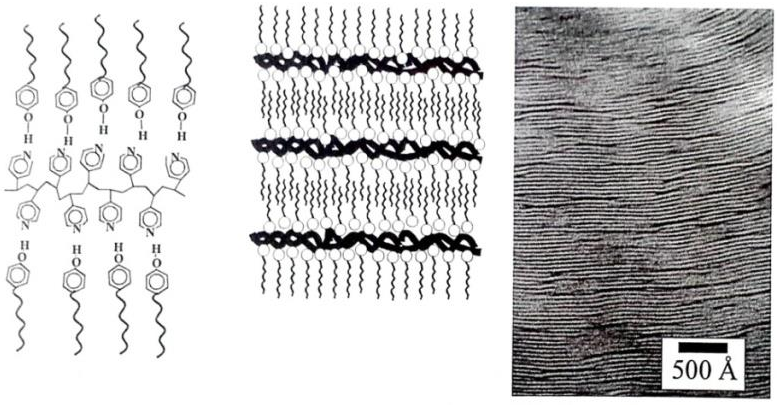


Рисунок 10 – Наноразмерная гребнеобразная слоистая структура комплекса поли-4-винилпиридина с пентадецилфенолом

Методом мало углового рентгеновского рассеяния (МУРР) при изменении температуры был обнаружен [45] переход порядок (слоистая структура)-беспорядок (клубковая структура) при 65 °С (рисунок 11) в системе П4ВП-пентадецилфенол, образующей гребнеобразный комплекс состава 1:1, с формированием ламеллярной структуры при низкой температуре.

Многослойные структуры, стабилизированные водородными связями, получены на основе ПВПД и звездообразного полимера с ядром полиметилсилсесквиоксана и опушкой из ПАК [46].

Многослойные гибридные полимер-неорганические структуры могут быть получены поочередным погружением пластинки субстрата (подложки) в раствор полимера, затем в суспензию неорганического компонента (серебро, золото, оксид титана и др.). Причем каждый шаг сопровождается увеличением толщины пленки примерно на 2 нм для неорганического компонента и на 1,6 нм – для полимера.

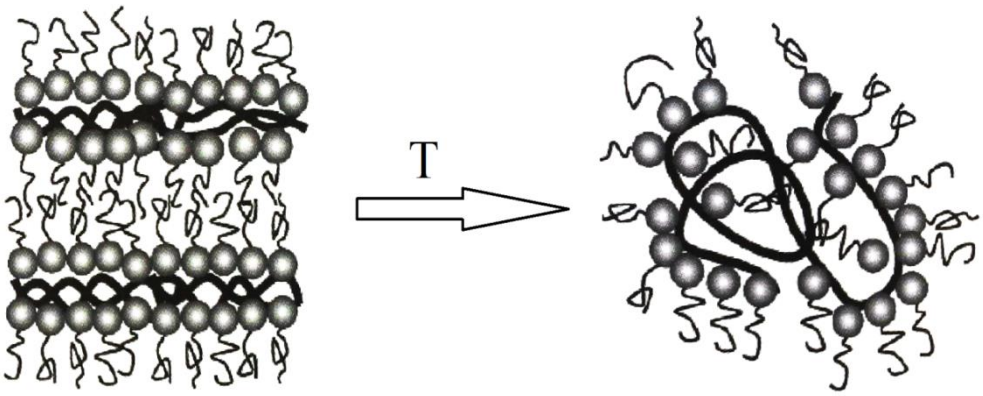


Рисунок 11 – Схема разруше слоистой структуры П4ВП-ПАВ с повышением температуры

На рисунке 12 приведена схема формирования самоорганизованных слоев из TiO_2 и ПССNa. В результате получаются прозрачные пленки, содержащие до 120 слоев (60 бислоев) с толщиной каждого бислоя полиэлектролит- TiO_2 около 3,6 нм [47].

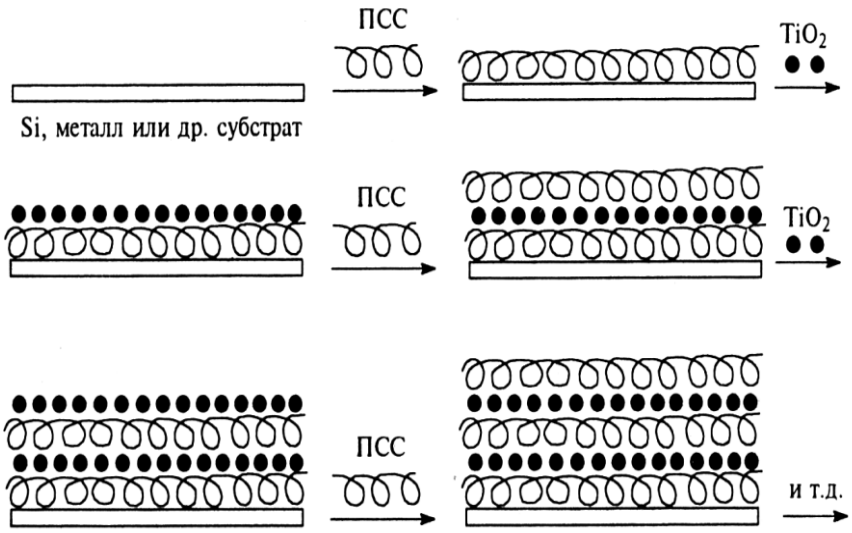


Рисунок 12 – Схема получения многослойной структуры,
включающей слои полистиролсульфокислоты и диоксида титана

На рисунке 13 показан процесс внедрения ионов металла между слоями поликислоты и полиоснования с образованием тройного полимер, металлического комплекса мультислойной структуры. Этот комплекс проявил высокую каталитическую активность в реакции окисления толуола [48].

Получены [49, 50] такие же структуры с участием ионов кобальта меди и палладия. Изучено влияние различных факторов (природа полимера, температура, pH, ионная сила) на число слоев, их толщину и шершавость, а также подобраны оптимальные условия получения тройных полимер-металлических комплексов-активных катализаторов окисления толуола в мягких условиях. Многослойные структуры на основе полисахаридов (хитозан и карбоксиметилцеллюлоза), содержащие антибактериальный агент – триклозан, показывают более высокую антибактериальную активность по сравнению с контролем.

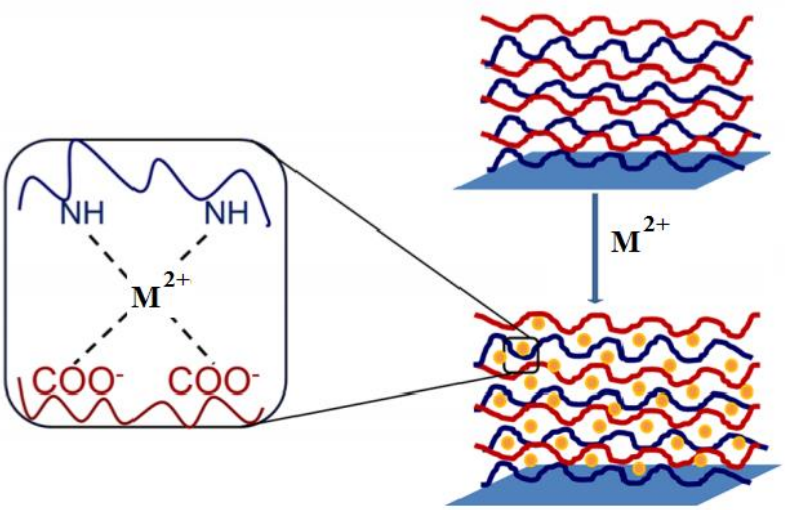


Рисунок 13 – Внедрение ионов металла в многослойную пленку

На рисунке 14 показана схема получения мультислойных тройных полимерметаллических комплексов двух видов, где наночастицы золота находятся либо между разнозаряженными полиэлектролитами или между их бислоями [51].

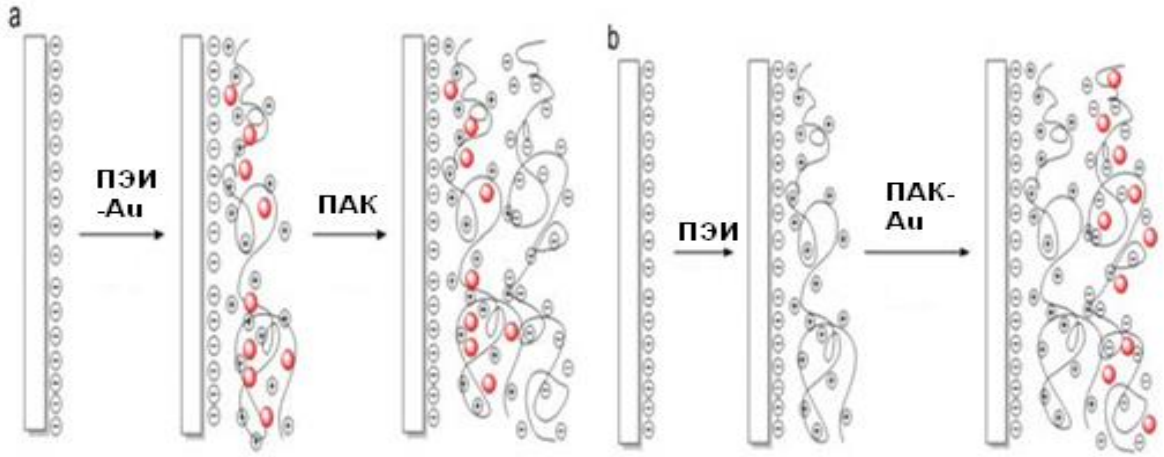


Рисунок 14 – Схематическое представление формирования мультислойных структур (ПЭИ-нано Au/ПАК)n (a) и (ПЭИ/ПАК-наноAu)n (b)

Большой интерес представляют так называемые комплексы включения где макромолекулы находятся между слоями силикатов, сульфидов, оксидов. Получены комплексы включения полианилина, политиофена, полипиррола в наноразмерных полостях сульфида молибдена [52]. Такие комплексы можно получить из готовых компонентов, а также методом in situ полимеризации.

Предложена слоистая наноструктура, включающая квантовые точки селенида кадмия, внедренные в смектическую матрицу поли-4-акрилоилоксиалкоксибензойной кислоты (рисунок 15) [53].

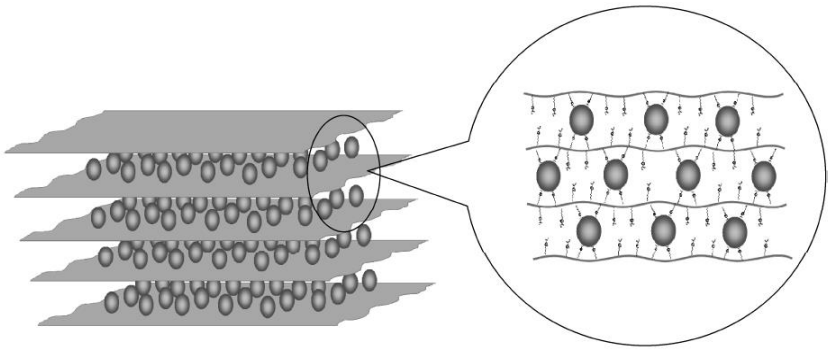


Рисунок 15 – Схема слоистой структуры полимер –квантовые точки CdSe

6. Комплексообразование наногелей

Исследовалось взаимодействие катионных наногелей с линейным полистиролсульфонатом натрия со степенью полимеризации 8 и 2500 методом лазерного микроэлектрофореза. По мере увеличения содержания полианиона в системе ζ-потенциал вначале не меняется и только при достижении некоторого критического соотношения компонентов ($n_{кр}$=полианион/наногель) его значение снижается, проходит через нуль и принимает отрицательные значения. Если значение $n_{кр}$ для линейного ПДМАЭМА равно 1,4, то для наногелей с 2, 5 и 12% сшивателя эта величина составляет 0,5, 0,45 и 0,4 соответственно. Величина $n_{кр}$ является характеристикой поликатиона, отражая долю аминогрупп, доступных для взаимодействия с полианионом. Таким образом, доступность аминогрупп наногелей сильно снижается по сравнению с линейным аналогом и составляет 0,35, 0,32 и 0,28 для разных степеней сшивания.

В случае комплекса с низкомолекулярным полистиролсульфонатом натрия (n=8) доля доступных аминогрупп составляет уже 0,75, 0,66 и 0,58, что связано с большей способностью коротких молекул полианиона проникать в объем наногеля [54].

Сходные результаты получены при исследовании взаимодействия гидрогеля ПВПД с небольшим коэффициентом набухании (К≈10) с полиакриловой кислотой различного молекулярного веса [55]. Обнаружили, что гидрогель коллапсирует только при комплексообразовании с относительного короткими цепями ПАК с М =100 $\cdot 10^3$. В случае линейных ПАК с большим М=$350 \cdot 10^3$ и $850 \cdot 10^3$ наблюдается только небольшое снижение К, что объясняется взаимодействием в основном на поверхности гидрогеля из-за затруднений проникновения больших макромолекул в глубь гидрогеля.

При взаимодействии pH-чувствительного наногеля в набухшем состоянии при низких pH с комплексом фуллерен-циклодекстрин происходит переход фуллерена из комплекса в наногель. Полученный ассоциат наногель–фуллерен проявляет высокую стабильность, сохраняя pH-чувствительность и может быть генератором кислорода под действием фоторадиации [56].

Наногели могут быть использованы для получения комплексов с ионами металлов и далее путем восстановления наночастиц металлов с одновременной их стабилизацией полимером (рисунок 16) [57].

Наногель ПИПАА-малеаткарбоксиметилхитозан использовался как микрореактор для in situ формирования наночастиц серебра. Частицы стабильны в широком интервале pH 2–10 и температур 15–50 °С. Композиция, как и исходный наногель, претерпевает конформационный переход при повышении температуры при 32 °С и при 35 °С при pH3 и

pH8 соответственно. Образуются разнообразные комплексы и ассоциаты с различными низко- и высокомолекулярными соединениями.

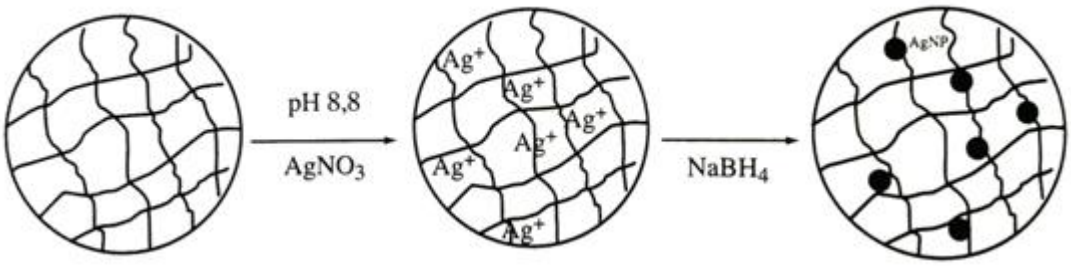


Рисунок 16 – Схема получения наночастиц серебра в объеме наногеля

Наночастицы металлов можно получить также в сшитой оболочке мицелл. На рисунке 17 показана схема получения наночастиц металлов в сшитой наногелевой оболочке [58]. Сначала просходит комплексообразование ионов металла с функциональными группами оболочки, затем металл восстанавливается с формированием наночастиц, включенных в объем сетки.

Рисунок 17 – Синтез наночастиц металла в мицелле с ядром полистирола и оболочкой из сшитого полиизопропилакриламида

Особый интерес представляет случай, когда оболочка является стимул-чувствительной, например, состоящей из ПИПАА, чувствительного к температуре. При повышении температуры выше НКТС происходит сильное сжатие оболочки (рисунок 18).

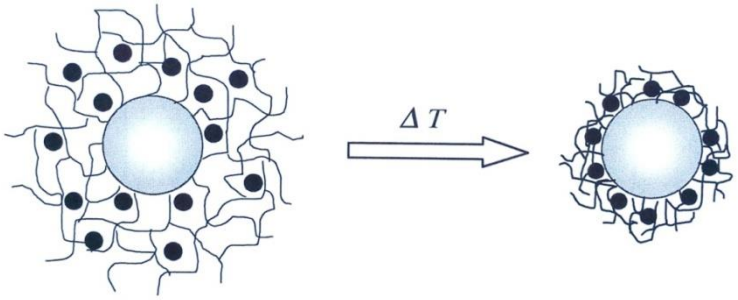


Рисунок 18 – Конформационный переход термочувствительной оболочки из ПИПАА мицеллы с ядром ПС, содержащей наночастицы металла

На рисунке 18 видна контракция оболочки из сшитого ПИПАА, содержащего ионы металла с повышением температуры, что приводит к сильному снижению каталитической активности. Такая система может служить основой on-off катализаторов, так как набухшая оболочка свободно пропускает реагенты к частицам катализатора, а сжатая препятствует этому. Соответственно включается или выключается процесс катализа. Подтверждающие этот механизм результаты получены для мицелл с ядром ПС и оболочкой из ПИПАА, содержащей наночастицы палладия в реакции восстановления 4-нитрофенола. Таким образом, сетка наногеля играет роль нанореактора [59].

Металлические наночастицы, стабилизированные наногелем на основе сополимера ПИПАА-блок-П4ВП, являющимся и температуро-чувствительным и pH-чувствительным, использованы для регулирования каталитической активности в реакции восстановления 4-нитрофенола [60].

Заключение. Таким образом, макромолекулярные наноразмерные объекты – звездообразные полимеры, мицеллы, фибриллы, нанотрубки, дендримеры, мультислои, наногели образуют комплексы и ассоциаты с различными низко- и высокомолекулярными соединениями, обладающие широким набором свойств, что дает возможность их применения в самых различных областях.

Литература:

1. Бектуров Е.А. Изв. НТО «КАХАК». – 2016. – № 4. – С. 4–23.
2. Зезин А.Б., Кабанов В.А. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов // Успехи химии. – 1982. – Т. 56. – С.1447–1479.
3. Tsuchida E., Abe K. Interactions Between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes // Adv. Polym. Sci. – 1982. – Vol. 45. – P. 1–130.
4. Bekturov E. A., Bimendina L. A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. – 1981. – Vol. 41. – P. 99–148.
5. Macromolecular complexes in chemistry and biology. – N-Y: Marcel Dekker, Inc., 1994. – 359 p.
6. Ciardelli F., Tsuchida E., Wohrle D. – Macromolecule-Metal Complexes. – Berlin: Springer-Verlag, 1996. – 318 p.
7. Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. // Полимерные комплексы. – Семей: СГУ, 2003. – 285 с.
8. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
9. Ибраева Ж.Е., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. // Стабилизация наночастиц металлов гидрофильными полимерами. – Саарбрюккен ФРГ. – 2013. – 367 с.
10. Toshima N. // Macromol. Symp. – 2000. – Vol. 156. – P. 45–52.
11. Fetin P., Zorin I., Povshednaya M. et al. // Int. Symp. Polyelectrolytes. – Moscow. –2016. – Poster 29.
12. Nandan S., Lee C-H., Chen H-L. et al. // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38. – P.10117–10121.
13. Некрасова Т.Н., Паутов В.Д., Ананьева Т.Д. и др. // Высокомол. Соед. – 2015. –Т. 57. – С. 8–14.
14. Смыслов Р.Ю., Некрасова Т.Н., Теньковцев А.В. // Сб. Физика–химия полимеров. – Тверь. – 2012. – №18. – С.244–249.
15. Chu C.C., Wang Y.W., Wang L. et al. // Synth. Met. – 2005. – Vol. 153. – P.321–328.
16. Pergusov D.V., Babin I.A., Plamper F.A. et al // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P.6414–6420.
17. Zhan T., Dong B., Qi H. et.al. // J.Polym.Sci. Polym.Phys. – 2014. – Vol.52. – P. 1620–1627.

18. Urban M., Freisinger B., Ghazy O., et al. // Macromolecules. – 2014. – Vol. 47. – P.7184–7195.
19. Wan D., Jin M., Pu H. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. –2014, – Vol.52. – P.872–878.
20. Wang W., Li L., Yu X. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. – 2014. – Vol.52. – P.1681–1896.
21. Lu Y., Mey Y., Schrinner M., et al. // J .Phys.Chem. – 2007. – Vol. 111. – P.7676–7682.
22. Djialali R., Li S.Y., Schmid M. // Macromolecules. – 2002. – Vol. 35. – P.4282–4290.
23. Ishizu K., Tsubaki K., Uchida S. // Macromolecules. – 2002. – Vol. 35. – P.10193–10201.
24. Isuzu K., Kakinuma H., Ochi K. et al. // Polym. Adv. Technol. – 2005. – Vol.16. – P. 834–841.
25. Schrinner M., Proch S., Mey Y., et al. // Adv. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P.1928–1934.
26. Kroning A., Furshner A., Aulich D. et al. // Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol.7. – P. 12430–12439.
27. Koenig M., Magerl D., Philipp M., et al. // RSC. Adv. – 2014. – Vol.4. – P.17579–17585.
28. Stoerkle D., Duschner S., Neimann M. et al. // Macromolecules. – 2007. – Vol.40. –P.7998–8004.
29. Stoerkle D., Duschner S., Schmidt M. et al. // Macromolecules. – 2008. – Vol.41. – P.9067–9074.
30. Xu Y., Bolissetty S., Ballaff M., et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2009. – V.131. – P.1640–1646.
31. Keki S., Torok J., Dea G. et al. // J. Colloid and Interface Sci. – 2000. – V.229. – P.550–557.
32. Музафаров А.М., Василенко Н.Г. - Природа. – 2011. – №6. – С.3–10.
33. Canilho N., Kasemi E., Schluter A.D. // Macromol. Symp. - 2008. – V.270. – P.58–66.
34. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogachova V.B. et al. // Macromolecules. – 1998. – Vol.31. – P.5142–5150.
35. Izumrudov V.A., Kuchkina N.V., Rusanov A.L. // Polymer. Sci. – 2009. – V.A51. – P.229–241.
36. Лезов А.В., Полушина Г.Е., Лезов А.А. и др. // Высокомол. Соед. – 2013. – Т.55. –С.149–157
37. Choi S., Eom Y.K., Kim H.K. et al. // Chem. Lett. – Vol.43. – P.1303–1304.
38. Krishnan A.R., Sreekumar K. // Soft Mater. – 2010. – Vol.8. – P.114–120.
39. Шифрина З.Б., Бронштейн Л.М. // Рос. нанотехнологии. – 2009. – Т.4. – С.32–55.
40. Shen H., Akagi N., Akashi M. // Chem. Lett. – 2015. – Vol.45. – P.220–221.
41. Волынский В.А., Бакеев Н.Ф. // Структурная организация аморфных полимеров. – Москва: Физматлит., 2005. – 352 с.
42. Волынский А.В., Штанчаев Ф.Ш., Занегин В.Д. и др. // Высокомол. Соед. – 1985. – Т. А27. – С.831–837.
43. Волынский В.А., ЛопатинаЛ.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. Соед. – 1986. – Т. А28. – С.1253–1261.
44. Brinke G., Ikkala O. // Macromol.Symp. – 2003. – Vol. 203. – P.103–178.
45. Ruokolainen J., Brinke G., Ikkala O. et. al. // Macromolecules. – 1996. – Vol.29. –.P.3409–3415.
46. Yang S., Zhang Y., Wang I. et al. // Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P. 338–346.
47. Liu Y., Wang A., Clans R. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101. – P. 1385–1392.
48. Mentbaeva A., Ospanova A., Tashmukhamedova Zh. et al. // Langmuir. – 2012. – Vol. 28. – P.11948–11955.
49. Ospanova A.K., Mentbaeva A. N., Tashmukhamedova Zh. H. et al. // Int. Symp. Polyelectrolytes. – Moscow. – 2016. – Poster 82.
50. Ospanova A. K., Omarova R.A., Iskakova M. K., et al. // Int. Symp. Polyelectrolytes. – Moscow. – 2016. – Poster 83.
51. Tatykhanova G., Baktanov N., Kudaibergenov S. // Int.Symp. Polyelectrolytes. – Moscow. – 2016. – Poster 49.
52. Kanatzidis M. G., Bisstssur R., De Groot S. et al. // Chem. Mater. – 1993. – Vol.5. – P. 595.
53. Shandryuk G. A., Matukhina E.V., Vasiliev R. B. et al. // Macromolecules. – 2008. – Vol .41. – P. 2178.
54. Максимова Е.Д., Файзуллоев Е.Б., Изумрудов В.А. и др. // Высокомол. Соед. – 2012. – Т. 54. – С. 236.
55. Bekturov E.A., Frolova V.A., Bimendina L.A. // Macromol. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 200. – P.431–435.

56. Sugikawa K., Kubo A., Ikeda K. // Chem. Lett. – 2016. – Vol. 45. – P. 60–66.
57. Zhang J. T., Wei G., Keller T. F. et al. // Macromol. Mater. Eng. – 2010. – Vol. 295. – P. 1049–1057.
58. Mei Y., Lu Y., Polzer F. et al. // Chem. Mater. – 2007. – Vol. 45. – P. 8–16.
59. Lu Y., Yu M., Drechsler M. et al. // Macromol. Symp. – 2007. – Vol. 254. – P. 94–101.
60. Welsch N., Ballauff M., Lu Y. // Adv. Polym. Sci. – 2010. – Vol. 234. – P.129–159.
61. Zhao D., Chen X., Liu Y. et al. // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – Vol. 331. – P.1–9.

Поступила 8 февраля 2017 г.

ХИМИЯ

МРНТИ 31. 15.37
УДК 543.544.722:547.922.2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ НЕФТЕСОРБЕНТов

Аккулова З.Г.[1], Амирханова А.К. [1], Жакина А.Х. [1], Василец Е.П. [1], Арнт О.В. [1], Кудайберген Г.К. [1]
[1]Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Республика Казахстан
e-mail: akkul@inbox.ru

Исследованы поверхностно-активные, сорбционные, солюбилизирующие и диспергирующие свойства гуматов, сульфогуматов и их полимерных форм из выветрившихся углей Шубаркольского месторождения (Казахстан). Величины поверхностного натяжения для различных гуминовых систем и сульфогумата с полимерными добавками по методу Вильгельми изменялись в пределах 39,1–68,5 мН/м, критические концентрации мицеллообразования составляли (0,125–6,25)·10^{-3}моль/л. Образцы сульфогумата имеют более высокую поверхностную активность. Согласно тензиометрии изученные гуминовые вещества классифицируются как среднеактивные поверхностно-активные вещества. Комплексы гумата с поливиниловым спиртом и желатином демонстрируют выраженный сорбирующий эффект. Сорбция гуминовых образцов фенола и бензола составляет 50–75%, нефтеемкость – 3,4–4,0 г. Солюбилизирующую способность раствора гумата натрия различных концентраций по толуолу и объемы толуола, солюбилизированного растворами гумата, определяли с помощью рефрактометрии. Достаточно высокая поверхностная активность и солюбилизирующая способность гуминовых проб, а также легкий переход в активную коллоидную форму, определяет возможность их использования в качестве диспергаторов многофункционального действия. Новые формы гуминовых веществ, полученные из отходов угледобычи, представляют интерес как доступные и эффективные сорбенты - деструкторы нефти и нефтезагрязнений на воде. Простая технология их производства, доступность, низкая стоимость и уникальный комплекс свойств дают основание сделать вывод о перспективном потенциале их в качестве диспергирующих сорбентов для устранения нефтяного загрязнения на воде.

***Ключевые слова**: гуминовые сорбенты, сульфогуматы, поверхностно-активные, солюбилизирующие, диспергирующие свойства, очистка, нефтяное загрязнение.*

Шұбаркөл кен орнының (Қазақстан) желдетілген көмірлеріндегі гуматтардың, сульфогуматтардың және олардың полимерлік түрлерінің беттік-активтілік, сорбциялық, солюбилизациялық және диспергерлеу қасиеттері зерттелді. Полимерлік қоспалары бар әртүрлі гуминдік системалар мен и сульфогуматтар үшін Вильгельми әдісімен анықталған беттік керілу шамалары 39,1–68,5 мН/м аралығында өзгерді, мицеллатүзілу кризистік концентрациялары (0,125-6,25)·10^{-3}моль/л шамасын құрады. Сульфогумат үлгілері жоғарырақ беттік активтілік көрсеткенімен, зерттелген гуминдік заттар тензиометрия мәліметтері бойынша орташа беттік –активтілік қасиетін көрсетеді. Гуматтың поливинил спиртімен және желатинмен комплекстері айтарлықтай сорбциялық эффект көрсетеді. Фенол және бензол бойынша гуминдік үлгілердің сорбциялық шамалары - 50-75%, мұнайсыйымдылығы – 3,4–4,0 г . Натрий гуматының әртүрлі концентрацияларының толуол бойынша солюбилизациялық қабілеттілігі және гумат ерітінділерімен солюбилизацияланған толуолдың көлемдері рефрактометрия әдісімен анықталды. Гумин үлгілерінің айтарлықтай жоғары беттік

активтілігі және активті коллоидтық түрге оңай көшетін солюбилизациялық қабілеттілігі оларды көпфункционалдық әсері бар диспергаторлар ретінде қолдану мүмкіндігін айқындайды. Көмір өндіру қалдықтарынан алынатын гуминді заттардың жаңа түрлері қолжетімді және тиімді сорбенттер-мұнай және су бетінің мұнаймен ластану деструкторлары ретінде қызығушылық тудырады. Олардың қарапайым өндірістік технологиясы, қолжетімділігі, арзандылығы және уникалдық қасиеттері бойынша жүргізілген зерттеулер олардың су бетінің мұнаймен ластануын тазарту үшін диспергирлік сорбенттер ретінде перспективті құндылығы туралы қорытынды жасауға негіз береді.

Тірек сөздер: *гуматтар, гуминді сорбенттер, сульфогуматтар, беттік-активтілік, диспергирлік сорбенттер, солюбилизация, тазалау, мұнаймен ластануы.*

Surface-active, sorption, solubilizing and dispersing properties of humates, sulphohumates and their polymeric forms from the weathered coals of the Shubarkol deposit (Kazakhstan) are investigated. The surface tension values for various humic systems and sulphogumate with polymeric additives according to the Wilhelmi method varied within 39.1–68.5 mN/m, the critical concentration of micelle formation was (0.125-6.25)·10^{-3} mol/l.Samples of sulphohumate have a higher surface activity. According to the tensiometry date, the studied humic substances are classified as medium active surfactants. Complexes of humate with polyvinyl alcohol and gelatin show a pronounced sorption effect. The sorption values of of humic samples on phenol and benzene are 50-75%, oil capacity – 3,4–4,0 g. The solubilizing ability of sodium humate of various concentrations in toluene and the solubilized volumes of toluene with solutions of humate is determined by refractometry. Sufficiently high surface activity and solubilizing ability of humic samples to easily pass into the active colloid form determines the possibility of their application as dispersants of multifunctional action. New forms of humic substances obtained from coal mining waste attract the attention as available and effective sorbents – destructors of oil and oil pollution on the water. Based on the results of our studies carried out, the following conclusion can be drawn: a simple technology for their production, availability, low cost and a unique set of properties of these sorbents testify to their prospective potential as dispersing sorbents for eliminating oil pollution on water.

Key words*: humates, humic sorbents, sulphohumates, surface-active, solubilizing, dispersing properties eliminate, oil pollution.*

Применяемые в настоящее время для устранения опасных нефтяных загрязнений на воде диспергенты-сорбенты на основе поверхностно-активных веществ, природных и синтетических полимеров, отходов деревообработки и сельского хозяйства наряду с преимуществами имеют недостатки по нефтеемкости, поверхностно-активным свойствам, токсичности, дороговизне и дефицитности [1–4]. Более эффективные в стимуляции природных самоочищающих процессов биопрепараты на основе нефтеокисляющих микроорганизмов [5–6], не вышли пока за рамки опытных разработок. Поэтому важным становится разработка более доступных диспергентов-сорбентов, для которых возможна промышленная реализация.

Во всем мире наблюдается повышенный интерес к гуминовым веществам (ГВ). Накапливается все больше данных, свидетельствующих в пользу интенсификации биотрансформации нефтяного загрязнения на воде под действием гуминовых препаратов [7–12]. Установлено, что гуминовые вещества способны снижать токсичность эмульсий нефти и нефтепродуктов, выступая в роли поверхностно-активных агентов. Интенсификация элиминирования углеводородов нефти тесно связана со способностью гуминовых веществ диспергировать и солюбилизировать углеводороды нефти. Совместно с нефтеокисляющими микроорганизмами гуминовые вещества наряду с перечисленными свойствами способны снижать токсичность алифатических и ароматических углеводородов и стимулировать процессы микробиологического нефтеразрушения. Кроме того,

гуминовые вещества достаточно дешевы и доступны. нетоксичны, доступны и технологичны. Для их крупномасштабного производства имеется широкая сырьевая база из малопригодных окисленных углей.

Целью работы является изучение поверхностно-активных, сорбционных, солюбилизирующих и диспергирующих свойств гуматов, сульфогуматов и их полимерных форм из выветрелых углей Шубаркольского месторождения с содержанием гуминовых кислот до 80 %.

Объекты исследования: гумат натрия (ГNa), сульфогумат натрия (СГNa), полимерные комплексы гуматов с поливиниловым спиртом (ПВС) или желатином (ЖЛ).

Исследование поверхностно-активных свойств гуминовых образцов проводили по методу Вильгельми на тензиометре-седиментометре СТ-СВ-1 (производство Россия) с программным обеспечением. Ультразвуковое диспергирование осуществляли на ультразвуковом диспергаторе ИЛ-100-6/2. Солюбилизирующие свойства гуминовых соединений определяли по показателям преломления на рефрактометре ИЛФ-22. Сорбционные свойства гуминовых образцов изучали по фенолу и керосину. Определение критической концентрации мицеллообразования осуществляли на кондуктометре АНИОН-4100 по изменению электропроводности.

Гуминовые кислоты (ГК) относятся по современным представлениям к самоорганизующимся анионным полифункциональным полиэлектролитам. Они содержат в своем составе конденсированные ароматические ядра, гетероциклы и различные по природе кислородсодержащие группы [13]. Наличие гидрофильных и гидрофобных групп в гуминовых образцах определяют их гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) и поверхностную активность. При величине ГЛБ от 7 до 9, они могут применяться в качестве смачивателей, при ГЛБ от 15 до 18 – в качестве солюбилизатора. Поверхностная активность обусловливает сорбирующие, очищающие, диспергирующие и другие свойства гуминовых образцов. Поверхностная активность веществ характеризуется величинами поверхностного натяжения σ на границе раздела фаз и критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), при достижении которой растворимые формы гуматов переходят в мицеллы, образуя мицеллярную фазу. Эмульгирование жидких нефтяных загрязнений с поверхностно-активными гуминовыми веществами (ПАВ) сопровождается их растворением в мицеллах ПАВ [14–18].

Определение поверхностной активности σ гуминовых образцов проводили по методу Вильгельми с точностью измерения ±0,1 мН/м. Некоторые изотермы поверхностного натяжения при 293К от концентрации гуматных образцов представлены на рисунке 1. На начальном этапе поверхностное натяжение монотонно снижается, затем изотермы характеризуются резким понижением поверхностного натяжения σ в области малых концентраций (10^{-2}–10^{-3} моль/л). В этой области отмечается переход истинных растворов гуматных образцов в коллоидные мицеллярные растворы. По излому кривых были рассчитаны критические концентрации мицеллообразования (ККМ). Значения их колеблются в пределах $(0{,}125–6{,}25)\cdot10^{-3}$ моль/л для разных гуминовых образцов. Большей поверхностной активностью обладает сульфогумат, содержащий дополнительные сульфогруппы.

Зависимости поверхностного натяжения от концентрации для ПВС и ПВС-гумат-натрия более сложные, что обусловлено протекающими процессами структурообразования в ПВС и между гуматом и ПВС за счет водородных связей. Величины поверхностного натяжения для разных гуматных систем представлены в таблице 1. Все изучаемые образцы снижают поверхностное натяжение воды. На межфазной границе нефть-вода в присутствии водного раствора гумата поверхностная активность снижается от 46,5 мН/м до 36,1. Такая же картина наблюдается для комплекса гумат – желатина с нефтью.

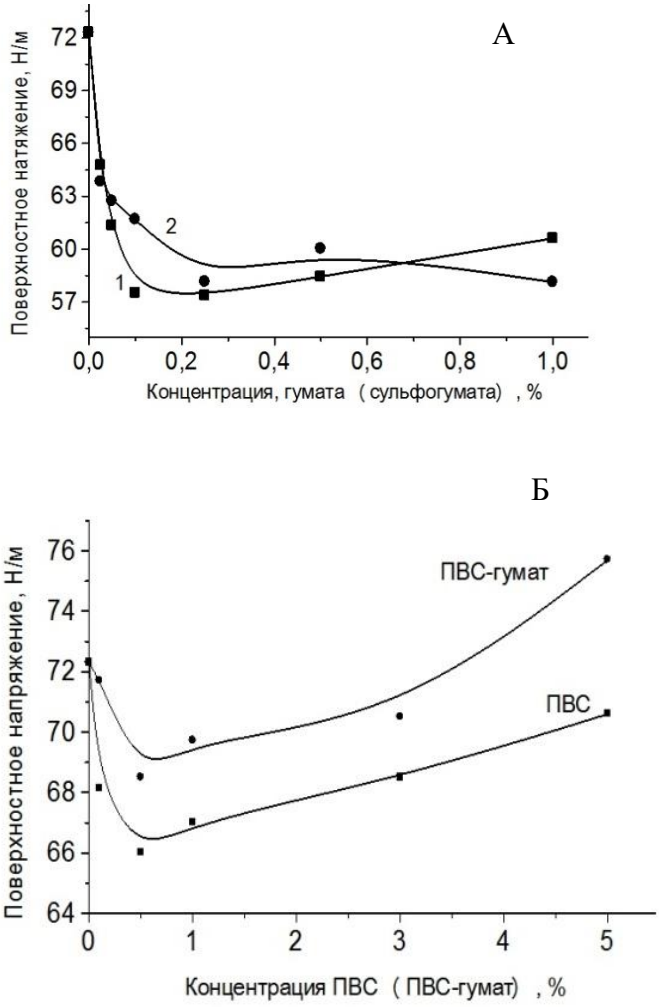


Рисунок 1 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов сульфогумата (А), гумата (Б), ПВС и ПВС-гумат

Сравнительно низкие значения ККМ гуминовых образцов свидетельствуют о более высокой эффективности их в сравнении с другими ПАВ. Амфифильный характер строения гуминовых кислот способствует формированию супрамолекулярных структур – мицелл за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Из таблицы 1 также следует, что растворы полимерных комплексов гумата с желатином и поливиниловым спиртом менее эффективно снижают поверхностное натяжение воды. Это связано сниженными концентрациями функциональных групп в полимерных комплексах, вследствие образования водородных связей между функциональными группами гумата или сульфогумата (COOH, OH, SO_3H), желатина или ПВС (NH, COOH, SH и OH).

Величина ККМ определяет эффективность моющего и очищающего, сорбирующего действия ПАВ и является коллоидно-химической характеристикой ПАВ. Величина ККМ связана с гидрофильно-липофильным балансом молекул и зависит как от молекулярной структуры ПАВ, так и от внешних факторов: температуры, состава дисперсионной среды. В частности, на ККМ влияет длина и строение углеводородного радикала.

Таблица 1 – Значения поверхностного натяжения и ККМ для различных систем гумата и сульфогумата с добавками

Образец	σ, мН/м	ККМ·10^{-3}, моль/л	Образец	σ, мН/м	ККМ·10^{-3}, моль/л
Вода	72,3				
Вода – нефть	46,5				
раствор ГNa	60,6	6,25	Раствор СГNa	57,1	2,00
раствор ГNa–нефть	36,1				
раствор Жл	53,5	0,25			
раствор ГNa–Жл	58,5		Раствор СГNa-Жл	60,6	
раствор ГNa–Жл–нефть	37,0		Раствор СГNa-Жл-нефть	40,6	
раствор ПВС	66,2	0,13			
раствор ПВС–ГNa	68,5	0,13			
Примечание: 1% водные растворы, объемное соотношение компонентов смесей – 5:1.					

Величина ККМ определяет эффективность моющего и очищающего, сорбирующего действия ПАВ и является коллоидно-химической характеристикой ПАВ. Величина ККМ связана с гидрофильно-липофильным балансом молекул и зависит как от молекулярной структуры ПАВ, так и от внешних факторов: температуры, состава дисперсионной среды. В частности, на ККМ влияет длина и строение углеводородного радикала. Чем длиннее углеводородная цепь, тем больше выигрыш энергии за счет выхода цепей из полярной среды и когезии их в мицелле. Соответственно, тем меньше концентрация ПАВ, которая требуется для образования мицелл. Данная закономерность проявляется в резком уменьшении величины ККМ для растворов с участием ПВС или желатина в сравнении с гуматом.

По данным тензиометрии гуминовые вещества относятся к среднеактивным поверхностно-активным веществам. Главной особенностью гуминовых образцов является способность их переходить в коллоидное состояние.

Величина ККМ гуминовых веществ определяет возможность использования их в качестве диспергентов, смачивателей или сорбентов. В зависимости от величины ККМ и величины снижения поверхностного натяжения испытанные гуминовые образцы можно расположить по эффективности диспергирующего действия в следующем порядке: сульфогумат натрия > гумат натрия > сульфогумат-желатин > гумат-желатин. Комплексы гуматов с поливиниловым спиртом и желатином проявляют выраженное сорбирующее действие.

На примере бензола и фенола изучена сорбирующая способность ряда гуминовых образцов по отношению к органическим веществам. Сорбция составляет 50–75%. Величина нефтеемкости по керосину составляет 3,4–4,0 г/г.

В основе механизма детоксицирующей способности и интенсификации процессов ремедиации нефтезагрязненных сред гуминовыми веществами лежат их поверхностно-активные и солюбилизацинные свойства, определяющие способность их повышать смачиваемость водой гидрофобных поверхностей, а также диспергировать и солюбилизировать дисперсную фазу углеводородов [18].

Солюбилизация – это процесс коллоидного растворения, самопроизвольного проникания низкомолекулярного вещества внутрь мицелл гумата – поверхностно-активного вещества. Проведено исследование солюбилизационной емкости гумата натрия методом рефрактометрии на примере толуола, нефтяного углеводорода, практически нерастворимого в воде. Для его определения смешивали разные концентрации водных растворов гумата натрия с толуолом и при постоянном встряхивании выдерживали в течение двух суток. Затем растворы отделяли от остаточного толуола и определяли содержание солюбилизированного вещества рефрактометрическим методом по показателю преломления для различных концентраций растворов гумата натрия. Рассчитаны солюбилизационные емкости гумата S_m, моль/моль и объемы толуола (V_y,мл), солюбилизированного гуматом. Расчет солюбизационной емкости гумата S_m по отношению к толуолу проведено по формуле :

$$S_M = \frac{V_y \cdot d \cdot 100}{M \cdot C} \text{ моль толуола/моль гумата,}$$

где d – удельная масса толуола,

M – молекулярная масса солюбилизата,

C – концентрация гумата, моль/л,

V_y–объем толуола, солюбилизированного раствором гумата различных концентраций.

Величина V_y рассчитывается по данным рефрактометрических исследований для каждой концентрации гумата. Чем меньше концентрация гумата, тем выше способность к солюбилизации. С ростом концентрации раствора гумата растет количество поглощенного толуола. На рисунке 2 приведены зависимости S_m и V_y от концентрации гумата. Как видно, наблюдается резкое возрастание солюбилизирующей способности для низких концентраций гумата (0,0781–0,156·10^{-3} моль/л), обусловленное проникновением толуола внутрь мицеллы, что приводит к возрастанию объема мицелл гумата. Величина солюбилизационной емкости гумата для его более высоких концентраций находится на одинаковом уровне.

В таблице 2 представлены рассчитанные значения солюбилизационной емкости Sm и объема поглощенного толуола $У_y$ для разных концентраций гумата.

Таблица 2 – Значения солюбилизационной емкости S_m и объема поглощенного толуола $У_y$ для разных концентраций гумата

Концентрация гумата ·10^{-3}, моль/л	0,0781	0,156	0,313	0,625	1,25
S_m·10^{-1}, моль/моль,	23,13	11,83	2,086	1,045	0,523
$У_y$ · 10^{-1}, мл	0,192	0,196	0,692	0,694	0,695

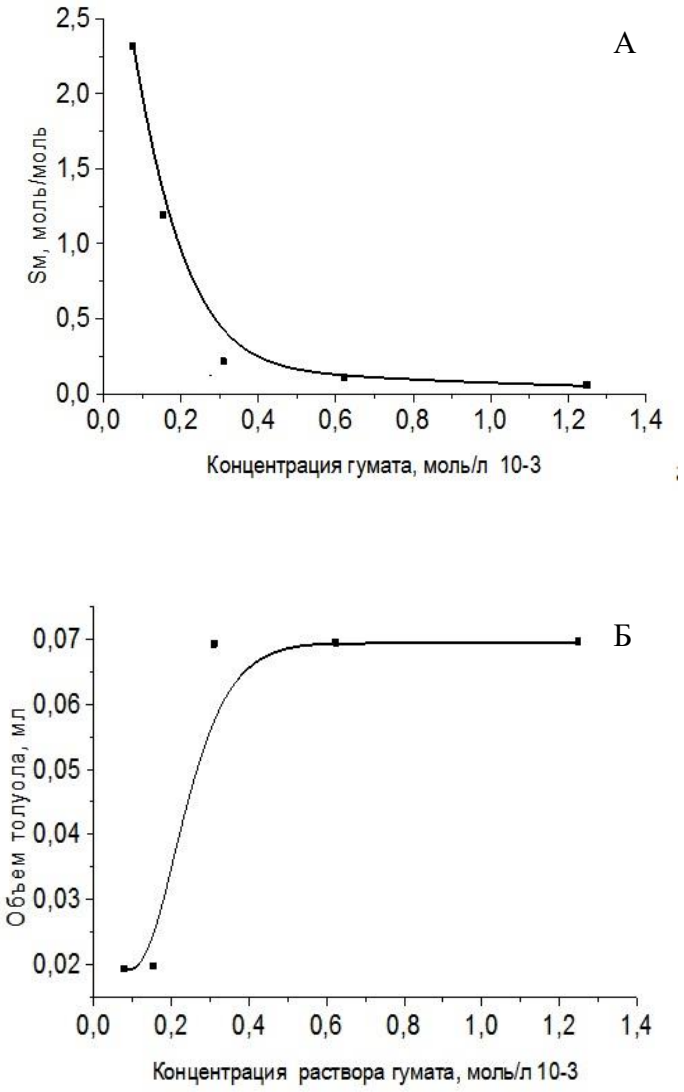


Рисунок 2 – Зависимость солюбилизационной емкости (а) и объема толуола, солюбилизированного гуматом (б) от концентрации гумата

Достаточно высокая поверхностная активность и связанная с ним солюбилизирующая способность гуминовых образцов легко переходить в активную коллоидную форму определяет возможность их использования в качестве диспергентов многофункционального действия.

Показана возможность применения гуматных образцов в качестве диспергентов нефти. Обработка нефтяной пленки на поверхности воды растворами гуматов приводило к образованию мелких нефтяных капель, число которых снижалось при увеличении концентрации раствора гумата. Для гумата и сульфогумата происходило полное видимое растворение нефтяных капель. Исчезновение нефтяного пятна под действием гуминовых образцов проходило во времени в течение от нескольких минут до 60 минут в зависимости от природы гуминового образца. Наиболее активно действовали гумат и сульфогумат. Нерастворимые гуминовые образцы распыляли на поверхности нефтяного пятна в виде порошка. Нефть за короткое время впитывает порошок и в виде комка с образцом, погружается в воду и оседает на дне. Выход нефти из нее не происходит. На поверхности воды не остается нефтяной пленки.

Таким образом, полученные новые формы гуминовых веществ из отходов угледобычи Шубаркольского месторождения представляют интерес как доступные и эффективные сорбенты-деструкторы для нефти и нефтяных загрязнений на воде.

Литература:

1. Артемов А.В. Современные технологии очистки нефтяных загрязнений // Нефть. Газ. Промышленность. – 2004. – №2. – С. 340–350.

2. Хаиров Б.Б. Современные экологические проблемы в нефтяной отрасли Казахстана // Нефть и газ. – 2001. – №3. – С.93–98.

3. Сиротина Е.Е, Новоселова Л.Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т.13. – С.359–377.

4. Веприкова Е.В., Терещенко Е.А., Чеснокова Н. В., Щипкова М.Л., Кузнецова Б.Н. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. – 2010. – №3. – S. 285–304.

5. Квасников Е.И., Клюшникова Т.М. Микроорганизмы деструкторы нефти в водных бассейнах. – Киев: Наукова думка, 1981. – 218 с.

6. Киреева И.А., Григориади А.С, Хайбуллина Е.Ф. Ассоциация углеводородокисляющих микроорганизмов для биоремедиации нефтезагрязненных почв // Вестник Башкирского ун-¬та. – 2009. – Т.14, № 2. – С. 392–394.

7. Вятчина О.Ф., Стом И., Горбачевская О.О., Боярова Н.А, Коковина Л.В. Влияние гуматов на углеводородокисляющие микроорганизмы и на агрегатное состояние олеофильных продуктов // Бюлл. ВСНЦ СО РАМН. – 2007. – № 2. – С. 165–169.

8. Файзулина Э.Р., Айткельдиева С.А., Татаркина Л.Г., Ауэзова О.Н., Свирко Е.А., Аккулова З.Г., Айтуганов К.А. Влияние гуматов на деструкцию нефти активными ассоциациями нефтеокисляющих микроорганизмов // Тез. Докл. IX Междунар. науч. конф «Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты». – Минск, 2015. – С.185–186.

9. Лиштван И.И., Абрамец А.М. Гуминовые препараты и охрана окружающей среды, // Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука, 1993. – С. 126–139.

10. Ивасишин П.Л., Морюгина Т.А., Савонина Е.Ю., Талис Р.А. Эффективность применения биопрепаратов, гуматов и сорбентов для снижения остаточного содержания нефтепродуктов в торфах при рекультивации // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2011. – № 5. – С. 19–23.

11. Dell'Agnola G., Nardi S. News about biological effect of humic substrates // Humic substrates effect on soil and plant. – Reda, 1986. – P. 788–872.

12. Салеем Каид М. Использование гуминовых препаратов для детоксикации и биодеградации нефтяного загрязнения: автореф. дис.. . канд. техн. наук. –М., 2004. – 25 с.

13. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. – СПб: Изд-во С. –Петерб. ун-та, 2004. – С.248

14. Tschapek M., Wasowski C. Torres Sanchez R.M. Humic acids as a colloidal surfactactant // Plant and Soil. – 1981. – Vol.63. – P. 261–271.

15. Ковтун А.И., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И. Адсорбционное поведение и реологические характеристики поверхностных слоев гумата натрия на границе раздела жидкость-газ // Наукові праці Донецкого національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2009. – Вып.12 (144). – С.131–139.

16. Koopal L.K. Doloub T.P. Davis T.A. Binding of ionic surfactants to purified humic acid // J.Colloid and interface Sci. – 2004. – Vol. 275. – P. 360–367.

17. Рябова И.Н., Мустафина Г.А., Аккулова З.Г., Сатымбаева А.С. Поверхностно-активные свойства гуминовых кислот и сульфогуминовых кислот //Коллоидный журнал. – 2009. – Т.71, №5. – С. 716–718.

18. Тарасевич Ю.И., Доленко С. А., Трифонова М. Ю., Алексеенко Е. Ю. Ассоциация и коллоидно-химические свойства гуминовых кислот в водных растворах // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75, №2 . – С 230–236.

Поступила 12 марта 2017 г.

МРНТИ 31.21.18. 29
УДК 541.341+615.3

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КАБАЧНИКА-ФИЛДСА

Бегимова Г.У.[1], Ю В.К.[1], Пралиев К.Д.[1], Жарқынбек Т.Е.[2]
[1]Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Республика Казахстан
[2]Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Республика Казахстан
e-mail:yu_vk@mail.ru

Учитывая практическую ценность реакции Кабачника-Филдса, в условиях которой получены разнообразные α-аминофосфонаты, в настоящем сообщении обобщаются некоторые результаты исследований по изучению её механизма. В реакции принимают участие три компонента (амин, карбонильное соединение - альдегид или кетон, и фосфит), зачастую в присутствии катализаторов и растворителей, которые также вносят вклад в протекание процесса. Основная проблема определения механизма реакции заключается в трудности установления последовательности всех стадий. Кабачник М.И. и Медведь Т.Я. предполагали, что процесс образования аминофосфонатов аналогичен реакции Родионова при получении β-аминокислот или реакции Зелинского при синтезе аминонитрилов. Филдс Е.К. объяснял получение аминофосфонатов по типу реакции Манниха: сначала амин с альдегидом образуют α-аминоспирт, который в дальнейшем взаимодействует с гидрофосфорильным соединением. Им же предположена схема протекания реакции через промежуточное образование иминов – продуктов взаимодействия первичных аминов с карбонильной компонентой. Описаны экспериментальные подтверждения обратимости реакции образования аминофосфонатов, в частности в случае первичных, третичных аминов с алифатическими или ароматическими альдегидами или кетонами в определенных условиях аминофосфонаты разлагаются на исходные компоненты. Следовательно, образование аминофосфоната в реакции Кабачника-Филдса протекает по сложному механизму.

Ключевые слова: *реакция Кабачника-Фильдса, синтез, механизм, имминый и гидрофосфатный, многоэтапный процесс.*

Әр түрлі α-аминофосфонаттар алынатын Кабачник-Филдс реакциясының тәжірибелік маңыздылығын ескере отырып, бұл хабарламада оның механизм зерттеулерінің кейбір нәтижелері жинақталған. Реакция негізінде үш компонент қатысады (амин, карбонильді қосылыс – альдегид немесе кетон және фосфит), бірақ жиірек процесстің өтуіне үлес қосатын катализаторлар мен еріткіштер де қолданады. Реакция механизмін анықтаудың ең негізгі мәселесі – барлық сатыларының кезектілігін белгілеу болып табылады. Кабачник М.И. және Медведь Т.Я. аминофосфонаттардың түзілу процессі, Радионов реакциясындағы β-аминоқышқылдарды алу немесе Зелинский реакциясындағы аминонитрилдер синтезі сияқты жүреді деп ойлаған. Филдс Е.К. аминофосфонаттардың алынуын Манних реакциясы бойынша түсіндірген: біріншіден, амин альдегидпен бірге кейін гидрофосфорильді қосылыспен әрекеттесетін α-аминоспирт түзеді. Сонымен бірге ол аралық түзілімдер-иминдер, біріншілік аминдердің карбонильді компонентамен әрекеттескендегі түзілетін өнімдер, арқылы жүретін реакцияның өту сызбасын ұсынған. Аминофосфонаттардың түзілу реакциясының қайтымдылығының тәжірибелік расталуы, негізінен белгілі жағдайлардағы алифатикалық немесе ароматикалық альдегидтер немесе кетондардың

біріншілік, үшіншілік аминдер жағдайында сипатталынған. Демек, Кобачник-Филдс реакциясы негізінде аминофосфонаттардың түзілуі қиын мехнизм арқылы өтеді.

Тірек сөздер: *Кабачник-Фильдс реакциясы, синтез, механизм, имминдік және гидрофосфаттық, көпсатылы процесс.*

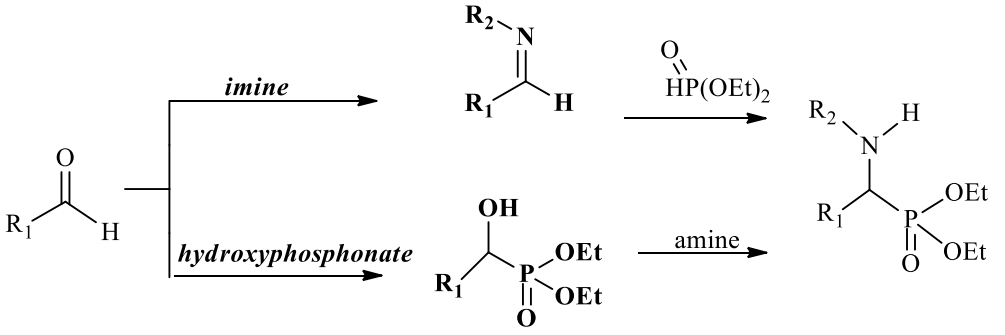
Considering practical value of Kabachnik-Fields reaction under the conditions of which a variety of α-aminophosphonates have been synthesized, in the present work some results of its mechanism research were summarized. In the reaction three components (amine, carbonyl compounds – aldehyde or ketone and phosphite) are participating, often in the presence of catalysts and solvents, that may also contribute to the process. Basic problem of the reaction mechanism determination is identification of consequence of all stages. Kabachnik M.I. and Medved T.Y. supposed that formation of aminophosphonates is comparable to the Rodionov reaction in the synthesis of β-aminoacids or Zelinsky reaction in the synthesis of aminonitriles. Fields E.K. explained formation of aminophosphonates by Mannich type reaction: at first amine and aldehyde form α-aminoalcohol, which subsequently interreacts with hydrophosphorilic compound. He also assumed reaction scheme through the formation of imines – products of interreaction of primary imines with carbonyl component. Experimental evidences of aminophosponates synthesis reaction reversibility were described, particularly in the case of primary, tertiary amines with aliphatic and aromatic aldehydes or ketones. Therefore, formation of aminophosphonates in Kabachnik-Fields reaction takes place with complicatied mechanism.

Keywords: *Kabachnik-Fields reaction, synthesis, mechanism, imine and hydrophospate, multiple-stage process.*

Потребность в новых органических производных фосфора продиктована широким спектром их полезных свойств, причем выбор метода синтеза зависит от химического класса вещества, к которому относится целевое фосфорорганическое соединение. Настоящая работа является продолжением сообщения [1], посвященного химии фосфорорганических соединений. Трудно оценить практическую ценность реакции Кабачника-Филдса, послужившей толчком для бурного развития химии практически полезных α-аминофосфонатов, которые образуются с достаточно хорошими выходами [2].

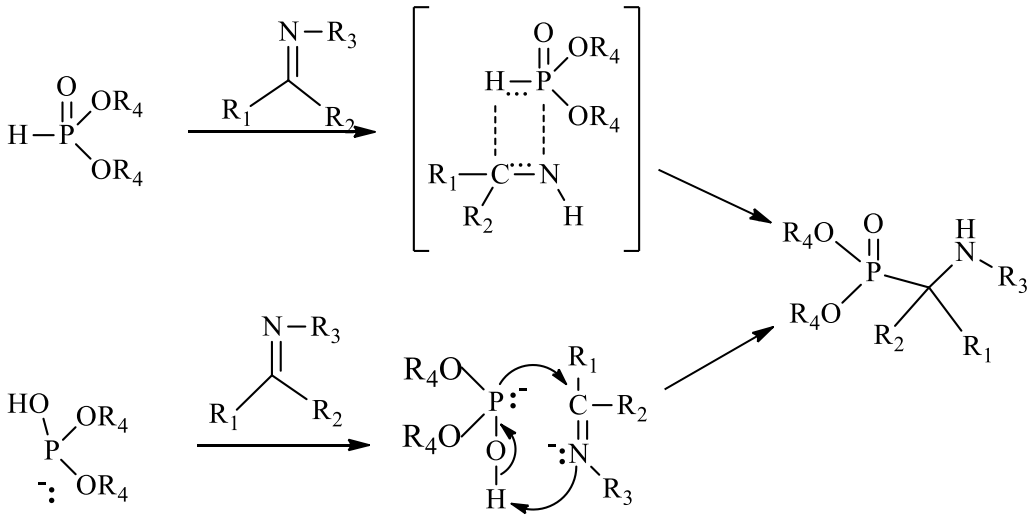
В реакции принимают участие три компонента (амин, карбонильное соединение -альдегид или кетон, и фосфит). Кроме того, реакция Кабачника-Филдса протекает в присутствии катализаторов и растворителей, которые также вносят немаловажный вклад в протекание процесса. Как оказалось, что основная проблема определения механизма реакции Кабачника-Филдса заключается в трудности установления последовательности всех стадий. ***До настоящего времени нет единого мнения о механизме реакции Кабачника-Филдса.***

В работе [3] предлагается два механизма протекания реакции – имминый и оксифосфонатный:



Изначально Кабачник М.И. и Медведь Т.Я. [4] высказывали предположение, что процесс образования аминофосфонатов аналогичен реакции Родионова при получении β-аминокислот или реакции Зелинского при синтезе аминонитрилов [5, 6]. В свою очередь Филдс Е.К. объяснял получение аминофосфонатов по типу реакции Манниха: сначала амин с альдегидом образуют α-аминоспирт, который в дальнейшем взаимодействует с гидрофосфорильным соединением. Им же предположена схема протекания реакции через промежуточное образование иминов – продуктов взаимодействия первичных аминов с карбонильной компонентой [7].

В работах [8–10] получены экспериментальные подтверждения обратимости реакции образования аминофосфонатов, в частности в случае первичных, третичных аминов с алифатическими или ароматическими альдегидами или кетонами в определенных условиях продукты (аминофосфонаты) разлагаются на исходные компоненты. Следовательно, образование аминофосфоната в реакции Кабачника-Филдса вовсе не означает протекание реакции по «гидроксифосфонатному» механизму.



На основании экспериментальных данных авторы статьи [11] предположили, что реакция протекает по схеме реакции Манниха, т.е. фосфит присоединяется к иминиевым солям. Гидроксифосфонаты не только могут обратимо реагировать с ароматическими кетонами в реакции Кабачника-Филдса, но и необратимо образовывать фосфонаты, причем перегруппировка в фосфат происходит в 6 раз быстрее, чем распад на исходные реагенты [11, 12]. Конечно, выводы Кабачника, Медведя и Филдса, описанные в их работах, не имели глубокого приборно-экспериментального изучения и, следовательно, вопрос механизма оставался открытым.

В настоящее время пришли к выводу, что последовательность протекания различных стадий может быть различной и механизм реакции может меняться в зависимости от природы всех исходных веществ и условий реакционной среды [11].

Высказано предположение, что «гидрофосфонатный» механизм протекает с аминами достаточно высокой основностью, в противном случае есть вероятность протекания «иминного» механизма [13, 14] на основании результатов ЯМР исследований смещения сигналов фосфора в спектрах ^{31}P диэтилфосфита в его смеси с аминами. Кроме того, факт увеличения выходов аминофосфоната в реакции Кабачника-Филдса при использовании

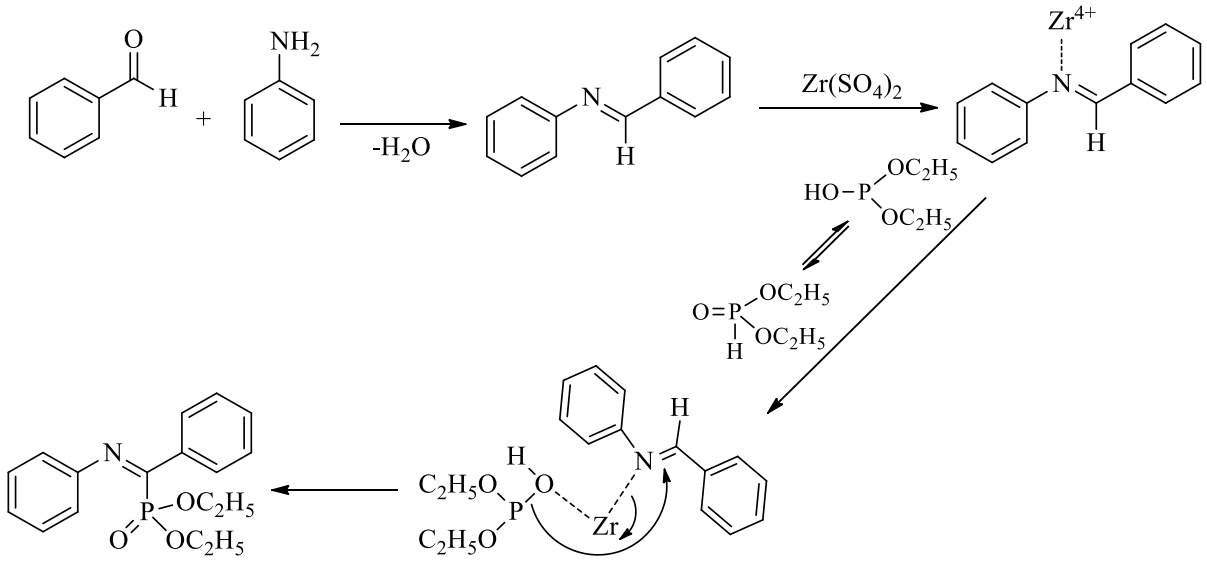
краун-эфиров [15] с участием слабоосновных аминов принимаются как подтверждение данного вывода. Однако, не все аргументы, приведенные в вышеописанной работе, представляются убедительными [11]. Например, авторы [16–19] утверждают, что слабоосновные амины могут протонировать фосфорильный атом кислорода, а образующийся при этом амид-анион присоединяется к карбонильному соединению.

Многочисленные исследования свидетельствуют о решающей роли основности аминов. Варьируя «природой» амина, появляется возможность «переключать» маршрут реакцию с одного пути на другой (т.е. менять механизм протекания реакции) [11]. В некоторых случаях, скорость протекания реакции по обоим маршрутам одинакова, например, для анисового альдегида [17]. Но если в качестве амина использовать анилин, то доминирует «иминный» механизм.

Природа гидроксифосфорильного соединения тоже играет не маловажную роль, о чем свидетельствуют исследования, проведенные в работе [19].

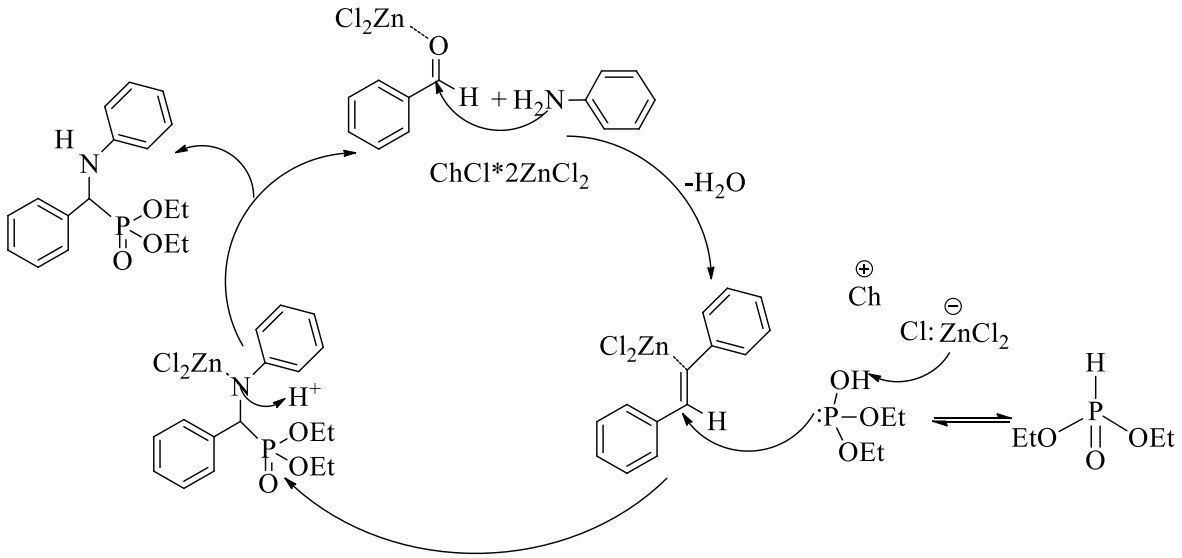
Позже, Зефиров Н.С. и Матвеева Е.В. [8] доказали, что конденсация циклогексиламина, бензальдегида и диалкилфосфита протекает по "иминому маршруту", и пришли к выводу, что не существует никаких реальных экспериментальных данных для "гидрофосфонатный " пути. Стоит также отметить, что реакция циклогексиламина, бензальдегида и дибутилфосфита, которую можно рассматривать как расширенную конденсацию реакции Кабачника-Филдса, так же протекает по иминному механизму [5]. Вполне вероятно, что действительный механизм зависит от компонентов реакции, хотя "иминный" маршрут представляется более общим, чем маршрут, предполагающий образование α-гидроксифосфонатного интермедиата [19]. Gancarz P. и Gancarz I. обосновали, что обратимое образование α-гидроксифосфоната может также иметь место, и, если он перестраивается в соответствующий фосфат, это становится "тупиковым" маршрутом [10]. Можно сказать, что в реакции Кабачника-Филдса, мягкий нуклеофил (диалкиловый фосфит) и твердый нуклеофил (амин) конкурируют за электрофильное карбонильное соединение. Чем мягче карбонильное соединение, тем быстрее он реагирует с мягким Р-нуклеофилом, и тем медленнее он вступает в реакцию с амином сложного(твердого) нуклеофила.

Разумный путь для трехкомпонентной реакции альдегида, амина и диэтилфосфита в присутствии сульфатированного диоксида циркония [20] представлен ниже:



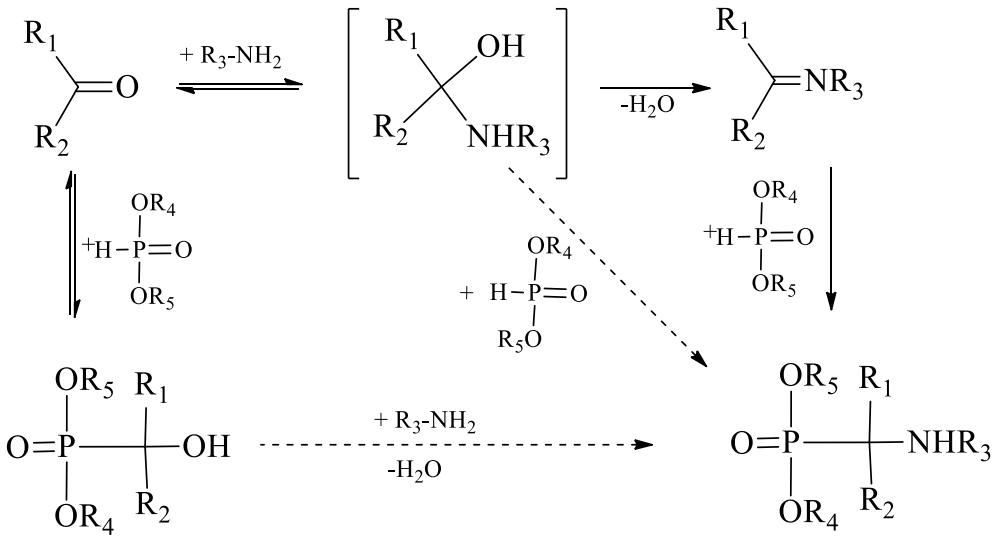
Реакция протекает через первоначальное образование имина, к которому в последующем добавляют диэтилфосфит с получением целевого α-аминофосфоната. Сульфатированный диоксид циркония эффективно катализирует синтез биологически активных α-аминофосфонатов с хорошими выходами при комнатной температуре. Этот процесс имеет ряд преимуществ: мягкие условия реакции, водно-толерантный и экологически чистый катализатор, а также простая процедура обработки.

В работе [21] приводится механизм реакции Кабачника-Филдса - взаимодействия бензальдегида, анилина и диэтилфосфита в присутствии Choline $Cl_2 \cdot ZnCl_2$ ($ChCl_2 \cdot ZnCl_2$):



В данной схеме продемонстрирована двойственная роль $ChCl_2 \cdot ZnCl_2$ как ИЖ (растворитель), как и способный катализировать процесс субстрат.

Итоговую схему реакции Кабачника-Филдса, включающую «имминный» (А) и «гидрофосфатный» (В) механизмы можно представить следующим образом:



Конечно, это – очень упрощенная схема реакции, в действительности реакция Кабачника-Филдса относится к многоэтапным процессам с довольно сложным механизмом [2,8].

Литература:

1. Ю В.К., Бегимова Г.У., Пралиев К.Д., Рахматулина Р.М. Некоторые подходы к синтезу фосфорорганических соединений // Изв.НТО «КАХАК». – 2016. – № 4 (55). – С. 50–56.

2. Черкасов Р. А., Галкин В. И. Реакция Кабачника–Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма // Успехи химии. – 1998.– Т. 67, № 10. – С. 940–968.

3. Reddy Y. Haranadha, Kumar B. Siva, Reddy G. Chandrasekhar, Dadapeer E., Reddy K. Subramanyam. Synthesis and Bioassay of α-aminophosphonates // Der Chemica Sinica. – Vol. 3. – №4. – P.817–823.

4. Кухарь В.П., Солоденко В.А Фосфорные аналоги аминокарбоновых кислот // Успехи химии. – 1987.– № 56. – С. 1504–1532.

5. Odinets I. L., Artyushin O. I., Shevchenko N., Petrovskii P.V., Nenajdenko V.G., Roschenthaler G.–V. Efficient Synthesis of Substituted Cyclic α–Aminophosphonates // Synthesis. – 2009. – P. 577–582.

6. Кабачник М.И., Медведь Т.Я. Новый метод синтеза α–аминофосфоновых кислот // Доклады АН СССР. – 1952. – С. 689–695.

7. Fields E.K. Substituted hydroxymethanephosphonic esters // J. Am. Chem. Soc. 1952. – Vol.74. – № 6. –P.1528–1531.

8. Zefirov N., Matveeva E. Catalytic Kabachnik–Fields reaction: new horizons for old reaction // Arkivoc. – 2008. – Vol. 1 – P.1–17.

9. Gancarz R. Nucleophilic addition to carbonyl compounds. Competition between hard (amine), and soft (phosphate) nucleophile. // Tetrahedron. – 1995. – Vol.51. – P. 10627.

10. Бегимова Г.У., Пралиев К.Д., Ю В.К. Одностадийный синтез диметил-[1-(4-фенилпиперазин-1-ил)циклогексил)]фосфоната и его разложение в водном растворе в присутствии циклодекстрина // Хим. Журн. Казахстана – 2016. – №2. – С. 124–131.

11. Gancarz R., Gancarz I., Walkowiak U. On the reversibility of hydroxyphosphonate formation in the Kabachnik-Fields reaction //J. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – Vol.104. – 1995. – Issue 1-4. – P. 45–52. http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042576

12. Cravotto, G. & Cintas, P. Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitational chemistry from academia to innovative and large-scale applications // Chemical Society Reviews. – 2006. − Vol. 35.– P. 180–196.

13. Gancarz R. Kabachnik – Fields Reaction. Synthesis of Biologically Active Compounds. // Scientific Papers of the Institute of Organic Chemistry // Biochemistry and Biotechnology of the Wrotslav University of Technology. Wrotslav. – 1997.– P.77–83.

14. Петров К.А., Чаузов В.А., Ерохина Т.С. Аминоалкильные фосфорорганические соединения. // Успехи химии. 1974. – Т.43,вып.11. – С. 2045.

15. Крутиков В.И., Сухановская Е.В., Царькова И.А. Краун-эфиры в реакции Кабачника-Филдса // Ж. общ. химии. – 1992. – Т. 62, № 12. – С. 2708–2712 .

16. Галкина И.В, Зверева Э.Р, Галкин В.И, Собанов А.А., Черкасов Р.А. II. Реакция Кабачника–Филдса в системе диалкилфосфит–бензальдегид–циклогексиламин. // Журнал Общей Химии. – 1998. – Т.68, вып.9. – С. 1453–1456.

17. Gancarz R. Kabachnik-Fields Reaction. Synthesis of Biologically Active Compounds. // Scientific Papers of the Institute of Organic Chemistry // Biochemistry and Biotechnology of the Wrotslav University of Technology. Wrotslav. – 1997.– P.77–87.

18. Петров К.А., Чаузов В.А., Ерохина Т.С. Аминоалкильные фосфорорганические соединения. // Успехи химии. – 1974. – Т.43, вып.11. – С. 2045–2087.

19. Галкина И.В., Галкин В.И., Черкасов Р. А. Влияние природы гидрофосфорильного соединения на механизм реакции Кабачника–Филдса. // Журнал общей химии. – 1998. – Т. 68, вып.9. – С. 1469–1475.

20. Prashanthia Y., Bhaskera N., Kavitaa A., Srinivasb R., Subba B. V. Reddy Sulfated zirconia: A novel and reusable catalyst for the one–pot synthesis of α-aminophosphonates // Der Pharma Chemica.– 2013. – Vol.5, №3 – P.288–293.

21. Shamrao T. Disale, Sandip R. Kale, Sandeep S. Kahandal, Thandankorai G. Srinivasan, Radha V. Jayaram Choline chloride·$2ZnCl_2$ ionic liquid: an efficient and reusable catalyst for the solvent free Kabachnik–Fields reaction //Tetrahedron Letters. – 2012. – Vol.53. – P. 2277–2279.

Поступила 23 февраля 2016 г.

МРНТИ 61.49.35
УДК 547.495.2: 661.847

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ДВОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОНОМЕТИЛОЛМОЧЕВИНЫ И ФИТОСОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

Усманов С.[1], Тойпасова У.М.[1], Омарова Г.Т.[1], Усманов Х.С.[2], Рамазанова Э. Н.[1], Толкын Б.[1], Усманов А. С.[3]

[1]Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Республика Казахстан
[2]Научно-производственное объединение «АНА ЖЕР», Алматы, Республика Казахстан
[3]Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
e-mail: gtomarova@gmail.com

Защита растений от болезней и вредителей является первостепенной задачей для производства растениеводства для получения высоких урожаев. Протравители семян, в частности хлопчатника защищая семена от болезней, негативно влияют на почвенное плодородие. Необходимо создание препаратов полифункционального действия, обеспечивающих одновременно защиту растений и сохранение почвенного плодородия. Объектами исследования являются: монометилолмочевина (МММ), обладающая фунгицидными свойствами против корневой гнили и гоммоза хлопчатника; фитосоединение цинка (ФСЦ) обеспечивающее почвенное плодородие и питание растений. В статье представлены данные растворимости и химического взаимодействия в системе МММ – ФСЦ – вода, при температуре 20 °С. Установлено образование нового двойного соединения состава – МММ•ФСЦ. Проведена интерпретация полученного двойного соединения физико-химическими методами анализа. Определено, что МММ•ФСЦ имеет индивидуальную кристаллическую решетку, координируется через кислород карбоксильной группы и имеет мелкокристаллическую структуру.

Ключевые слова: *монометилолмочевина, фитосоединение цинка, двойное соединение, изотермический анализ, интерпретация, рентгенофазовый метод, ИК-спектроскопический метод, электронно-микроскопический метод.*

Өсімдік шаруашылығында жоғары өнім алу үшін зиянкестер мен аурулардан өсімдіктерді қорғау өте маңызды болып табылады. Алайда мақта дәндерін зиянкестер мен аурулардан қорғап улау топыраққа кері әсер етеді. Сондықтан өсімдіктерді зиянкестер мен ауырулардан қорғай отырып, топырақтың құнарлығын жоймайтын полифункционалды әсері бар препарат алу қажет. Зерттеу объектілері ретінде төмендегі заттар алынды: монометилолмочевина (МММ), тамыр шірігі мен гоммоздан қорғайтын фунгицидтік қасиеті бар; мырыш фитоқосылысы (МФҚ), топырақтың құнарлығы мен өсімдіктің қоректенуін қамтамасыз етеді. Мақалада монометилолмочевина – мырыш фитоқосылысы – су жүйесінің 20 °С температурада ерігіштігі және өзара әрекеттесуі туралы мәліметтер келтірілген. Жаңа қосарланған МММ – МФҚ құрамды қосылыс түзілетіні анықталған. Алынған қосылысты зерттеу физика-химиялық талдау әдістерімен жүргізілді. Жаңа қосарланған МММ – МФҚ құрамды қосылыстың жеке кристалды торлы екені, карбоксил тобының оттегі арқылы координацияланатыны және ұсақ кристалды құрылысты екені анықталды.

Тірек сөздер: *Монометилолмочевина, мырыш фитоқосылысы, қосарланған қосылыс, изотермиялық талдау әдісі, интерпретация, рентгенфазалық әдіс, ИК-спектроскопиялық әдіс, электронды-микроскопиялық әдіс*

Protection of plants against diseases and pests is atask of prime importancefor production of plant growing and getting big crops. Seed dressers of seeds, particularly cotton which is protecting seeds from diseases, negatively influence on soil fertility. Creation of the medicines of multifunctional actionsis necessaryto provide protection of plants and preserve soil fertility at the same time. Objects of research are: the monomethylolurea (MMU) which has antifungal properties against root decay and black rust of cotton; zinc phytocompound (ZPC) providing soil fertility and plant nutrition. Article is informed about data of solubility and chemical interaction in the system of MMU – ZPC – water, in a temperature of 20 °C. Formation of new double connection of structure – MMU–ZPC is established. Interpretation of the received double connection is carried out by physical and chemical methods of analysis. It is determined that MMU • ZPCs has an individual crystalline grid, it is coordinated through oxygen of carboxyl group and has microcrystalline structure.

***Keywords**: monomethyl urea, zincphytocompound, double compound, isothermal analysis, interpretation, X-ray phase method, IR-spectroscopic method, electronic and microscopic method.*

Введение. Деградация почвы – распространенное явление в мире и Европе. Хотя качество почвы может быть улучшено путем рекультивации, большинство антропогенных воздействий (в т.ч. сельскохозяйственная деятельность, иные виды землепользования, рекреационное воздействие и т.д.) снижают качество почвы, прямо или косвенно вызывая ее деградацию [1].

Деградация почв и потеря почвенного плодородия приводит к уменьшению запасов гумуса и количества иных питательных веществ – азота, калия, фосфора, микроэлементов, увеличению кислотности почв, переуплотнению почв, ухудшению структуры почв и гранулометрического состава, переувлажнению почв, засолению почв, их разрушению и утрате в результате водной и ветровой эрозии, а также в виде механического удаления плодородного слоя почвы при строительных и горнодобывающих работах. Часто проблемы, связанные с деградацией почв, вызваны несоблюдением технологий возделывания культур, обеспечивающих сохранение и улучшение почвенного плодородия [2].

Интенсивная химизация производства растениеводства с использованием пестицидов в сельском хозяйстве привело ко многим негативным явлениям, таким как загрязнение окружающей среды, деградация почв, накопление пестицидов в растительной продукции [3]. Основными показателями, характеризующими уровень и эффективность химизации сельского хозяйства, являются: поставка и внесение минеральных удобрений всего, по видам на единицу площади, под отдельные культуры; удельный вес концентрированных и сложных удобрений в общем объеме поставки; применение химических и биологических средств защиты растений от болезней, вредителей и сорняков; эффективность применения химических веществ в сельском хозяйстве [4].

Защита растений от болезней и вредителей является первостепенной задачей для производства сельскохозяйственной продукции и получения максимальных объемов урожая. На сегодняшний день химические средства обработки являются приоритетными. Предпосевное протравливание семян, сеянцев, клубней или рассады позволяет уменьшить потенциальные потери урожая на 50–55 %.

Протравители представляют собой химические препараты обеззараживающего и защитного действий, которые, уничтожают вредные организмы, как на поверхности, так и внутри семян, защищают их от корневых гнилей, головневых инфекций, бактерий, вредителей и грибов, обитающих в почве [5]. Протравители бывают узкого и широкого спектра действия, с одной и несколькими действующими веществами, имеют фунгицидные

или инсектицидные свойства или комплексное действие. В современном растениеводстве обработка посевного и посадочного материала инсектицидными и фунгицидными препаратами является одним из основных звеньев технологий выращивания сельскохозяйственных культур.

В недалеком прошлом семена обрабатывали практически только фунгицидными препаратами. Из-за отсутствия необходимых активных веществ защиту семян и всходов от вредителей осуществляли помощью опрыскивания. Обработка семенного и посадочного материала протравителей одновременно способствует повышению силы роста, всхожести семян. Для протравливания используют препараты разных химических групп. На основе одного действующего вещества они имеют узкий спектр действия, поэтому чаще применяют комбинированные многокомпонентные препараты [6].

Известны действующие вещества – моно-, диметилолмочевины и на их основе препаративная форма протравителя семян хлопчатника с коммерческим названием Сункар-3, позволяющие одновременно снизить болезни растений хлопчатника и увеличить урожай и качество хлопка-сырца [7].

Большое практическое значение имеет создание композиции полифункционального действия на основе монометилолмочевины и фитосоединений микроэлементов, *обладающих* высокой биологической эффективностью против гоммоза и корневой гнили, *обеспечивающих* увеличение численности полезной микрофлоры и накопление в почве органических веществ, *высокоэффективных* на засоленных землях, в условиях дефицита поливной воды, и минеральных удобрений, суховеев.

Методика эксперимента. Исследования проводили изотермическим методом, основанным на контакте жидкой и твердой фаз до наступления равновесия при постоянной температуре. Равновесие фаз при температуре 20 ^{o}C в системе устанавливается при непрерывном перемешивании и термостатировании через 9 ч. Определение составов твердых и жидких фаз проводили по Скрейнемакерсу и построением диаграммы растворимости при 20 ^{o}C.

Рентгенофазовый анализ основан на идентификации различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом.

ИК-спектроскопический метод анализа основан на записи инфракрасных спектров поглощения вещества.

Изучение топографии и микроструктуры поверхности, проведены на низковакуумном растровом электронном микроскопе JSM-6510LA в комплекте с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром («JEOL», Япония).

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлена растворимость и химическое взаимодействие в системе монометилолмочевина (МММ) – фитосоединение цинка (ФСЦ) – вода при температуре 20 ^{o}C и установлено образование нового двойного соединения состава: МММ•ФСЦ.

Интерпретация полученного двойного соединения была проведена химическим, рентгенофазовым, ИК-спектроскопическим, электронно-микроскопическим методами анализа.

Данные химического анализа двойного соединения МММ•ФСЦ, где содержание ФСЦ соответствует 97,2 мас. % и МММ 2.8 мас. % хорошо согласуется с расчетными данными: ФСЦ 97.3 мас. % и МММ 2.7 мас. %.

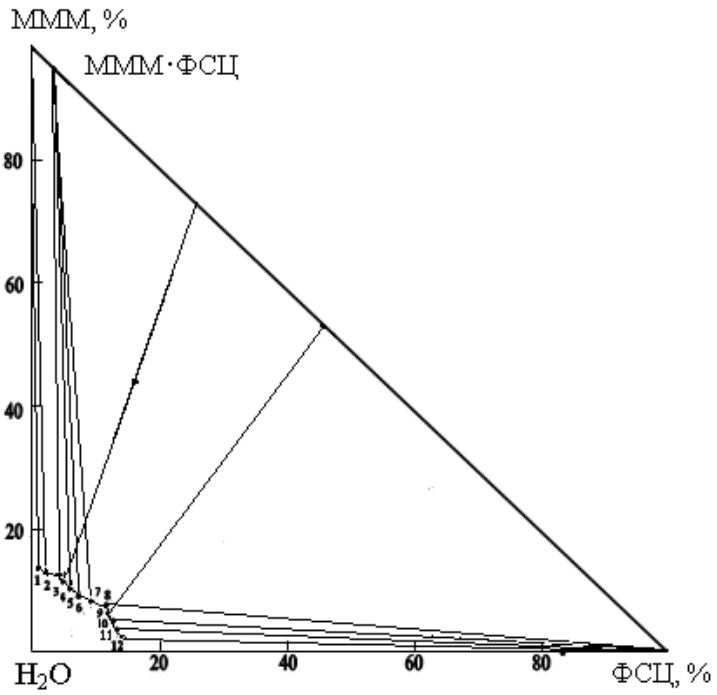
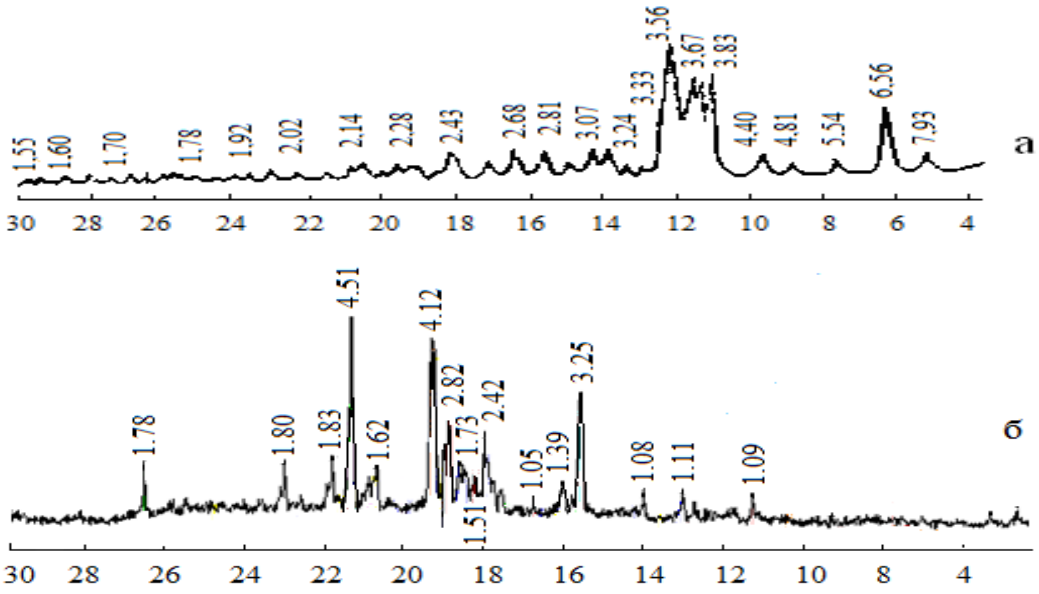


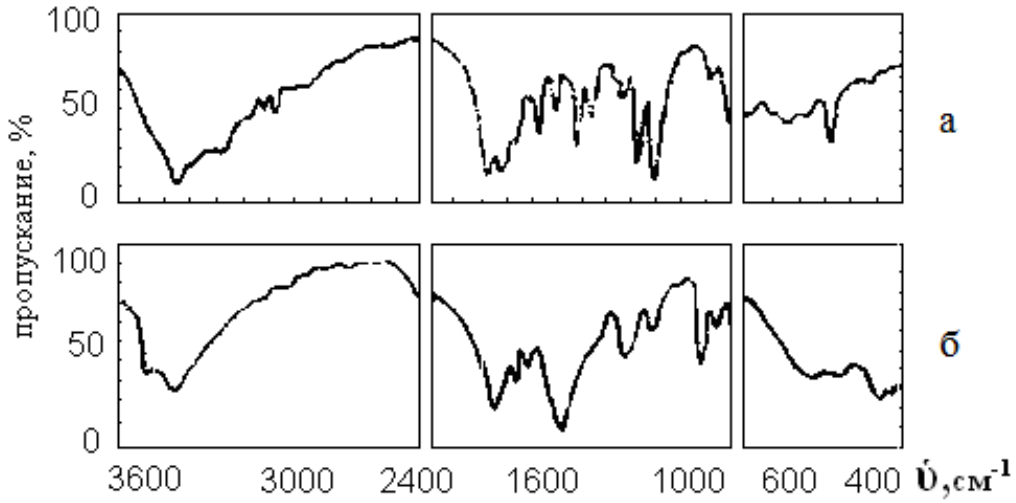
Рисунок 1 – Изотермическая диаграмма растворимости системы МММ – ФСЦ – вода при 20 °С

Рентгенофазовым (рисунок 2), ИК-спектроскопическим (рисунок 3), электронно-микроскопическим (рисунок 4) методами анализа определено, что двойное соединение имеет индивидуальную кристаллическую решетку, координируется через кислород карбоксильной группы и мелкокристаллическую структуру.



а – МММ; б – МММ•ФСЦ.

Рисунок 2 – Дифрактограммы



а – МММ; б – МММ•ФСЦ.

Рисунок 3 – ИК-спектры

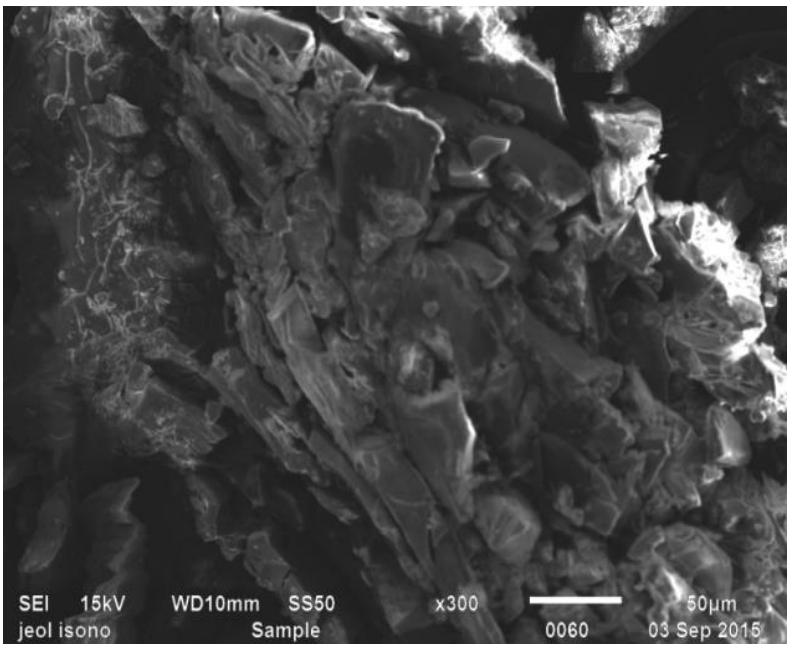


Рисунок – 4 Результаты изучения топографии и микроструктуры поверхности двойного соединения – МММ•ФСЦ

ИК-спектры МММ характеризуются интенсивным поглощением в области 3650–2770 $см^{-1}$, 1880–910 $см^{-1}$ и 620–515 $см^{-1}$. Двойное соединение МММ•ФСЦ также характеризуются полосами поглощения МММ, однако они претерпели некоторый сдвиг. Существенным является высокочастотный сдвиг валентных колебаний NH_2-, NH- и CN-групп. Частота деформационных колебаний этих групп не перетерпела значительных изменений, из этого следует, что связь NH- и CN-групп стали более прочными, в то же время связь C=O группы ослабилась, что видно из низкочастотного сдвига валентных колебаний

C=O группы на 18 $см^{-1}$, относительно МММ. Произошло разделение полос поглощения амид-1. Если в спектре МММ валентные колебания CO- и CN-групп наложились (1663 $см^{-1}$), то для соединения эти колебания имеют две полосы поглощения CO – 1647 $см^{-1}$, CN – 1675 $см^{-1}$.

Рассмотренные изменения спектра двойного соединения МММ•ФСЦ относительно МММ указывает на то, что кислород МММ занят в координационной связи.

Таким образом, на основании проведенных исследований тройной системы состоящей из МММ – ФСЦ – вода при 20 ^{o}C установлена, область образования нового двойного соединения – действующего вещества композиции полифункционального действия – МММ•ФСЦ, интерпретацию которого провели методами физико-химического анализа.

Литература:

1 Бутовский Р.О. Деградация почвы: современное состояние проблемы /Фонд «Устойчивое развитие» / http://municipal-sd.ru/sites/default/files/butovsky-1-3.pdf.

2 Медведева О.Ю. Проблемы устойчивого землепользования в России. М.: Институт устойчивого развития – Центр экологической политики России, 2009. – 104 с.

3 Усманов С., Идрисов Д.А., Елешев Р.Е., Махмудов Р.У., Калкабаева А.М. Восстановление плодородия почв, защита и питание растений. Стратегическая политика ТОО Агропромышленный концерн «Сункар» в решении проблем. – Алматы: Даур, 2003. – 404 с.

4 Резервы снижения себестоимости продукции растениеводства / http://studbooks.net/1070315/agropromyshlennost/rezervy_snizheniya_sebestoimosti_produktsii_rastenievodstva.

5 Протравители / http://www.cropscience.bayer.ru/ru/products/treatment/.

6 Протравители / http://www.agrocounsel.ru/protraviteli.

7 Усманов С., Идрисов Д.А., Исекешев А.О., Аблазимов Б.Н. Стратегическая политика химизации агропромышленного комплекса Республики Казахстан при вступлении ее в ВТО. – Алматы: Даур, 2004. – 198 с.

Поступила 10 февраля 2017 г.

. МАТЕМАТИКА

МРНТИ 27.35.47
УДК: 51–510.2;51–552.3/.6

К ВОПРОСУ ОДНОМЕРНОГО СЛУЧАЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА РАЗВИТИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПЛЮМА

Алимжанова Ж.М.[1], Ким Н.Х.[2]
[1]Казахский национальный университет им. Аль–Фараби, Алматы, Республика Казахстан
[2]Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан
e-mail: zhannamen@mail.ru

В данной работе представлен один из вариантов математической модели развития электрического разряда в условиях газовой или воздушной среды в случае одномерного рассмотрения задачи. Проанализированные данные физических характеристик процесса позволяют составить систему дифференциальных уравнений, а также рассмотреть особенности непостоянства массы начального фрагмента электронов и установить анализ его развития, как функциональную зависимость роста рассматриваемого фрагмента в процессе увеличения силы полей. Особенностью данной модели является подход фрагментарности потока электронов, как оптимально отражающий моменты фазовых переходов в условиях идентичных различным агрегатным состояниям вещества.

Ключевые слова: *система дифференциальных уравнений, несамостоятельный разряд, самостоятельный разряд, развитие процесса, функция массы.*

Осы жұмыста есепті бірөлшемді қарастыру жағдайында газ немесе ауа ортасы жағдайында электр разряды дамуының математикалық үлгісінің бір нұсқасы ұсынылған. Үрдістің физикалық сипаттамаларының талданған деректері дифференциалдық теңдеу жүйесін құрауға, және де электрондардың бастапқы фрагменттері салмағының тұрақсыздық ерекшеліктерін қарастыруға және өріс күштерін арттыру барысында қарастырылатын фрагменттің өсуінің функционалдық тәуелділігі ретінде оның дамуын талдауды белгілеуге мүмкіндік береді. Осы үлгінің ерекшелігі болып заттың әртүрлі агрегаттық жағдайларына ұқсас жағдайларда фазалық ауысу сәттерін оңтайлы көрсететін ретінде, электрондар ағынының фрагменттілік тәсілі табылады.

Тірек сөздер: *дифференциалдық теңдеулер жүйесі, дербес емес разряд, дербес разряд, үрдістің дамуы, салмақтың функциясы.*

This paper presents one of mathematical model variants of electrical discharge development under the conditions of gas or air environment in case of one-dimensional analysis of issue. The analyzed data of physical characteristics of the process allow to make a differential equation system as well as to consider mass-variability of electrons initial fragment and its development analysis as functional dependence of considered fragment evolution in the process of force field increase. The feature of this model is the way of electron flow fragmentarity as optimally reflecting moments of phase transitions under the identic conditions to different state of aggregation of matter.

Keywords: *differential equation system, non-self-maintained discharge, self-maintained discharge, process evolution, mass function.*

Задачей является рассмотрение процесса несамостоятельного и самостоятельного разряда в газовом промежутке.

Рассматриваемый процесс электрического разряда в газовом промежутке в условиях математической модели может быть представлен в разрезе одномерной модели анализа зависимостей основных вольтамперных характеристик.

При приложении напряжения, в твердом материале катода, свободные электроны, под действием электронной эмиссии, направленно движутся в сторону анода. Модель разряда намеренно упрощена, поэтому опускается подробности непосредственного процесса эмиссии электронов, и рассматривается только тот процент электронов, которые вылетают в направлении анода, т.е. принимают непосредственное участие в самом процессе разряда.

На данном рисунке отображен известный график вольтамперной характеристики несамостоятельного газового разряда.

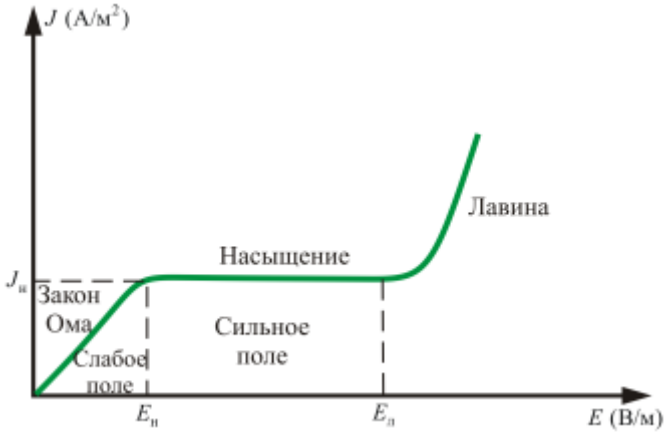


Рис.1 – Вольтамперная характеристика несамостоятельного газового разряда.

Также давно известно, что для несамостоятельного разряда при малых плотностях тока, т.е. когда основную роль в исчезновении зарядов из газоразрядного промежутка играет процесс рекомбинации, имеет место закон Ома ($\vec{j} = \sigma\vec{E}$); при больших полях ($E \geq Eн$) закон Ома не выполняется – наступает явление насыщения, а при полях превышающих Ел– возникает лавина зарядов, обуславливающая значительное увеличение плотности тока. [1]

Для самостоятельного разряда в случае сильных полей, учитывая граничные условия на катоде ($x=0,\ n=n_0,\ c=n_0$), получим число пар электронов обеспечивающих образование электронной лавины

$$n = n_0 e^{\alpha x} \quad (1)$$

Чем больше разность потенциалов между электродами, тем больше напряженность электрического поля. Кинетическая энергия электрона перед очередным столкновением пропорциональна напряженности поля и длине свободного пробега электрона:

$$\frac{mv^2}{2} = eEl \quad (2)$$

Если кинетическая энергия электрона превосходит работу A_i, которую нужно совершить, чтобы ионизировать нейтральный атом (или молекулу), т.е. $mv^2 > A_i$, то при столкновении электрона с атомом (или молекулой) происходит его ионизация. Описанный процесс называют ионизацией электронным ударом [2–5].

Из анализа протекания процесса, по данному графику, можно заметить как поток электронов испытывает в разрезе вольтамперной характеристики зависимости идентичные фазовым изменениям, характерным для различных агрегатных состояний вещества. Процесс в зоне Ома идентичен поведению жидкого агрегатного состояния, в зоне насыщения устойчивость к изменениям (деформациям) в условиях больших полей (Ен<Е≤ *Ел*) отражает характеристики газовой среды, при превышении *Ел* образуется плазменное состояние вещества.

Исходя из анализа этих данных, можно представить развитие разряда в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{dh}{dx} = v \\ \dfrac{dv}{dx} = \dfrac{F_T - k_0 v - k v^2}{m(x)} \end{cases} \tag{3}$$

где в качестве функции массы предполагается рассмотреть следующую функцию:

$$m(x) = \begin{cases} m_0, & \text{где } x \in (0; Ен]; \\ m_0 + ax, & \text{где } x \in (Ен; Ел]; \text{ где } a << 1 \\ m_л\, e^{\alpha x}, & \text{где } x > Ел. \end{cases} \tag{4}$$

Функцией массы ($m_0 = \text{const}$) представляется некоторый фрагмент потока электронов (ансамбль), который приблизительно постоянен, до достижения определенной скорости (т.е. в пределах зоны Ома); далее приобретает равномерный характер развития процесса (увеличивает объем своей массы до возникновения процесса лавины); и далее, при достижении скорости лавинообразования $m_0 + ax = m_л$ (1), достигает плазменного состояния разряда. Вообще говоря это развитие подходит для условий газового наполнения трубки, т.к. анализ развития разряда имеет в основе характеристики рис.1. Для воздуха более приемлем вариант (5) или (9), т.к. процесс насыщения разрядного промежутка в нелокализированных условиях происходит очень стремительно. В качестве скоростного изменения принимается изменения силы тока от силы приложенных полей, где:

x – аргумент изменения силы полей (соответствующей размерности).

h – расстояние от нуля,

F_T – сила тока, с учетом полей.

k_0, k – коэффициенты сопротивления и лобового сопротивления среды.

О силе сопротивления среды движущемуся телу известно, что она, вообще говоря, растет с ростом скорости (хотя это утверждение не является абсолютным). При относительно малых скоростях величина силы сопротивления пропорциональна скорости и имеет место соотношение, $F_{conp} = k_0 v$, где k_0 определяется свойствами среды и формой тела. Например, для шарика $k_0 = 6\pi\mu r$ — это формула Стокса, где μ — динамическая вязкость среды, r – радиус фрагмента (например) шарика. Так, для воздуха при t = 20 °C и давлении 1 атм μ = 0,0182

Н·с·м$^{-2}$. Обычно, для воздушной и газовой среды, при возрастающих скоростях $kv^2 >> k_0 v$ (т.к. эти среды не обладают высоким коэффициентом вязкости, какая-либо определенная вязкость среды в данном процессе образуется только в плазменном случае и к непосредственному развитию разряда отношения не имеет), в этом случае $k_0 v$ можно пренебречь (используя принцип ранжирования факторов). Исходя из принятых правил, про величину k известно следующее: она пропорциональна площади сечения тела S, поперечного по отношению к потоку, и плотности среды $\rho_{ср}$ и зависит от формы тела. Обычно представляют k = 0,5cS$\rho_{ср}$, где c – коэффициент лобового сопротивления – безразмерен. Следует также отметить, что коэффициент лобового сопротивления c при малых скоростях имеет размерность порядка 1 (например, для шара c = 0,4), но при достижении достаточно большой скорости, когда образующиеся за обтекаемым телом вихри газа или жидкости начинают интенсивно отрываться от тела, значение c в несколько раз уменьшается, т.е. приблизительно достигает величины порядка 0,1 или ниже. Относительно плотности газовой среды, для несамостоятельного газового разряда, протекающего в разряженной среде плотности очевидно малы, и зависят от непосредственного характера газа в трубке. Для самостоятельного разряда в воздушной среде, $\rho_{возд}$ = 1,2754кг/м^3 или 1,2754 10^{-3}г/$см^3$.

В случае быстрого развития скорости математическая модель рассматриваемого разряда (7) в воздушной и газовой среде иногда может упроститься до следующего вида

$$\begin{cases} \dfrac{dh}{dx} = v \\ \dfrac{dv}{dx} = \dfrac{F_T - kv^2}{m(x)} \end{cases} \tag{5}$$

Решение данной системы дифференциальных уравнений приводит к следующим выводам:

1. При малых напряжениях общее решение (1) будет представимо в виде линейной зависимости.

2. При фазовом переходе из зоны Ома в область насыщения, отвечающую характеристикам газовой среды устойчивой к деформациям, следует рассматривать соответствующие данным условиям краевые задачи.

3. В зоне насыщения $F_T - k_0 v - kv^2 = 0$, иногда возможно приближение $F_T - kv^2 = 0$, или $F_T = kv^2$

4. Фазовый переход в лавинное состояние также ставит вопрос рассмотрения краевых задач.

5. Лавинное состояние опишется полиномиальной зависимостью или линейно с коэффициентом отличным от случая п.1.

Исследование данного процесса приводит к изучению характеристик непосредственно F_T:

1. Для слабых полей:

$$F_T = C_1 + k_0 v + kv^2, \tag{6}$$

где C_1= const.

2. Для зоны насыщения:

$$F_T = k_0 v + kv^2 \tag{7}$$

3. Для возникновения эффекта плазмы:

$$F_T = C_2 + kv^2 , \tag{8}$$

где $C_2 = \text{const}$ или возможно представление $C_2(x)$ в полиномиальном виде.

Как частный случай (более подходящий к развитию разряда в условиях воздуха) возникновения разряда в условиях очень сильных полей данная модель сведется к виду:

$$\begin{cases} \dfrac{dh}{dx} = v \\ \dfrac{dv}{dx} = \dfrac{F_T - kv^2}{C e^{\alpha x}} \end{cases} \tag{9}$$

что при высоких диэлектрических характеристиках сухого воздуха может привести к резкому развитию плазменного состояния.

Литература

1. Кузнецов С.И. Курс лекций по электромагнетизму. – Томск: Изд.ТПУ, 2003. – 135 с.

2. Детлаф А.А., Яворский Б. М., Милковская Л. Б. Курс физики (в трех томах). Т. II. Электричество и магнетизм. Учеб. пособие для втузов. Изд. 4-е, перераб. – М.: Высшая школа, 1977. – 375 с.

3. Калашников Э. Г. Электричество. – М.: Наука, 1977. – 285с.

4. Мякишев Г. Я., Синяков А. З., Слободсков Б. А. Физика: Электродинамика. 10–11 кл.: учеб. для углубленного изучения физики**.** 2-е издание – М.: Дрофа, 1998. – 480 с.

5. Буховцев Б. Б., Климонтович Ю. Л., Мякишев Г. Я. Физика. Издание 3-е, перераб. – М.: Просвещение, 1986. – 325с.

6. Крылов А. Н. О некоторых дифференциальных уравнениях математической физики, имеющих приложение в технических вопросах. – М.: Гостехиздат, 1950. – 425с.

7. Смирнов В. И. Курс высшей математики. – М.: Наука, 1974 (т. I, И); 1974 (т. III, ч. 1); 1974 (т. III, ч. 2); 1958 (т. IV); 1959 (т. 5). – 455с.

8. Соболев С. Л. Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1966. – 345с.

9. Петровский И. Г. Лекции об уравнениях с частными производными. – М.: Физматгиз, 1961. – 225с.

10. Левин В. И. и Гросберг Ю. Н. Дифференциальные уравнения математической физики. – М.: Гостехиздат, 1951. – 365с.

11. Кошляков Н. С. Основные дифференциальные уравнения математической физики. – М.: ОНТИ, 1936. – 395с.

Поступила 3 февраля 2017 г.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

МРНТИ 70.94.17
УДК 628.171.034.2

ВНЕДРЕНИЕ ЗАМКНУТЫХ СИСТЕМ ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ В ЦЕЛЯХ НОРМИРОВАНИЯ ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Баймухамбетов А.А.[1]
[1]*Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан*
e-mail: asset.baimuhambetov@mail.ru

В работе рассмотрено использование воды на предприятиях черной металлургии. Выявлены основные источники образования сточных вод на предприятии. Выбор между основными схемами системы промышленного водоснабжения: прямоточная схема, прямоточная с повторным использованием воды и оборотная. Внедрение замкнутых систем обосновывается необходимостью улучшения санитарно-гигиенических и экологических условий на предприятиях. Наличие хвостовых установок позволяет сделать систему замкнутой. Создание замкнутой системы водоснабжения имеет свои преимущества и недостатки. Источники экономии свежей воды и сокращения сброса сточной воды в промышленности.

Ключевые слова: *нормирование, оборотное водоснабжение, сточные воды, замкнутые системы, хвостовые установки, экологический эффект, маловодные и бессточные процессы.*

Жұмыста қара металлургия кәсіпорындарында суды пайдалану қарастырылды. Кәсіпорында негізгі көздері ағынды суларды анықталды. Өнеркәсіптік сумен қамтамасыз ету арасындағы таңдау негізгі схемасы жүйені: тікелей су ағатын схемасы, қайта пайдалану мен тікелей су ағатын схемасы және айналым схемасы. Кәсіпорындарында негізделеді жақсарту, санитарлық-гигиеналық және экологиялық жағдайларын қажеттілігімен тұйық жүйелерін жасау енгізу. Жүйесі тұйық болуы қалдықты қондырғыларды жасауға мүмкіндік береді. Сумен жабдықтау жүйесін құру тұйықталған мен кемшіліктері бар. Өнеркәсіпте көздері таза суды үнемдеу мен қысқартулар пайдаланылған суды ақаба.

Тірек сөздер: *нормалау, айналмалы сумен қамтамасыз ету, ағынды сулар, тұйық жүйе, қалдық қондырғылар, экологиялық әсер, аз және ағынсыз процестер.*

The paper discusses the use of water on the enterprises of ferrous metallurgy. The basic sources of wastewater formation in the enterprise. Choice between the basic charts of the system of industrial water-supply: co-current scheme, co-current with the repeated use of water and circulating. The introduction of closed systems justified by the need to improve sanitary and environmental conditions on enterprise. The presence of tailings plants allows to make closed system. Creating closed water system has its advantages and disadvantages. Sources of economy of fresh water and reduction of waste water are in industry

Keywords: *rationing, circulating water supply, waste water, closed systems, trailing plants, environmental impact, shallow and drainless processes.*

Введение. Черная металлургия относится к наиболее крупных потребителей воды. Вода является обязательным компонентом практически всех технологических процессов, поэтому обеспечение водой промышленных предприятий в заданных количествах и заданного качества при соблюдении требований технологии и надежности является важнейшей задачей системы водоснабжения.

Приоритетными направлениями развития в области нормирования водопользования является внедрение технологий высококачественной очистки воды на металлургических предприятиях с последующим ее использованием в замкнутых системах водоснабжения, обеспечение внедрения на производстве передовых маловодных и бессточных технологий и систем повторного использования сточных вод, осуществление повсеместного перехода на замкнутые системы водоснабжения технологических процессов.

Конечной целью является создание систем водного хозяйства предприятий без сброса сточных вод в водоемы. Системы замкнутого водоснабжения – это основа формирования рационального водопользования и водоотведения на промышленных предприятиях. Наличие замкнутой системы водного хозяйства является одним из важнейших показателей технического уровня промышленных предприятий. Их внедрение позволяет резко снизить количество сточных вод и уменьшить потребление свежей воды, что дает значительный экологический эффект.

Основная часть. Процесс получения черных металлов состоит, как известно, из добычи и подготовки сырья и топлива, выплавки чугуна и стали, передела последней в прокатные профили и изделия. Топливом служит в основном кокс, получаемый из специальных углей на коксохимических заводах, а в последнее время – также и природный газ.

Суммарное количество воды, расходуемой на 1 т стали, составляет 200–220 м^3. Различают следующие виды воды, используемых на предприятиях:

– питьевая – предназначенная для удовлетворения хозяйственно-питьевых нужд рабочих и служащих, а также для отдельных технологических процессов, требования к качеству потребляемой воды, которых близко к требованиям качества питьевой воды;

– технологическую свежую – забираемую из природного источника и подаваемую для использования в производственных целях;

– технологическую приготовленную – получаемую из технологической свежей или питьевой с использованием различных технологических приемов водоподготовки;

– оборотную (циркуляционную) – используемую в оборотных системах водоснабжения;

– последовательно используемую – применяемую поочередно в нескольких производственных процессах без промежуточной обработки с отведением в системы канализации;

Основными источниками образования сточных вод на предприятиях черной металлургии являются доменные цеха, сталеплавильные цеха и прокатные цеха.

Сточные воды в доменном производстве образуются при газоочистке доменного газа, гидравлической сборке осевшей пыли и просыпи в подбункерных помещениях, а также от установок грануляции доменного шлака и разливочных машин.

На 1000 м^3 очищаемого газа образуется 4–6 м^3 сточных вод. Стоки окрашены в красно-бурый цвет, для них характерно высокое содержание взвешенных веществ, кроме того в них присутствуют ионы кальция, магния, хлориды и сульфаты.

В процессе грануляции доменного шлака сточные воды образуются в количестве 2 м^3 на 1 т гранулированного шлака.

Сточные воды разливочных машин получаются от охлаждения чугуна, разлитого в мульды на машине, и от охлаждения слитков чугуна после машины на вагонах с помощью душирующих устройств.

Сточные воды в сталеплавильном производстве образуются при очистке газов мартеновских печей, конверторов и электроплавильных печей, охлаждении и гидроочистке изложниц, установок непрерывной разливки стали и при обмывке котлов-утилизаторов. Удельный расход воды в системах газоочистки принят 2 м^3 на 1000 м^3 газа.

Для утилизации тепла отходящих газов почти за всеми мартеновскими печами, многими нагревательными печами и конверторами устанавливают котлы-утилизаторы. В результате их обмывки образуются сточные воды, загрязненные механическими и химическими примесями. Количество стоков от промывки одного котла составляет в среднем 70 м^3/час.

Объем сточных вод от одной установки непрерывной разливки стали составляет до 300 м^3/час.

Сточные воды прокатных цехов образуются при охлаждении валков, шеек валков и подшипников, смыве и транспортировке окалины, а также при охлаждении вспомогательных механизмов (пил, ножниц и др.). В трубопрокатном производстве образование сточных вод дополнительно связано с процессом гидравлического испытания труб.

Прокатные цехи являются значительными потребителями воды. Количество сточных вод от этих цехов колеблется от 3 до 16 м^3 на 1 т прокатанного металла, а в целом объем сточных вод прокатного производства составляет от 30 до 50 % общего их количества от металлургического завода с полным технологическим циклом.

При травлении теряется от 0,5 до 2,5 % металла, а расход кислот составляет 1,5–2,5 % от массы протравленного металла.

Объем сточных вод, который образуется от промывки металла после операций травления, составляет 3 м^3 на 1 т обработанного кислотой металла. На современных заводах объем промывных вод достигает 300–400 м^3/час и более.

Системы промышленного водоснабжения устраивают по определенным схемам, которые представляют собой совокупность сооружений водопровода и последовательность расположения их на местности. Существуют 3 основные схемы системы промышленного водоснабжения: прямоточная схема, прямоточная с повторным использованием воды и оборотная.

Прямоточная система подразумевает разовое использование свежей воды в металлургическом цикле, ее очистку и сброс в водоем.

Последовательные системы водоснабжения, которые предусматривают после использования воды в каком-либо технологическом процессе ее повторное применение без очистки и охлаждения на другие технологические цели.

Наиболее совершенным является оборотное водоснабжение, в случае которого вода, используемая в каком-либо технологическом процессе, после очистки или охлаждения или после одновременно и очистки, и охлаждения используется в том же производстве на те же технологические нужды. В этом случае из водного объекта в процессе эксплуатации производят забор только 3–5 % общего количества воды.

Для создания оборотной системы используется то обстоятельство, что 75–85 % технической воды в технологических аппаратах только нагреваются и после охлаждения могут использоваться повторно. В данных системах можно использовать и ту часть технической воды, которая загрязняется сравнительно легко удаляемыми примесями.

Оборотные системы открывают большие возможности в удешевлении системы водоснабжения, сокращении потребления свежей воды и сбросов загрязненных стоков.

Хотя это более прогрессивная система водоснабжения, поскольку она дает существенную экономию водных ресурсов, у этой системы есть свои недостатки. Вода постепенно меняет свои качества и становится непригодной для использования, а часть ее вообще теряется при испарении и капельном уносе в атмосферу. Для восполнения этих потерь и восстановления качества воды осуществляют «продувку» системы, то есть часть оборотной воды сбрасывается, а система подпитывается свежей чистой водой.

Наиболее ценны с экологической точки зрения оборотные системы без сброса продувки – бессточные системы. В бессточных (замкнутых) системах водоснабжения на предприятиях вместо свежей воды используется очищенная до норм качества технической воды смесь промышленных и бытовых сточных вод, предварительно прошедшая биологическую очистку.

Внедрение замкнутых систем обосновывается технико-экономическими расчетами, причем в ряде случаев применение таких систем, даже при их экономической нецелесообразности, диктуется необходимостью улучшения санитарно-гигиенических и экологических условий на предприятиях.

Но для начала необходимо одновременно решать две проблемы:

1. изменять основную технологию с целью оптимального использования сырьевых ресурсов и внедрения маловодных и безводных процессов;
2. создавать совершенную замкнутую систему очистки и последовательно-повторного использования воды в производстве.

Наиболее сложной и важной задачей является решение первой проблемы, так как она охватывает практически все отрасли экономики.

Создание замкнутой системы водного хозяйства предусматривает внедрение эффективных, прежде всего физико-химических, методов очистки сточных вод, установление научно обоснованных предельно допустимых концентраций солей, нефтепродуктов и других компонентов в оборотной воде с учётом её эпидемиологической и токсикологической безопасности для каждого замкнутого цикла, создание максимально возможного количества локальных замкнутых циклов с многократным использованием воды в них, извлечение из сточных вод ценных компонентов, переработку с целью утилизации выделенных осадков и засоленных вод. Естественно, что в замкнутых системах доля оборотного водоснабжения должна быть доведена до предельной величины.

Отличительной особенностью замкнутых бессточных и безотходных систем водного хозяйства является необходимость иметь в их составе так называемые хвостовые установки, наличие которых и позволяет сделать систему замкнутой. К ним относятся установки переработки и утилизации концентрированных отработанных технологических растворов, обезвоживания и сушки осадков. Наличие таких установок усложняет и удорожает систему, которая по существу представляет химико-технологический комплекс (цех) по производству чистой воды. Кроме повышенных капитальных и эксплуатационных затрат, необходимо высокопроизводительное оборудование (механического обезвоживания, обессоливания и др.), сложные приборы и средства вычислительной техники, высококвалифицированный обслуживающий персонал. В этом случае цех водоснабжения становится из второстепенного основным. Организация замкнутой системы требует одновременной проработки всех элементов водного хозяйства в их взаимосвязи, а не только её отдельных частей (чистых и грязных оборотных циклов, локальных сооружений по очистке стоков и др.). Действительно,

в системе производится очистка всех ливневых вод, на хвостовых участках перерабатываются все отходы от локальных циклов и другое. Всё это должно быть увязано в едином хозяйстве.

Также существует достаточно методов по снижению водопотребления и загрязнения природных источников воды. В частности для металлургии это:

1. внедрение «сухих» методов газоочистки позволяет сократить водопотребление на 15–20 %;
2. использование водовоздушной промывки металла в процессе прокатки и травления;
3. ариенение каскадных и противоточных систем промывки металла;
4. аоследовательная передача избыточной или продувочной воды от потребителей с более высокими требованиями к качеству воды потребителям с более низкими требованиями;
5. аереход от локальных к централизованным системам водоснабжения групп цехов с идентичными требованиями к качеству воды (при этом происходит усреднение качества воды, что, как правило, способствует ее стабилизации и интенсификации процесса очистки);
6. исключение воды из процессов грануляции шлака;
7. расход воды, идущей на охлаждение металлургических агрегатов, может быть значительно сокращен за счет расширения объема внедрения испарительного охлаждения доменных, мартеновских и нагревательных печей.

Вывод. В настоящее время практически отсутствует инструктивно-справочная литература, комплексно освещающая вопросы нормирования, рационального и экономного использования водных ресурсов в промышленности, основанная на системном подходе к вопросам нормирования, отражающая современные и новейшие достижения в этой области.

Основываясь на прогрессивной технике, технологии, организации труда, на использовании передового опыта и достижений науки и техники в области водопользования и водоохраны, нормы водопотребления и водоотведения способствуют систематическому повышению рациональности водопользования и снижению себестоимости подачи и отведения воды. Одним из источников экономии свежей воды и сокращения сброса сточной воды в промышленности, является оборотное использование вод. Установление прогрессивных норм расхода свежей и оборотной воды при этом побуждает к применению более совершенных технологических средств, процессов и внедрению бессточных технологий и систем водоснабжения.

В перспективе внедрение замкнутых систем приведет к полному исключению попадания загрязнений со сточными водами в окружающую среду и практически полному прекращению потребления свежей воды на технические нужды. Для восполнения безвозвратных потерь будут использоваться очищенные ливневые, дренажные и особенно хозяйственно-бытовые сточные воды.

Литература:

1. Шабалин А.Ф. Очистка сточных вод предприятий черной металлургии. – М.: Металлургиздат, 1953. – 43 с.
2. Методическое руководство по анализу технологических сточных вод предприятий черной металлургии. – М: Металлургия, 1988. – 359 с.

Поступила 14 февраля 2017 г.

МРНТИ 70.94.17
УДК 628.171.001

О РАЗРАБОТКЕ УКРУПНЕННЫХ НОРМ ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ И ВОДООТВЕДЕНИЯ В ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И КОММУНАЛЬНОМ ХОЗЯЙСТВЕ КАЗАХСТАНА

Каработаев Д.Т.[1], Мырзахметов М.[1], Молдабаева Г.Н.[2]
[1]Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан
[2]Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Республика Казахстан
e-mail: darhan_kt@mail.ru, myrzahmetov@mail.ru, moldabaeva_g@mail.ru

В статье рассматриваются вопросы прогрессивных норм и нормативов водопотребления и водоотведения (далее нормы водопользования), которые являются базой для регулирования использования и охраны водных ресурсов.

Даётся описание теоретического, расчетно-аналитического, опытного, расчетно-статистического и математико-статистического методов нормирования водопотребления и водоотведения в промышленности. Исследована роль норм водопотребления и водоотведения в индустриально-инновационной развитии страны. Проанализированы обоснования выбора отраслей промышленности и экономики, по которым требуется разработка укрупненных норм водопотребления и водоотведения и выборочные обследования отдельных предприятий. Изучено нормирование водопотребления и водоотведения в коммунальном хозяйстве. Разработаны методы определения укрупненных норм водопотребления и водоотведения. Выделены общие методы и подходы нормирования водопользования.

Ключевые слова: *водопотребление, водоотведение, водопользование, укрупненные нормы, нормирование водопотребление, промышленность, коммунальное хозяйство.*

Мақалада су қорларын қорғау және оны пайдалануды реттеу үшін суды әкету және суды тұтынудың нормативті және прогрессивті нормаларының сұрақтары қарастырылған.

Өндірістік кәсіпорындардағы суды әкету және суды тұтыну нормаларының теориялық, есептік-аналитикалық, тәжірибелік, есептік-статистикалық және математикалық – статистикалық әдістері берілген. Мемлекеттің индустриалды – инновациялық дамуындағы суды тұтыну және суды әкету нормалары зерттелген. Жеке таңдалынып алынған өндірістік кәсіпорындардағы суды әкету және суды тұтынудың ірілендірілген нормаларын зерттеуді талап ететін экономика және өндіріс салаларын таңдау негізі талданған. Коммуналдық шаруашылықтағы суды әкету және суды тұтыну нормалары зерттелген. Суды әкету және суды тұтынудың ірілендірілген нормаларын анықтау әдістері өңделген. Суды тұтынудың жалпы әдістері мен су нормалау тәсілдері анықталған.

Тірек сөздер: *суды тұтыну, суды әкету, суды пайдалану, іріліндірілген норма, суды тұтынуды нормалау, өндірістік кәсіпорын, коммуналдық шаруашылық.*

The article deals with the advanced standards and water consumption and wastewater standards (the standards of water), which are the basis for the regulation of the use and protection of water resources.

A description of the theoretical, computational and analytical, experimental, computational and statistical and mathematical-statistical methods of rationing water consumption and wastewater industry. The role of water consumption and wastewater standards of industrial-innovative development of the country. Analyzed justify the selection of industries and the economy, which requires the development of the integrated water use and sanitation standards and sample surveys of individual companies. Studied the regulation of water consumption and wastewater in municipal services. The methods of determining the integrated water consumption and wastewater standards. Identify common methods and approaches of water rationing.

Keywords. *water use, sanitation, water management, integration rules, rationing water consumption, industry and utilities.*

Прогрессивные нормы и нормативы водопотребления и водоотведения (далее нормы водопользования) являются базой регулирования использования и охраны водных ресурсов. Они позволяют дать оценку рациональности использования водных ресурсов, выявить резервы экономии природной и снижения сброса сточных вод, а также разработать мероприятия по устойчивому водопользованию.

С развитием индустриально-инновационного развития страны роль норм водопользования будет постоянно возрастать, так как рост объемов водопотребления и водоотведения и усложнение их структуры требуют строгих количественных индикаторов водопользования.

В этой связи, нами в КазНИТУ выполняется работа по разработке укрупненных норм водопотребления и водоотведения в отраслях экономики Казахстана.

В соответствии с техническим заданием Комитета по водным ресурсам МСХ РК и календарным планом работы по 1-му этапу выполнены:

1. Анализ отечественной и зарубежной нормативно-технической литературы по нормированию водопотребления и водоотведения в отраслях промышленности и коммунальном хозяйстве.
2. Обоснование выбора отраслей промышленности и экономики по которым требуется разработка укрупненных норм водопотребления и водоотведения и выборочные обследования отдельных предприятий.
3. Обоснование и выбор методов определения укрупненных норм водопотребления и водоотведения.

Анализ показал, что состояние нормирования водопользования на ряде промышленных предприятий изобилует множеством недостатков. Например, для промышленных предприятий, наиболее существенным из них являлись неупорядочность структуры удельных норм, связанная с выпуском продукции и производственной деятельностью предприятий, в результате чего удельные нормы предприятий однородных отраслей оказываются несопоставимыми.

В большинстве случаев нормы удельного расхода воды даже для водоемких процессов и операций, оказывающих решающее влияние на уровень использования воды предприятий, не имеют достаточного научного обоснования.

На многих предприятиях значительная часть расходуемой воды совершенно не охвачена нормами и не лимитируется, в результате чего, так называемое «ненормируемое потребление» составляет до 20 % и больше в общем объеме потребления воды.

В настоящее время практически отсутствует инструктивно-справочная литература, комплексно освещающая вопросы нормирования, рационального и экономного использования водных ресурсов в промышленности, основанная на системном подходе к

вопросам нормирования, отражающая современные и новейшие достижения в этой области.

Отсутствие научно-обоснованных норм водопотребления и водоотведения и отраслевых методик по их разработке тормозит внедрение систем экономического стимулирования рационального использования водных ресурсов в промышленности.

Обеспечение единства методологии расчёта норм водопотребления и водоотведения в различных отраслях и подотраслях промышленности вызывает необходимость создание отраслевых регламентов по разработке норм водопользования на единой методологической основе.

Нормирование водопотребления и водоотведения в коммунальном хозяйстве. В практике проектирования расчетные расходы для жилой зоны населенных мест принимаются на основе норм водопотребления, регламентируемых действующими «Строительными нормами и правилами» (СНиП). Однако устанавливаемые этими СНиП нормативы для расчета наружных и внутренних систем водоснабжения неудовлетворительно «стыкуются» между собой, не отвечают в достаточной мере требованиям сегодняшнего дня и разнятся с уровнями фактического водопотребления населением в ряде случаев на 100 и более процентов. При этом не ясно какова в фактических удельных расходах доля потерь воды и сколько из них обусловлено-технологически несовершенной эксплуатацией систем водоснабжения; каковы должны быть обоснования и уровень технологически адекватного нормирования исходя из организационно-технических возможностей сегодняшнего и перспективного этапов борьбы с потерями воды. Из всего это возникают вопросы реальности и качества воздействия проектных нормативов на борьбу с потерями воды, а также перспективы и динамики формирования норм водопотребления населением.

Анализ практики эксплуатации систем водоснабжения показывает, что до последнего времени эксплуатационных норм водопотребления, как функционально-целевого норматива, фактически не было, а для всех эксплуатационных целей использовались формально пере утвержденные проектные нормативы. В то же время, текущая производственная и хозяйственно-финансовая деятельность организаций, эксплуатирующих наружные и внутренние системы водоснабжения, требует (исходя, в первую очередь, из необходимости борьбы с потерями воды) использования технологически обоснованных эксплуатационных норм водопотребления населением в жилищном фонде (ЭНВНж), которые по своим численным значениям не могут сегодня быть близкими уровню соответствующих проектных норм (ПНВНж) Сущность этого отличия обусловлена тем, что если от ПНВНж требуется определенное превышение над уровнем фактического водопотребления (вероятностный запас надежности), чтобы проектировать систему, обеспечивающую бесперебойность водоснабжения, то ЭНВНж должны регламентировать такие нормативы, которые будут меньше фактических удельных расходов на величину потерь вода, реально устранимых в конкретных условиях. Только после этапной отработки регламента, ЭНВНж встает задача корректировки уровня соответствующих ПНВНж.

Таким образом, кроме собственно технологических недостатков проектного нормирования, ныне действующие принципы формирования норм имеют определенную функционально-целевую недостаточность и системную незавершенность. Сложившееся положение объясняется тем, что проводившиеся ранее исследования по изучению водопотребления населением носили ограниченный характер и были направлены на решение хотя и важных, но отдельных частных задач. Это связано с тем, что до недавнего времени, вследствие ряда объективных причин (в том числе отсутствия разработанных методов

системного подхода) было очень трудно формулировать научно обоснованные комплексные целеположения, а также отрабатывать методики системного проведения исследований и внедрение полученных результатов. Кроме того, в истинном масштабе проблема современных ресурсосберегающих и интенсивных методов производства и распределения встала лишь в последние годы.

Изложенное показывает, что имеется определенный комплекс актуальных задач ресурсосберегающего эксплуатационного, проектного и управленческого характера, качество решения которых может быть улучшено при соответствующей проработке технологии нормирования водопотребления населением, надоля которого приходится около 70 % воды, подаваемой коммунальными водопроводами.

Изучению и анализу причин роста удельного водопотребления в различных климатических регионах посвящены достаточно много научных работ. В то же время, в Казахстане этот вопрос до настоящего времени достаточно не изучался вследствие различных объективных и субъективных причин. Следует отметить, что системы водоснабжения крупных городов Казахстана были запроектированы и построены в полном соответствии с российскими.нормативами без учёта специфики климата, уклада жизни населения, демографической и экономической политики страны, а также особенностей многовековых национальных традиций.

Обоснование выбора отраслей промышленности и экономики, по которым требуется разработка укрупненных норм водопотребления и водоотведения и выборочные обследования отдельных предприятий. Вода используется в производстве для весьма разнообразных целей. В качестве основных категорий производственного водопотребления могут быть названы: использование воды для охлаждения, для промывки, замочки, увлажнения, для парообразования, для гидротранспорта, в составе производимой продукции и т. д. Использование воды для охлаждения имеет масштабы, значительно превосходящие масштабы всех остальных видов потребления воды, причем удельный вес этой категории в общем объеме производственного водоснабжения продолжает расти. К этой категории относятся расходование воды для конденсации пара, отходящего от паровых турбин электростанций, и использование воды для охлаждения различных печей, машин и аппаратуры (металлургическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленность и др.). Вода для промывки, замочки и т.п. расходуется в больших колиествах на нужды бумажной, целлюлозной, шерстеобрабатывающей, текстильной промышленности, промышленности искусственного волокна и др.

Расходование воды на гидротранспорт различных материалов имеет место в самых разнообразных отраслях промышленности (в том числе шлакоолоудаление на теплосиловых станциях, транспортирование шлака в доменных цехах, отходов обогатительных фабрик и т. д.).

При обосновании выбора отраслей промышленности и экономики, по которым требуется разработка укрупненных норм водопотребления и водоотведения и выборочные обследования отдельных предприятий необходимо исходить из следующих соображений:

– Каков удельный вес рассматриваемой отрасли промышленности в общем объеме промышленного производства Казахстана.

– Каков удельный вес водопотребления рассматриваемой отрасли промышленности в общем объеме водопотребления промышленного производства Казахстана.

– Каков удельный вес водоотведения, в том числе загрязненных сточных вод сбрасываемых в водные объекты, рассматриваемой отрасли промышленности в общем объеме водоотведения промышленного производства Казахстана.

Рассмотрены общие характеристики и некоторые показатели развития наиболее важных отраслей промышленности Казахстана. В результате анализа нами предлагается в качестве объектов исследования и разработки следующие отрасли промышленности и экономики:

– энергетика
– угольная отрасль
– черная металлургия
– цветная металлургия
– нефтегазовая отрасль
– химическая промышленность
– нефтехимическая отрасль
– текстильная промышленность
– пищевая промышленность
– коммунальное хозяйство

Разработка методов определения укрупненных норм водопотребления и водоотведения. Для научного обоснования укрупненных норм водопотребления и водоотведения (далее водопользования) весьма актуальна задача углубления методологических основ и совершенствование специальных методов исследований. Метод призван выработать систему различных средств и приемов изучения и обобщения закономерностей в развитии процессов водопотребления и водоотведения, дать вытекающее из теории описание того, как должна проявляться научная и практическая деятельность людей в сфере ее приложения к разработке мероприятий по рациональному использованию и охране воды, в частности установлению обоснованных норм и нормативов водопотребления и водоотведения. Методом науки нормирования водопользования является диалектический метод, позволяющий проникать в суть изучаемых явлений и факторов, относящихся к процессам водопотребления и водоотведения.

Он реализуется на основе использования как общих научных методов и подходов к исследованию, так и специфических методов и подходов, свойственных науке нормирования водопользования.

В нормировании водопользования используются общенаучные методы исследований (анализ, синтез, абстрагирование, построение гипотез, проверка их с помощью логики и наблюдения и т.д.) и большинство аналитических методов, применяемых в технических и статистико-экономических исследованиях (эксперимент, обобщения, группировки, систематизация и классификация, выявление тенденций, аналогии, многовариантность, статистико-математические методы, системный анализ).

В числе общих методов и подходов нормирования водопользования можно также выделить следующие:

– расчетный метод, основанный на данных расчета по всем норм образующим элементам и на анализе условий хозяйственно-бытового и производственного водопотребления и водоотведения;

– системный подход, суть которого заключается в рассмотрении нормирования водопользования как динамически развивающегося целого и исследовании его во всех связях

и зависимостях при использовании не только данной но и других наук, изучающих эти же явления;

– структурный подход, заключается в исследовании нормирования водопользования путем его разложения на составляющие структурные элементы и их изучения во взаимосвязи, поскольку в реальных условиях каждый элемент воздействует как на все другие элементы, так и на водопользование в целом. Тем самым создается возможность вскрыть закономерности, связи элементов нормирования водопользования, а также их соотношение и субординацию

– научный эксперимент, который служит для обобщения и проверки теоретических выводов науки нормирования водопользования. Он может проводиться на условных статистических и экономико-математических моделях в лабораторных условиях, а также на специально выделяемых участках, в цехах, на предприятиях, в водохозяйственных и водопроводно-канализационных комплексах.

– в частности, для установления индивидуальных балансовых норм водопотребления и водоотведения в промышленности рекомендуется применять следующие методы: теоретический, расчетно-аналитический, отчетно-статистический и экспериментальный методы.

Литература:

1. Послание Президента Республики Казахстан – Лидера нации Назарбаева Н.А. народу Казахстана. // Казахстанская правда. – 2012. – №85. – 24с.

2. Мырзахметов М.М., Аширяев К.Ш. Методика расчета индивидуальных балансовых норм водопотребления на промышленных предприятиях // Труды III-й Междунар. Казахстанской металлургической конф. «Казахстанской Магнитке 50 лет». – Теміртау, 2010. – С. 258.

3. Мырзахметов М.М, Аширяев К.Ш. Научные основы нормирования водопользования и управления водосбережением // Материалы Регион.науч-практ.конф. – Усть-Каменогорск, 2009. – С. 125–131.

Поступила 2 марта 2017 г.

МРНТИ 27.41.23
УДК 004.8.032.26.:519.67

НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ГЕНЕТИЧЕСКИХ АЛГОРИТМОВ

Курманкожаева А.А.[1] , Ким Н.Х.[1]
[1]*Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан*
e-mail: kurmankozhaeva@mail.ru

В настоящее время все более актуальными становятся задачи оптимизации, поиска, реализации распределенных и (или) параллельных систем. Многие из них легко реализуемы простыми математическими методами, но некоторые задачи требуют к себе особого подхода. Эти задачи либо не разрешимы простыми методами, либо их решение потребует значительного времени и объема ресурсов.

Генетический (ГА) алгоритм является мощным инструментом для эволюционного решения сложных задач. Он опирается на современные представления о механизмах эволюции и генетики. Генетический алгоритм предназначен для поиска экстремума сложных функций. Сложность оптимизируемой функции определяется как количеством переменных, так и наличием локальных экстремумов. В задачах оптимизации пространство поиска может быть практически безграничным, поэтому невозможно доказать, что найденное с помощью ГА решение является наилучшим. Однако такое доказательство обычно и не требуется, важно лишь, чтобы найденное решение в достаточной степени удовлетворяло смыслу решаемой задачи. Поэтому говорят, что с помощью ГА можно получить квазиоптимальное решение.

Задача данной статьи состоит в изучении теоретического аспекта использования генетических алгоритмов, а так же в практической реализации задачи с использованием генетического алгоритма.

В процессе изучения различных подходов к решению таких задач выдвигается гипотеза что, решение задач возможно с помощью генетических алгоритмов

Ключевые слова: *генетический алгоритм, кроссовер, мутация, популяция, отбор, метаэвристические алгоритмы, гибридный алгоритм.*

Қазіргі уақытта, барлық көп өзекті оңтайландыру, іздеу, таратуды жүзеге асыру, және (немесе) параллель жүйелерін проблемаға айналып отыр. Олардың көпшілігі қарапайым математикалық әдістерді жүзеге асыру оңай, бірақ кейбір тапсырмалары ерекше тәсілді талап етеді. Бұл міндеттер қарапайым әдістермен шешу мүмкін емес, оларды шешу едәуір уақыт пен ресурстарды талап етеді.

Генетикалық (ГА) алгоритмі эволюциялық күрделі міндеттерді шешу үшін қуатты құралы болып табылады. Ол эволюция және генетика тетіктерін ағымды түсінуге негізделген. Экстримумды күрделі функцияларын іздеу үшін генетикалық алгоритмі пайдаланылады. Оңтайландырылған функциясы күрделілігі айнымалылар санына және жергілікті шектен қатысуымен ретінде анықталады. Тапсырмалар оңтайландыру кеңістік іздеу мүмкіндігі іс жүзінде шексіз, сондықтан мүмкін емес деп табылған, ГА шешімі ең жақсы шешім болып табылады. Алайда, мұндай дәлел талап етілмейді, тек табылған шешім жеткілікті дәрежеде қанағаттандырса, шешілетін есептер. Сондықтан, оның көмегімен квази-оңтайлы шешімін алуға болады дейді.

Осы баптың теориялық аспектісі генетикалық алгоритмдерді пайдаланып, сонымен қатар генетикалық алгоритмнің практикалық міндеттер зерттеу болып табылады.

Генетикалық алгоритмдердің көмегімен әр түрлі тәсілдерді зерттеу процесінде шешімді болжай аламыз.

Тірек сөздер: *генетикалық алгоритм, кроссовер, мутация, іріктеу, гибридті алгоритмі, метаэвристык алгоритмі.*

Now more and more urgent are tasks of optimization, search, implementation of the distributed and (or) parallel systems. Many of them are easy to implement simple mathematical methods, but some tasks require a special approach.

Genetic (GA) algorithm is a powerful tool for evolutionary solutions to complex problems. It is based on the current understanding of the mechanisms of evolution and genetics. Genetic algorithm is used to search for the extremum of complex functions. The complexity of the optimized function is defined as the number of variables and the presence of local extremes. The problems of optimization, the search space can be virtually limitless, so it is impossible to prove that found using GA solution is the best. However such proof usually is also not required, it is important only that the found solution sufficiently satisfied to sense of a solvable task. Therefore, they say that with the help of GA can be obtained quasi-optimal solution.These tasks can not be solved either by simple methods, or their solution will require considerable time and resources.

The task of this article consists in studying of theoretical aspect of use of genetic algorithms, and also in practical realization of a task with use of a genetic algorithm.

In the process of studying various approaches to solving these problems it is hypothesized that the tasks solution is possible by means of genetic algorithms

Keywords: *genetic algorithm, crossover, mutation, population, selection, metaheuristic algorithms, hybrid algorithm.*

Несмотря на то, что генетические алгоритмы были открыты относительно недавно, они уже получили широкое распространение при решении задач оптимизаций негладких функций или функций с большим числом локальных экстремумов.

- **Численные методы** – рассмотрим численное решение системы дифференциальных уравнений.

Например: Решение заданной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) методом Рунге- Кутта 4-5-го порядка.

Выполним условную минимизацию функции методом генетического алгоритма в MatLab.

$$f(x) = 20 + e - 20\exp\left(-0{,}2\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i^2}\right) - \exp\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\cos(2\pi x_i)\right), \quad x \in (-30;30)$$

При этом функция принимает вид:

```
x=sym('x',[1 2]);

ezmeshc(gafunc(x));title('gafunc(x)'); grid on;
```

Здесь $gafunc(x)$ – заданная нами исходная функция:

```
functiongafunc=gafunc(x)
```

```
n=length(x);
gafunc=20+exp(1)-20*exp(-0.2*sqrt(sum(x.^2)/n ))-exp(sum(cos(2*pi*x))/n);
```

Получаем следующий график:

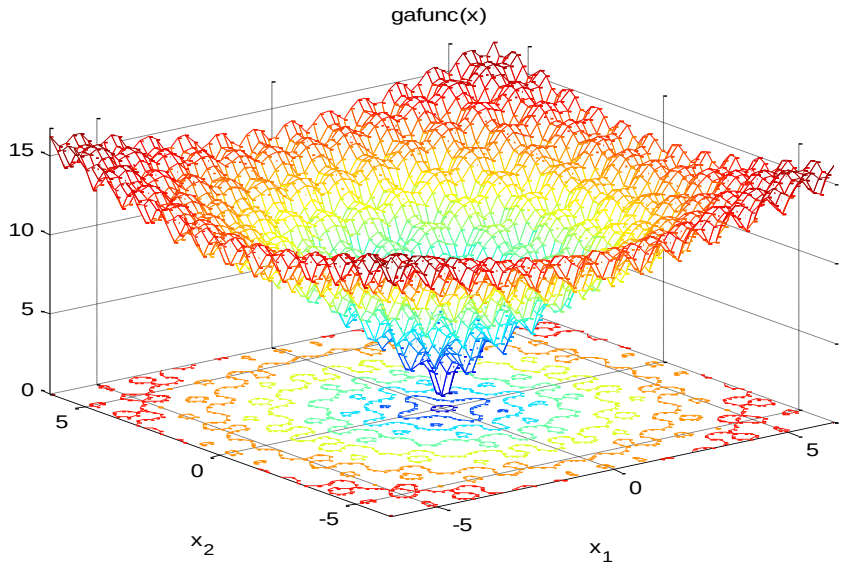


Рисунок 1 – Функция *gafunc(x) при n*=2

Очевидно, что глобального минимума данная функция достигает в бесконечно малой окрестности точки $x=(0,0)$.

Каждая особь характеризуется набором из n хромосом с вещественными генами. Количество особей в популяции – 20 штук. Начальная популяция создается случайным образом, учитывая ограничения. Селекция родителей для следующего поколения производится турнирным отбором с 4 особями в турнире. Две лучшие особи (значение целевой функции минимально) будут гарантировано формировать следующие поколение при селекции. Доля мутирующих особей в поколении равна 0.2. Для мутации выберем алгоритм, устанавливающий долю матирующих особей в соответствии с числом пригодных особей в прошлом поколении; шаг изменения ген удовлетворяет ограничениям на их значения ($x\in(-30,30)$ в нашем случае). Используется одноточечный кроссинговер.

Критерий остановки генетического алгоритма: если среднее значение пригодности последних 50 значений меньше 10^{-6}, то алгоритм останавливается. Результат определяем как среднее по 25 решений.

Для решения задачи минимизации используем встроенную функцию Matlab ga. Параметры задачи задаем с помощью функции $gaoptimset$. Настройки функции $gaoptimset$ будут одинаковыми для любого n. Изменяться будет только значение параметра n при вызове функции ($ga(gafunc,n,options)$. (Таблица 1).

Генетический алгоритм дает весьма точное решение при $n=2$. Если пространство решений имеет большую размерность, то точность снижается. Это происходит вследствие увеличения вероятности попадания в локальный экстремум.

Таблица 1 – Код программы

2part_main.m

n=2;
x=zeros(n,25); val=zeros(1,25);
options=gaoptimset('PopulationType','doubleVector');
options=gaoptimset(options,'CrossoverFcn', @crossoversinglepoint);
options=gaoptimset(options,'CreationFcn', @gacreationuniform);
options=gaoptimset(options,'PopulationSize',20);
options=gaoptimset(options,'SelectionFcn',@selectiontournament);
options=gaoptimset(options,'EliteCount',2);
options=gaoptimset(options,'CrossoverFraction',0.8);
options=gaoptimset(options,'MutationFcn',@mutationadaptfeasible);
options=gaoptimset(options,'StallGenLimit',50);
options=gaoptimset(options,'TolFun',10^-6);
options=gaoptimset(options,'PlotFcns',@gaplotdistance);
a=linspace(-30,-30,n);
b=linspace(30,30,n);
for i=1:1:25
[x(:,i),val(i)]=ga(@gafunc,n,[],[],[],[],a,b,[],options);
end

При значении $n = 2$ произведем серию запусков генетического алгоритма при различных значениях количества поколений P: 10, 50 и 100. В каждом случае результат будет определять как среднее по 5 решениям.

С ростом количества поколений точность решения повышается. Однако эта зависимость не линейна. Так, начиная с определенного числа поколений, ее дальнейшее увеличение не приводит к росту точности. Это связано с тем, что достаточно малых значений пригодности особей, ее дальнейшее изменение происходит крайне медленно.

- **Применение генетических алгоритмов для генерации тестов.** Рассмотрим метод генерации тестов для олимпиадных задач по программированию с применением генетических алгоритмов. Эти тесты предназначены для выявления решений олимпиадных задач, неэффективных по времени выполнения. Предложенный метод был применен к генерации тестов для реальной олимпиадной задачи и позволил «убить» все известные решения.

Число тестов, на котором потребуется проверить решение, может быть велико по сравнению с соревнованием. В то же время, большая часть этих тестов потребует больше времени на работу с файлами или преобразование данных в строковый формат, увеличивая таким образом требуемое для выращивания поколения время в несколько раз.

Современные методы решения задачи о рюкзаке могут решать большие экземпляры задач за время, пропорциональное размеру ввода (порядка секунды для N = 105 на обыкновенном настольном компьютере).

Однако лучшие из этих решений имеют оценку асимптотической сложности порядка. Большинство современных настольных компьютеров способны производить порядка 109 элементарных операций в секунду. Эксперименты с решениями задачи о рюкзаке показывают, что наихудшие экземпляры задачи о рюкзаке можно решить за разумное время при порядке ограничений $N \leq 50$. Даже при использовании сверхбыстрых многоядерных компьютеров или их кластеров по причине экспоненциального роста потребляемых ресурсов с увеличением N эта оценка не может быть сколь-нибудь существенно улучшена. В олимпиадных задачах ограничение по времени обычно находится в пределе от одной до десяти секунд. В нашей задаче мы будем варьировать ограничение по времени в этих пределах в зависимости от поставленной задачи.

Предлагается кодировать в особи генетического алгоритма лишь набор предметов, а в качестве вместимости рюкзака брать половину суммы весов этих предметов. К данной задаче применяют вариацию классического генетического алгоритма, в которой вместо битовых строк рассматривались бы строки из предметов — пар чисел. Особи генетического алгоритма имеют древовидную структуру. Каждая особь представляет собой подвешенное дерево, в котором каждой вершине соответствует некоторая последовательность предметов.

В качестве оператора скрещивания используется стандартный для генетического программирования оператор обмена поддеревьями. Выбор поддерева описывается следующим образом: если в данный момент алгоритм рассматривает лист дерева, то он и будет выбран в качестве поддерева. Если же алгоритм рассматривает узел дерева, то с вероятностью 0.5 выбирается поддерево с корнем в этом узле, иначе равновероятно выбирается один из потомков и процедура выбора продолжается. Вес и стоимость каждого предмета не должна выходить за рамки [1;R], а число предметов не должно превышать N.

Тестируемые решения необходимо снабдить счетчиком «элементарных действий». В некоторых местах тестируемого решения этот счетчик необходимо увеличивать на величину, характеризующую количество операций, произведенных алгоритмом. Применение древовидной структуры особи, напоминающей особь генетического программирования, позволило сделать операторы скрещивания и мутации проблемно-ориентированными.

- **Применение генетических алгоритмов к решению модифицированной задачи о назначениях.** Оптимизационные задачи формулируются как проблема выбора лучшего допустимого решения. Для определения понятия «лучшего» часто приходится вводить критерий оптимальности Q (или не один, а несколько критериев оптимальности) – количественный показатель, посредством которого осуществляется объективное измерение в некоторой числовой шкале Y одного наиболее важного для исходной задачи выходного параметра γi. Под измерением по шкале Y понимается отображение Q, которое каждому решению $\bar{x}\in D$ ставит в соответствие числовую оценку $Q(\bar{x})\in Y$ таким образом, чтобы отношения между числовыми значениями $Q(\bar{x})$ сохраняли бинарные отношения предпочтения между решениями:

$$\begin{aligned} &\bar{x1} \text{ «лучше» } \bar{x2} \ (\bar{x1}\ P\ \bar{x2}) \Leftrightarrow Q(\bar{x1}) > Q(\bar{x2}); \\ &\bar{x1} \text{ «не хуже» } \bar{x2} \ (\bar{x1}\ R\ \bar{x2}) \Leftrightarrow Q(\bar{x1}) \geq Q(\bar{x2}); \\ &\bar{x1} \text{ «эквивалентно» } \bar{x2} \ (\bar{x1}\ I\ \bar{x2}) \Leftrightarrow Q(\bar{x1}) = Q(\bar{x2}). \end{aligned} \qquad (1)$$

Из соотношений (1) следует, что механизм выбора «лучшего» решения сводится к отбору тех и только тех решений, которые доставляют наибольшее значение критерию оптимальности Q в области поиска D:

$$Q*=Q(\bar{x}*)=\max x\in DQ(\bar{x}), \quad (2)$$

где $\bar{x}*$ – оптимальное решение; $Q*=Q(\bar{x}*)$ – наибольшее значение критерия оптимальности среди всех значений критерия Q в области поиска D.

Выражение (2) является математической записью модели принятия решения, называемой экстремальной задачей однокритериального выбора. В том случае, когда область поиска D состоит из счетного числа решений, принято говорить о задаче (2) как о задаче дискретной оптимизации.

Исходные задачи оптимизации могут иметь ограничения, которые должны быть отражены при генетическом поиске. Для задач с решениями- перестановками (задача о назначениях, задачи теории расписания) при кодировании используются методы, гарантирующие допустимость решения, называемые также декодерами, и специальные операторы кроссовера и мутации. Декодер модифицирует пространство поиска таким образом, что гарантирует получение допустимого решения. По сути, декодер может состоять из набора инструкций, позволяющих построить кодировку допустимого решения и перевести кодировку в допустимое решение.

- **Применение генетических алгоритмов для генерации автоматов при построении модели максимального правдоподобия и в задачах управления.** Генетические алгоритмы выбраны как метод проектирования автоматов. Выбираются две области применения генетических алгоритмов для построения автоматов – построение моделей максимального правдоподобия и решение задач оптимального управления. Устанавливается неприменимость алгоритма Баума-Велша для построения некоторого класса задач скрытых марковских моделей. Далее рассматривается метод, в котором генетические алгоритмы используются для выбора начальных параметров алгоритма Баума-Велша. Такая модификация приводит к значительному улучшению результатов работы. алгоритма Баума-Велша. Автором предлагается применять рассмотренный метод для решения практической задачи – нахождения ошибок в автоматах.

Рассматривается один тип возможных ошибок – неучтенный переходы. Особью генетического алгоритма является конечный автомат с выделенным начальным состоянием.

Состояния автомата бывают трех типов: хорошие, плохие и промежуточные типы состояний соответственно. Для предсказания пригодности праймера необходимо подать его на вход автомату, считая суммарное количество хороших и плохих состояний, в которые переходит автомат по мере увеличения принимаемого префикса. Если количество плохих состояний превосходит количество хороших, то праймер считается не подходящим. Если количество плохих состояний меньше количества хороших, то считается что праймер подходит для ПЦР. В случае же равенства не дается ответа на вопрос классификации.

Разработка прототипа системы для автоматизированного составления расписаний машинного типа. Существуют различные типы теории расписания:

– сетевое планирование или построение расписания для проекта (Project scheduling) (PS);

– календарное планирование или построение расписания для приборов Machine scheduling (MS);

– составление временных таблиц (Time Tabling);

– доставка товаров в магазины (Shop-Floor Scheduling);

– составление расписаний движения транспортных средств (Transport Scheduling), циклические расписания для транспортных средств (Vehicle Routing);

В отличие от (Project scheduling), где для выполнения одной работы требуется одновременное участие нескольких исполнителей, в задачах для приборов каждое требование обычно выполняется (обслуживается) единовременно только на одной приборе(машине).

Для задач Machine Scheduling исполнителями являются Приборы, Машины или Процессоры.

*Задачи для одного прибора***.** Их характерной особенностью является то, что одновременно прибор может обслуживать (выполнять) только одно требование. Алгоритмы их решения используются для решения более сложных задач, поэтому одноприборные задачи являются фундаментальными.

*Задача для параллельных приборов***.** Доступно n приборов. Между требованиями могут быть заданы отношения предшествования. Каждое требование может выполняться на любом приборе. Если приборы идентичны, то время обслуживания требования не зависит от вида оборудования.

- **Возможности генетических алгоритмов для решения задачи многокритериальной оптимизации инвестиционного портфеля.**

В настоящее время МГА условно разделены на два поколения, причем второе поколение является развитием соответствующих алгоритмов первого за счет использования средств реализации в МГА стратегии элитизма, вторичной популяции (Парето-архива) и специальных методов ее обработки.

Рассматриваемая задача оптимизации ИП основывается на двухкритериальной модели Г. Марковица с незначительной корректировкой (вместо поиска долей каждого из видов финансовых активов в ИП определяется их количество), учитывающей доступные фактические данные по финансовым активам, предлагаемым на рынке ценных бумаг. Основными параметрами модели являются:

U – объем финансовых средств для формирования инвестиционного портфеля; a_i – начальная стоимость одной единицы ценных бумаг вида i (i= 1..n, далее n = 15); x_i – объем приобретаемых финансовых активов вида i; $[x_{i-1}, x_{i+1}]$ – нижняя и верхняя граница объемов ценной бумаги вида i; g_i – ожидаемая средняя доходность по i-му активу; f1 =g →max – оптимизируемый критерий «доходность» инвестиционного портфеля»; f2 =s →min – оптимизируемый критерий «риск инвестиционного портфеля».

Для оценки найденных ИП используются соответствующие принципы Парето-доминирования и Парето-оптимальности отличие от ряда других в данной модели оптимизации ИП не требуется изначального задания ЛПР желаемых значений доходности и допустимого риска, сильно зависящих от стохастически изменяющихся инвестиционных возможностей. Основное участие ЛПР предполагается непосредственно на стадии выбора решений из множества найденных альтернатив, что, в целом, снижает психологическую нагрузку ответственности на эксперта. Таким образом, результат решения рассматриваемой задачи зависит от числа и точности найденных Парето-оптимальных решений. В качестве численных методов для получения таких решений применялись различные модели многокритериальных генетических алгоритмов.

Гибридный алгоритм - для решения задачи коммивояжера на основе эволюционного и роевого методов. Муравьиный и генетический алгоритмы являются альтернативами для решения задач дискретной оптимизации. Генетический алгоритм – это эвристический алгоритм поиска, используемый для решения задач оптимизации и моделирования путём

случайного подбора, комбинирования и вариации искомых параметров с использованием механизмов, аналогичных естественному отбору в природе, а муравьиный, в свою очередь, использует поведенческие инструменты децентрализованной самоорганизующейся колонии муравьев для поиска оптимального маршрута в графовой модели. Предложен гибридный алгоритм решения задачи коммивояжера на основе муравьиного и генетического алгоритмов, при этом гибридизация заключается не только в последовательном использовании операторов муравьиного и генетического алгоритмов, но и учетом генетической информации агентом муравьиного алгоритма при принятии решения в процессе построения пути. Операторы генетического алгоритма используются для рекомбинации решений-кандидатов, полученных в ходе работы муравьиного алгоритма. Представлена эвристика оценки найденных решений агентами муравьиного алгоритма для дальнейшей их селекции генетическим алгоритмом. В ходе проделанной работы была разработана программа ЭВМ, реализующая описанный алгоритм. Представлено сравнение результатов тестирования муравьиного и гибридного алгоритмов на международных бенчмарках. Полученные в ходе экспериментов результаты показали, что гибридный алгоритм осуществляет поиск решений более качественно, чем обычный муравьиный алгоритм.

Метаэвристические алгоритмы – каждая метаэвристика имеет свои собственное поведение и характеристики. Однако все метаэвристики имеют ряд основных компонент и выполняют операции в пределах ограниченного числа категорий

1. Инициализация. Метод нахождения начального решения.

2. Окрестности. Каждому решению X соответствует множество окрестностей и связанные с ними переходы: {N1,N2,...,Nq}.

3. Критерий выбора окрестности определяется в случае наличия более одной окрестности. Этот критерий должны указать не только выбираемую окрестность, но и условия ее выбора. Альтернативы варьируют от «на каждой итерации» (например, генетические методы) до «при данных условиях».

4. Отбор кандидатов. Окрестности могут быть очень большими. Тогда обычно рассматривается только подмножество переходов на каждой итерации. Соответствующий список кандидатов C может быть постоянным и обновляемым от итерации к итерации (например, табупоиск), или же он может быть построен на каждой новой итерации (например, генетические методы). Во всех случаях критерий выбора определяет, каким образом могут быть выбраны решения для включения в список кандидатов.

5. Критерий принятия. Переходы оцениваются с помощью функции g(x, y) зависящей от таких параметров двух решений, как значение целевой функции, штрафы за нарушение некоторых ограничений и т.п. Выбирается наилучшее решение по отношению к этому критерию (с учетом необходимости предотвращения зацикливания).

6. Критерии остановки. Метаэвристика может быть остановлена согласно раз-личным критериям: время вычислений, число итераций, темпы улучшения решения

- **Применение генетических алгоритмов в анализе безопасности АЭС.** При этом ГА метод должен органично сочетать:

– системный код (например, RELAP5/PARCS, MELCOR, т.д.) для детерминистического анализа аварийных процессов.

– алгоритм поиска глобального оптимума (ГА) для идентификации опасных аварийных последовательностей.

Основные трудности:

– большая размерность пространства неопределенностей – «проклятие размерности»

– не монотонный характер изменения функции приспособленности на пространстве неопределенностей

– сложный тип границ области отказа, множество несвязанных областей отказа

– сильная вариация чувствительности функции приспособленности для различных параметров

– существенная кросс-корреляция между входными параметрами

– области малой вероятности

При моделировании ситуации необходимо решить задачи:

– необходима модификация га-алгоритм глобального поиска

– кросс-валидация вероятностных оценок – несколько методов оценок

– параллельные вычисления.

Параллельные вычисления. Весьма эффективны для данного класса задач –практически линейная зависимость производительности от узлов.

Рассматривается возможность перехода на MPI–исследование состояний системы с низкими вероятностями – увеличение размера популяции ГА.

– Реализация расчетов в облаке – основная проблема – использование системных кодов – коммерческого или ограниченного использования.

– Модификация генетического алгоритма.

– Внедрение алгоритма идентификации областей отказа.

– Поиск «наиболее опасных сценариев» и идентификация «областей отказа» может потребовать отличающихся значений ГА параметров.

.

Литература:

1. Whitley D. An Overview of Evolutionary Algorithms: Practical Issues and Common Pitfalls // Information and Software Technology. – 2001. Vol.43– P. 817–831.

2. David E. Goldberg, Kumara Sastry A Practical Schema Theorem for Genetic Algorithm Design and Tuning. // GECCO'01 Proceedings of the 3rd Annual Conference on Genetic and Evolutionary Computation. – 2001. – P. 220.

3 . Пантелеев А.В., Летова Т.А. Методы оптимизации в примерах и задачах. – М.: Высш. шк., 2008. – 345с.

4. Пантелеев А.В. Метаэвристические алгоритмы поиска глобального экстремума. – М.: Изд-во МАИ-ПРИНТ, 2009. – 356 с.

5. Рутковская Д., Пилиньский М., Рутковский Л. Нейронные сети, генетические алгоритмы и нечеткие системы: Пер. с польск. И. Д. Рудинского. – М.: Горячая линия–Телеком, 2006. – 452 с.

6. Курейчик В. М., Гладков Л.А. Генетические алгоритмы. – М: Физматлит, 2006. – 320 с.

Поступила 2 февраля 2017 г.

МРНТИ 30.19.31
УДК 622.011.43,624.04

ЗАДАЧА УСТОЙЧИВОСТИ КРУГОВОЙ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ВЫРАБОТКИ ГЛУБОКОГО ЗАЛОЖЕНИЯ

Курманкожаева А.А.[1], Масанова А.Ж.[2], Ким Н.Х. [1]

[1]Казахский национальный исследовательский технический университет, Алматы, Республика Казахстан
[2]Алматинский университет энергетики и связи, Алматы, Республика Казахстан
e-mail: kurmankozhaeva_a@mail.ru, masanova.aida@mail.ru

Рассматривается статическая задача механики горных пород об устойчивости горизонтальной незакрепленной выработки, пройденной вдоль по простиранию пород наклонно-слоистого упругого массива. В поперечном сечении выработки выполняется условие плоской деформации. Массив в окрестности выработки моделируется упругим однородным анизотропным телом с наклонной плоскостью изотропии.

При построении уравнений устойчивости учитывается нелинейная зависимость деформаций от перемещений и линейный закон Гука. Применяется МКЭ – метод конечных элементов.

Решается обобщенная проблема на собственные значения, где находится наименьший критический параметр, с помощью которого вычисляются критические нагрузки и формы потери устойчивости. Приводятся численные расчеты критической внешней нагрузки в зависимости от приведенных параметров анизотропии.

Ключевые слова: *трансверсальная изотропность; уравнения устойчивости, горизонтальная выработка; матрица жесткости; обобщенные координаты; собственные значения; метод конечных элементов.*

Шымыр массивтің көбеген-қабатшысы созылып жату бойынша бойлай сөккен тау жынысының көлденің бекітілмеген өндірудің тау жынысы үшін механиканың статистикалық есебі қарастырылады. Көлденең қимадағы өндіруде жазық деформация шарты орындалады. Қабатты тау жынысты массив штрек маңайында изотропияның қиғаш жазықтығымен шымыр біртекті анизотропты денеге пішінделеді.

Геометриялық сызықты есептің МКЭ қолданылуымен үлкен орын ауыстыруларда және аз деформациядағы орнықтылықтың теңдеуінің сызықты бөлігінің құрылымы келтіріледі.

Меншікті мәндерге кеңейтілген мәселенің санды шешімі табылған, мұнда ең кіші кризистік параметр көмегімен есептелінетін кризистік салмақ пен орнықтылықты жоғалтуының формасы табылған. Келтірілген анизатропияның параметрлеріне байланысты кризистік сыртқы салмақтың сандық есептемелер келтіріледі.

Тірек сөздер: *изотропты қиғаш; орнықтылық теңдеуі; қаттылығы матрица; көлденің тандама бекітілмегі; жалпылама координаттары; өз маңызы; бөлігінің құрылымы.*

The static problem of mechanics of rocks about stability of horizontal loose tunnel mine (drift) gone lengthways on strike of rock of inclined-laminated elastic massif is considered. In cross-section of the mine

tunnel the condition of flat deformation is satisfied. The laminated rocky massif in a vicinity of the drift is modelled by an elastic homogeneous anisotropic body with an inclined plane of isotropy.

At construction of the equations of stability the nonlinear dependence of deformations on movings and linear Hook law is taken into account. The MFE – a method of final elements is applied.

The generalized problem on eigen values where there is the least critical parameter with which help the critical loadings and forms of loss of stability are calculated is solved. Numerical calculations of critical external loading depending on the resulted parameters of anisotropy are resulted.

Keywords: *transversely isotropic; equations of stability; stiffness matrix; horizontal loose tunnel mine (drift); generalized coordinates; eigenvalues; method of final elements .*

В механике горных пород одним из основных объектов исследования являются горные выработки. Разрушение горного массива возле выработки может произойти при достижении в массиве напряженно-деформированным состоянием критических значений, соответствующие локальной потере устойчивости возле выработки, которое приводит к ее разрушению. Исследованию этой ситуации посвящена данная работа с применением МКЭ на основе вариационных принципов.

Рассматривается статическая задача об устойчивости горизонтальной круговой выработки (штрек) глубокого заложения, пройденной вдоль по простиранию пород наклонно-слоистого упругого массива. В поперечном сечении выработки выполняется условие плоской деформации.

$$u = u(x,z), \quad v = 0, \quad w = w(x,z) \tag{1}$$

Деформация мелкослоистого массива описывается уравнениями трансверсально-изотропного тела с наклонной плоскостью изотропии по обобщенному закону Гука [1]

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_z \\ \tau_{xz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{12} & D_{22} & D_{23} \\ D_{13} & D_{23} & D_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xz} \end{bmatrix} \tag{2}$$

$$\sigma_i = \mathbf{D}_{ij}\varepsilon_j, \quad i,j = 1,2,3$$

где $D_{ij} = D_{ij}(E_1, E_2, G_2, \upsilon_1, \upsilon_2, \varphi)$ – коэффициенты упругости, зависящие от модулей Юнга ($E_{1,2}$) в плоскости изотропии и перпендикулярно к ней, модуля сдвига G_2, коэффициентов Пуассона ν_1,ν_2 и угла наклона плоскости изотропии φ.

На незакрепленном контуре штрека (r=R) граничные условия задаются в виде:

$$\sigma_r = \tau_{r\theta} = 0 \tag{3}$$

– на бесконечности:

$$\begin{aligned} &\sigma_z = -\gamma H = P, \qquad \sigma_{x,y} = -\lambda_{x,y}\gamma H = Q, \\ &\tau_{xz} = \lambda_\tau \gamma H, \quad \tau_{yz} = \tau_{xy} = 0 \end{aligned} \tag{4}$$

где γ-плотность среды, λ_x-коэффициент бокового отпора, Н-глубина заложения выработки.

Задача упругой устойчивости горизонтальной полости заключается в нахождении критических величин внешней нагрузки P, Q из (4) при которых наряду с неизмененной

формой контура полости могут существовать другие. Для решения задач устойчивости применяется метод конечных элементов в вариационной формулировке.

Следует отметить, что при потере упругой устойчивости полости в работе внутренних сил учитывается как линейная $\mathbf{e_l}$ так и нелинейная компонента $\mathbf{e_n}$ зависимости деформаций от перемещений [2], а также линейный закон Гука зависимости деформаций от напряжений в узлах n конечных элементов массива (2) через обобщенные координаты **q**

$$\varepsilon = \mathbf{e}_l + \mathbf{e}_n$$
$$\mathbf{e}_l = \begin{pmatrix} u_{,x} \\ w_{,z} \\ u_{,z} + w_{,x} \end{pmatrix} \quad \mathbf{e}_n = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} u^2{}_{,x} \\ w^2{}_{,z} \\ 2(u_{,z}u_{,x} + w_{,z}w_{,x}) \end{pmatrix} \tag{5}$$

$$A = \frac{1}{2}\int_s \sigma(\mathbf{e_l} + \mathbf{e_n})ds = \frac{1}{2}\mathbf{q}^t(\mathbf{K_o} + \mathbf{K_s})\mathbf{q}$$
$$\mathbf{q}^t = [q_1 \quad \cdots \quad q_n],\ q_i = \begin{pmatrix} u_i \\ w_i \end{pmatrix}, \quad i = 1,\ldots n \tag{6}$$

Здесь $\mathbf{K_0}$ **и** $\mathbf{K_\sigma}$ - матрица жесткости и геометрическая матрица (начальных напряжений). Работа внешних усилий P, Q из (4) на смещениях u_i представляется через обобщенные координаты **q**:

$$U = \frac{1}{2}\int_s \mathbf{P}\mathbf{u}ds = \mathbf{q}^{\mathbf{t}}\mathbf{Q}_{\Delta P} \tag{7}$$

Таким образом, потенциальная энергия деформации при потере устойчивости есть:

$$П = A - U = \frac{1}{2}\mathbf{q}^t(\mathbf{K_o} + \mathbf{K_s})\mathbf{q} - \mathbf{q}^{\mathbf{t}}\mathbf{Q}_{\text{р}} \tag{8}$$

В линейной теории устойчивости, допускается, что напряжения пропорциональны нагружению как в работах [3,4], т.е.:

$$P = \lambda P_1, \quad \mathbf{q} = \lambda\mathbf{q_1}, \quad \mathbf{K_s} = \lambda\mathbf{K_{s1}} \tag{9}$$

Из условия, что при потере устойчивости равновесие нейтрально, $\delta^2 П=0$ из (8) , (9) получается обобщенная проблема на собственные значения [4,5]

$$\frac{1}{2}(\mathbf{K_o} + \lambda\mathbf{K_s}) = 0 \tag{10}$$

Таким образом, при линеаризации задача упругой устойчивости сводится к нахождению наименьшего критического параметра, с помощью которого определяются критические нагрузки и формы потери устойчивости из (9).

В таблице 1 приведены сравнительные тестовые расчеты критической нагрузки P/E при гидростатике для изотропной среды [1] и из решения (10) для разных N (количество конечных элементов в МКЭ). Различие в расчетных данных от тестовых объясняется учетом нелинейных деформаций в уравнениях устойчивости.

Таблица1 – Тестовые расчеты

ν	Γ	N=180	N=220	N=140
0,0	0,198	0,1983	0,233	0,2187
0,2	0,181	0,1874	0,2217	0,2070
0,3	0,174	0,1862	0,2219	0,2066
0,4	0,167	0,1905	0,2289	0,2112

В таблицах 2,3 приводятся численные расчеты критической нагрузки для протяженной полости в наклонно-слоистом массиве с несплошным сцеплением слоев для различных пород при φ=0. λ_x=2,5. Модель такого массива рассматривается в работах [3], как изотропное тело (E,ν) с системой двоякопериодических щелей, и которое приводится к эквивалентному сплошному трансверсально-изотропному телу с приведенными параметрами анизотропии

$$E_1 = E,$$
$$E_2 = E_2 /(A_1\nu^2 + A_2\nu + A_3),$$
$$G_2 = G_2 /(A_4\nu + A_5)$$
$$\nu_1 = \nu, \nu_2 = \nu$$
$$\Delta A_i = A_i(\varpi / a)$$

Эти параметры существенно зависят не только от вида пород, но и от геометрии щелей, во-вторых, при ω=6a – анизотропия щелеватой среды исчезает, где 2a – длина щели, ω – расстояние между щелями, то есть с ростом Ω/a анизотропность среды понижается, и следовательно, повышается значение критической силы.

Таблица 2 – Расчетные показатели

Ω/a	алевролит	Песчаник	Аргилит	Известняк
2,5	0,465	0,659	0,470	0,4673
3,0	0,554	0,555	0,558	0,555
4,0	0,661	0,663	0,6627	0,660
6	0,749	0,754	0,748	0,747

Таблица 3 – Данные по среде

Ω/a	Алевролит анизотропный	Алевролит изотропный
2,5	0,1350	0,4140
3,0	0,1733	0,4654
4,0	0,2290	0,5560
6,0	0,3000	0,6611
∞	0,3633	0,7480

Таким образом, приведенный анализ данных позволяет сделать вывод, что данная математическая модель позволяет рассматривать влияние наклонной слоистости массива, ее трещиноватости на значении критических внешних сил при потере устойчивости.

Литература:

1. Гузь А.Н. Основы теории устойчивости горных выработок. – Киев: Наукова думка,1977. – 200с.

2. Секулович М. Метод конечных элементов. – М.:Стройиздат,1993. – 664с.

3. Ержанов Ж.С., Айталиев Ш.М., Масанов Ж.К. Сейсмонапряженное состояние подземных сооружений в анизотропном слоистом массиве. – А-Ата: Наука, 1980. – 212с.

4. Агапов В.П. Метод конечных элементов в статике, динамике и устойчивости пространственных тонкостенных подкрепленных конструкций. – М.: Изд. АСВ, 2000. – 152с.

Поступила 1 февраля 2017 г.

МРНТИ 49.03.09; 01.01.05
УДК 621.394.343:519.22

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПАКЕТА STATISTICA ПРИ ПРОГНОЗИРОВАНИИ ГОЛОСОВОГО ТРАФИКА

Лещинская Э.М.
Алматинский институт энергетики и связи, Алматы, Республика Казахстан
e-mail: ellale50@mail.ru

В статье обоснована необходимость предсказания значений сетевого трафика. Представлен подход к построению моделей прогнозирования временных рядов, отражающих функционирование систем мобильной связи. При построении моделей использован метод экспоненциального сглаживания. В качестве инструмента исследования выбран пакет программ STATISTICA. Представлены основные этапы построения моделей прогнозирования голосового трафика, обслуживаемого оператором телекоммуникаций. Приведены результаты исследований качества прогнозирования трафика. Выявлены модели, обеспечивающие наибольшую точность прогноза.

Ключевые слова: *мобильная связь, трафик, прогнозирование, временные ряды, моделирование, статистическая информация, качество услуг.*

Желілік трафикті болжау құндылықтарды өзектілігін негіздейді. Ұялы байланыс жүйелерін жұмысын көрсететін уақыт бірқатар болжау модельдерін құрылысына көзқарас. Модельдерін құру экспоненциалды тегістегіш әдіс қолданылады. Ғылыми–зерттеу құралы ретінде STATISTICA бағдарламалық буманы таңдалған. Телекоммуникациялық оператор қызмет көрсететін дауыстық трафикті болжамды модельдерін құру негізгі кезеңдері. Біз зерттеу сапасын трафик болжау нәтижелерін ұсынамыз. Болжамының жоғары дәлдігін қамтамасыз анықталды модельдері.

Тірек сөздер: *ұялы байланыс, трафик болжау, уақыт сериясы, модельдеу, статистикалық ақпаратты, қызметтердің сапасы.*

The article substantiates the relevance of the prediction values of network traffic. The presented approach to building models to predict time series, reflecting the operation of mobile communication systems. In constructing the models used exponential smoothing method. As a research tool, selected program STATISTICA. The main stages of building predictive models of voice traffic served by the telecommunications operator. We present the results of research quality traffic forecasting. Revealed models, those provide the highest accuracy of the forecast.

Keywords: *mobile communication, traffic, forecasting, time series, modeling, statistical information, the quality of services.*

Существенное влияние на качество работы мобильной связи оказывают структура и динамика сетевого трафика. Для обеспечения стабильной и надежной работы сети необходимо иметь объективную информацию об ожидаемом уровне трафика в предстоящих периодах. Обусловлено это тем фактором, что важнейшим параметром при функционировании сети служит нагрузка, создаваемая абонентами. Именно этим

параметром определяется объем необходимого коммутационного, линейного и управляющего оборудования [1].

Операторам и провайдерам услуг телекоммуникаций необходимо знать прогнозы предстоящей загрузки сети, чтобы иметь возможность планировать ее дальнейшее развитие. Выявить возможную загрузку узлов коммутации, как входящим, так и исходящим трафиком, позволяет исследование сетевого трафика в период эксплуатации статистическими методами.

Как показал обзор литературы, в настоящее время не разработано общей методики для прогнозирования и анализа сетевого трафика. Каждый объект исследования требует особого подхода при построении и исследовании моделей прогнозирования.

В настоящей работе выполнено краткосрочное прогнозирование голосового трафика сети мобильной связи на основе статистической информации, собранной посуточно в течение месяца. Разработка моделей проводилась на основе результатов работы одного из операторов мобильной связи, предоставляющего услуги по технологиям 3G и 4G. Ставилась задача – рассчитать ожидаемые значения трафика на 1–3 суток вперед. Динамика голосового трафика, передаваемого посредством различных технологий, представлена на рисунках 1 и 2.

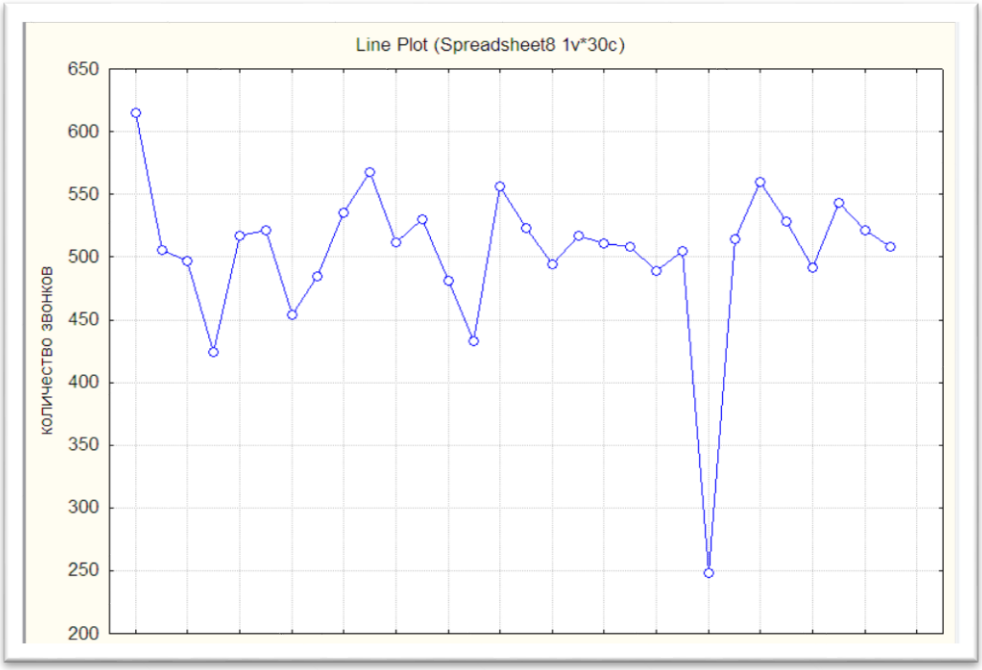


Рисунок 1 – Динамика голосового трафика (3G)

Результаты расчета статистических характеристик исследуемых совокупностей данных: математического ожидания, минимального и максимального значений, стандартного отклонения количества звонков в сутки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Статистические характеристики голосового трафика

Техно–логия	Количество наблюдений	Математическое ожидание	Минимальное значение	Максимальное значение	Стандартное отклонение
3G	30	503	248	615	61,13
4G	31	86	50	124	14,63

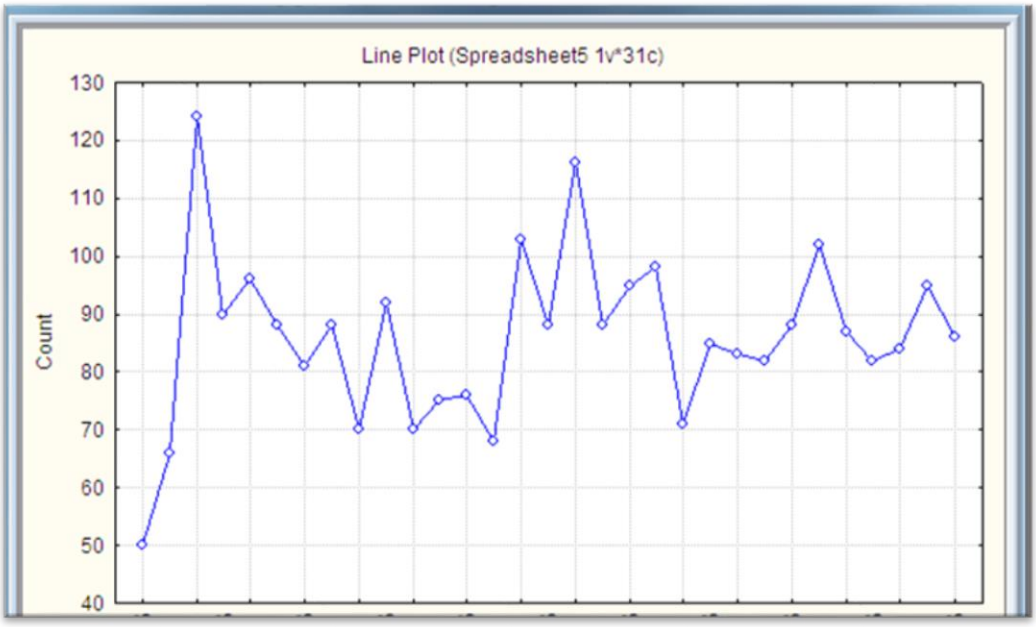


Рисунок 2 – Динамика голосового трафика (4G)

Среднее количество звонков в сутки составило 503 по технологии 3G и 86 по технологии 4G при коэффициентах вариации 12 и 16 соответственно.

Для определения метода построения моделей прогнозирования, проводилась проверка временных рядов на наличие трендовой составляющей способом сопоставления средних уровней с использованием возможностей пакета STATISTICA [2].

С этой целью исследуемые ряды разбивались на две равные части, каждая из которых рассматривалась как самостоятельная статистическая совокупность, подчиняющаяся нормальному закону распределения. Рассчитывались средние значения в каждой из сформированных совокупностей, и проводилась процедура t–test for independent samples (расчет t–критерия для независимых выборок). Результаты тестирования представлены на рисунках 3 и 4.

	T-test for Independent Samples (Spreadsheet3) Note: Variables were treated as independent samples										
Group 1 vs. Group 2	Mean Group 1	Mean Group 2	t-value	df	p	Valid N Group 1	Valid N Group 2	**Std.Dev. Group 1**	Std.Dev. Group 2	F-ratio Variances	p Variances
м1 vs. м2	508,9333	497,4000	0,510028	28	0,614029	15	15	50,56745	71,50704	1,999657	0,207189

Рисунок 3 – Фрагмент окна пакета STATISTICA с результатами тестирования (3G)

	T-test for Independent Samples (Spreadsheet2) Note: Variables were treated as independent samples										
Group 1 vs. Group 2	**Mean Group 1**	Mean Group 2	t-value	df	p	Valid N Group 1	Valid N Group 2	Std.Dev. Group 1	Std.Dev. Group 2	F-ratio Variances	p Variances
M1 vs. M2	82,46667	89,37500	-1,33110	29	0,193528	15	16	17,89600	10,21029	3,072102	0,038732

Рисунок 4 – Фрагмент окна пакета STATISTICA с результатами тестирования (4G)

Для голосового трафика (3G) получена t–статистика Стьюдента $t_{факт}$ = 0,51. Поскольку критическое значение t–статистики превышает фактическое, между рассматриваемыми средними величинами существует достоверное различие и наличие трендовой компоненты в исходном временном можно исключить.

Во временном ряду, уровни которого соответствуют количеству звонков в сутки, поступающих по технологии 4G, также не содержится трендовая составляющая, что подтверждается расчетами по программе STATISTICA, приведенными на рисунке 4.

Расчет автокорреляционных функций исследуемых рядов показал отсутствие сезонной составляющей в обоих рядах, отражающих динамику голосового трафика.

Среди множества моделей, позволяющих рассчитать краткосрочный прогноз по временным рядам выявленной структуры, хорошим качеством отличается модель Брауна [3]. Она основана на методе простого экспоненциального сглаживания, согласно которому уровни временного ряда предварительно умножаются на весовые коэффициенты таким образом, что наиболее старые данные имеют наименьший вес. Снижение весов уровней ряда происходит экспоненциально и зависит от выбранной величины константы сглаживания, изменяющейся в пределах от 0 до 1. Модель Брауна относится к классу адаптивных моделей, в которых при вычислении прогнозной оценки учитываются предыдущий прогноз и вновь поступившие данные.

Были рассчитаны прогнозные оценки по моделям Брауна со значениями константы сглаживания 0,1; 0,5 и 0,9 для голосового трафика 3G и 4G. Наиболее точный прогноз был получен при значениях константы сглаживания a = 0,5 для трафика 3G и 4G. Оценка точности прогноза определялась на основе расчета ошибок прогнозирования. Графическое отображение построенных моделей приведено на рисунках 5 и 6.

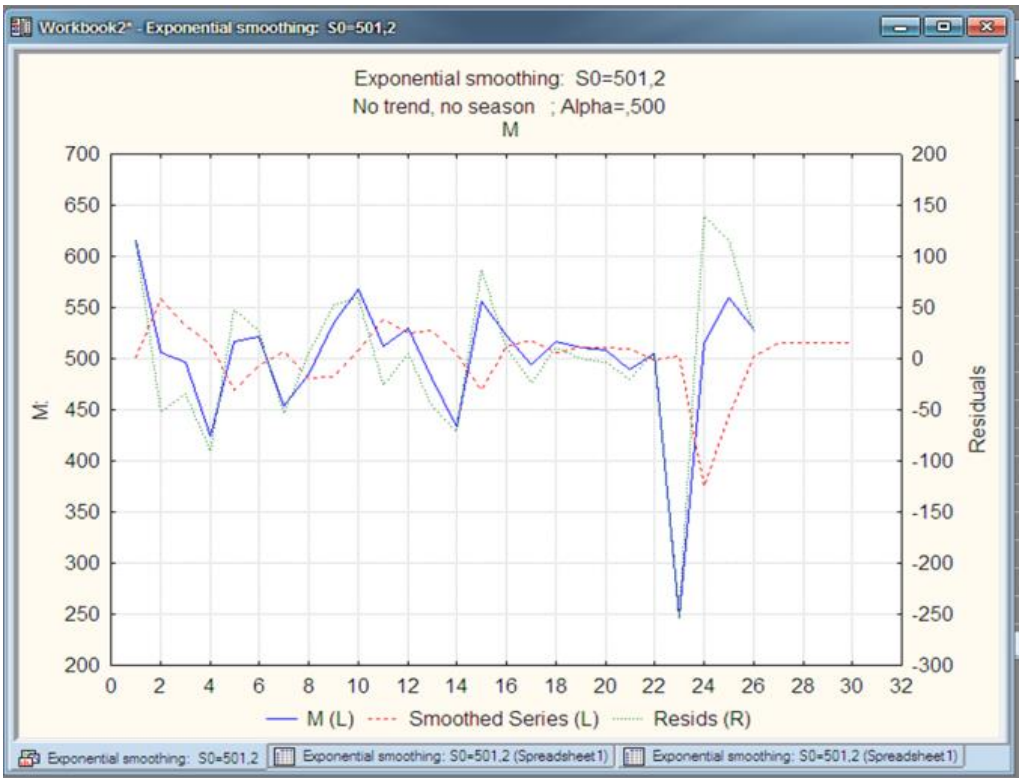


Рисунок 5 – Моделирование голосового трафика (3G) при $\alpha = 0{,}5$

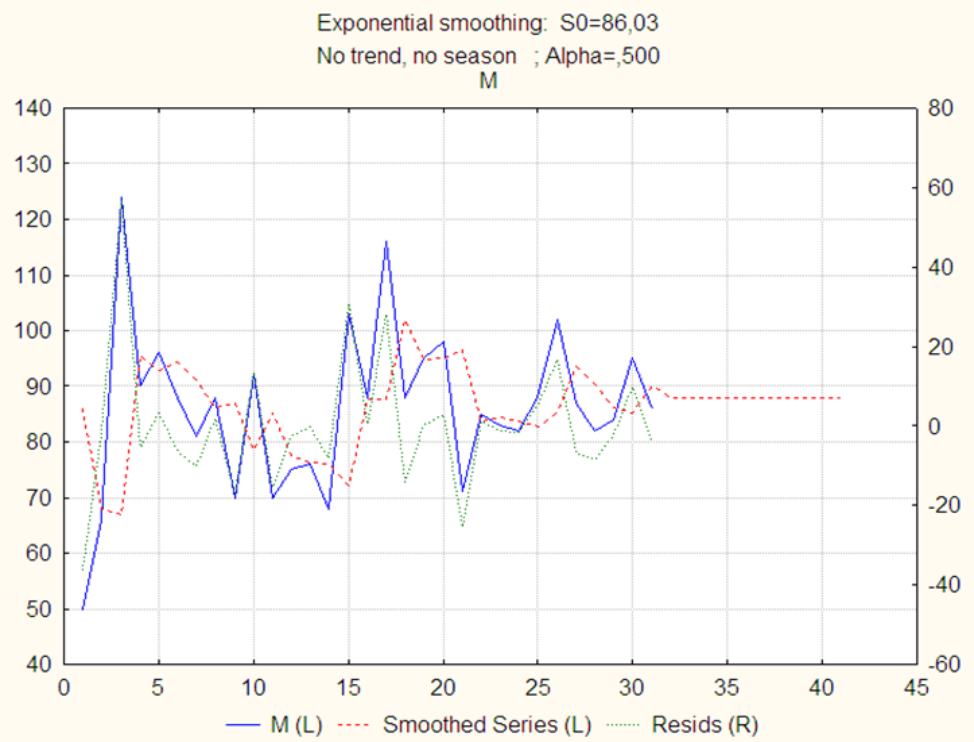


Рисунок 6 – Моделирование голосового трафика (4G) при $\alpha = 0{,}5$

На приведенных рисунках кривая M (L) отражает фактический голосовой трафик, кривая Smoothed (L) – экспоненциально сглаженный, а кривая Resids – отклонение фактического трафика от сглаженного.

При прогнозировании на 1–3 суток ошибка прогноза не превышает 4%. При более длительных периодах прогнозирования точность прогноза заметно снижается. Модели Брауна с константами сглаживания 0,1 и 0,9 обеспечивают менее качественный прогноз.

Предлагаемая модель, основанная на методе экспоненциального сглаживания, может быть использована при оперативном управлении в сетях мобильной связи. При этом краткосрочное прогнозирование должно осуществляться оперативно и непрерывно при поступлении новых статистических данных.

Предсказание значений трафика на предстоящие периоды времени даст возможность операторам телекоммуникаций своевременно принимать управленческие решения по обеспечению коммутационной емкости, необходимой для обслуживания поступающего трафика. Применение математического аппарата, позволяющего на основе имеющейся статистической информации осуществить прогнозирование сетевого трафика, направлено на эффективное использование имеющихся ресурсов и, в конечном счете, на повышение качества предоставляемых услуг.

Литература:

1. Гольдштейн Б.С., Соколов Н.А., Яновский Г.Г. Сети связи: Учебник для Вузов. – СПб.: БХВ – Петербург, 2010. – 400 с.

2. Боровиков В.П., Ивченко Г.И. Прогнозирование в системе STATISTICA в среде Windows. – М.: Финансы и статистика, 1999. – 382 с.

3. Лукашин Ю.А. Адативные методы краткосрочного прогнозирования временных рядов. – М.: Финансы и статистика, 2003. – 416 с.

Поступила 16 февраля 2017 г.

МРНТИ 73.31.11
УДК 625. 144. 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛЫ РЕЗАНИЯ ПРИ НАРЕЗАНИИ ЩЕЛЕЙ В ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Ли С.В., Ним В. М.
Казахская автомобильно-дорожная академия им. Л.Б. Гончарова (КазАДИ), Алматы, Республика Казахстан
e-mail: lee.sergei@list.ru

Поперечное сечение рабочего органа (РО) машины представляет собой плоскую треугольную фигуру. Точки этой фигуры при вращательном движении вокруг двух параллельных осей описывают кривые линии – гипоциклоиды с прямолинейными ветвями. Боковые образующие сечения перекатываются по этим ветвям, как по направляющим. Именно эта особенность движения РО (по взаимоогибающим кривым) используется в щелерезной машине. В работе даётся определение силы резания роторным рабочим органом с циклоидальным движением. Сила резания определяется с учётом прочностных свойств асфальтобетона. При определении силы резания учитывались способ воздействия РО с циклоидальным движением режущих элементов на разрабатываемый материал и траектории движения РО.

Ключевые слова: *машины строительного производства, производительность, циклоидальное движение, рабочий орган, основные параметры, сила резания, дорожное покрытие.*

Жұмыс органы машинаның көлденең қимасы тегіс үшбұрышты пішіні болып табылады. Тікелей филиалдары бар гипоциклоиды – екі параллель ось айналасында айналмалы қозғалыс бұл көрсеткіш балл қисық сипаттайды. Бағыттағыштың-ақ осы филиалдарына бөлімін қалыптастыру жағы ролл. Ол машинада қолданылатын жұмыс органы қозғалысының осы ерекшелігі болып табылады. Жумыста жер қазу машинасының роторлық жұмыс органдарын жетілдеру сұрақтары зерттеледі, роторлық элеватордың жұмыс органы жаңа конструктивті шешіммен келтіріледі.

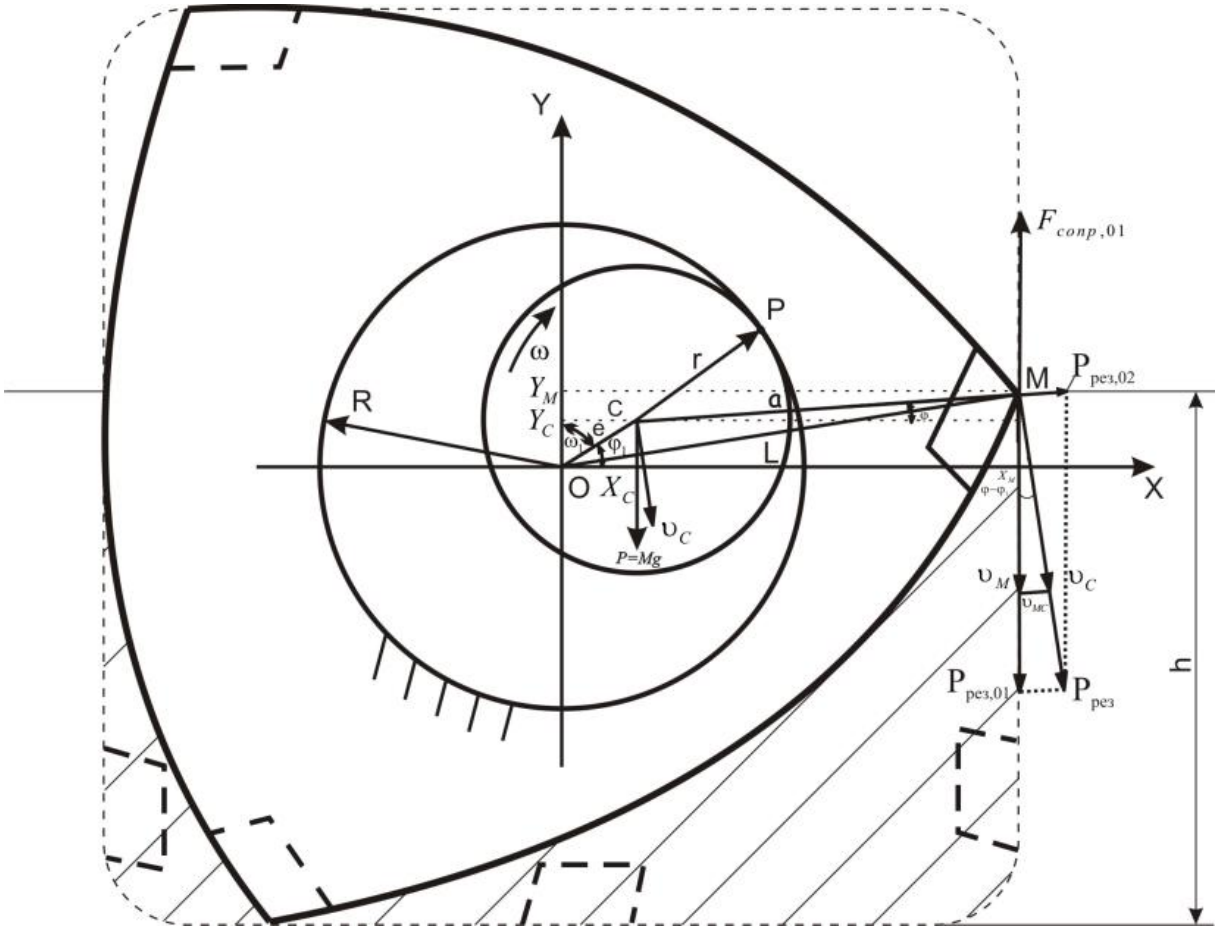
Тірек сөздер: *машина жасау өндірісі, өнімділігі, cycloidal қозғалыс жетегінің, негізгі параметрлері, күш кесу, жол үсті.*

The cross section of the working body machine is a flat triangular shape. The points of this figure with the rotational motion around two parallel axes describe curves - hypocycloid with straight branches. The side roll forming section to these branches as guides. This feature movement working body used in slot-cutting machine. In the given definition of a rotary cutting forces working body with cycloidal motion. Cutting force is determined by taking into account the strength properties of the asphalt concrete. In work questions of perfection rotary working bodies of digging machines are investigated, the new constructive decision of working body rotary elevator is resulted.

Keywords: *machine building production, productivity, cycloidal motion actuator, the basic parameters, cutting force, the road surface.*

Траектория движения РО машины в значительной степени определяет её нагруженность. В нашем случае траектория резания роторного РО с циклоидальным движением дисков

образуется в результате сочетания поступательного движения машины со скоростью $\upsilon_{маш}$ и сложного вращательного движения ротора со скоростью ω на рисунке 1 показана пунктирными линиями.



O – центр вала колеса; *C* – центр саттелита; *CM* – расстояние от оси саттелита до режущего элемента; *CM* = *a*, *OC* = *e* (эксцентриситет); *R* – радиус большого неподвижного колеса; r – радиус саттелита; X_c, Y_c – координатные точки *C*; X_m, Y_m – координаты точки *M* режущего элемента; φ_1, ω_1 – угол поворота и угловая скорость водила; φ, ω – угол поворота и угловая скорость саттелита; υ_C – скорость точки *C* относительно точки *O* центра вала колеса; υ_{MC} – скорость точки *M* (режущего элемента дискового *PO*) относительно точки *C* центра саттелита; υ_M – абсолютная скорость точки *M* (режущего элемента дискового *PO*) относительно точки *O* центра вала колеса; h-глубина резания, м; $P_{рез,01}$ – касательная составляющая силы резания $P_{рез}$, Н; $P_{рез,02}$ – нормальная составляющая силы резания $P_{рез}$, Н; $F_{сопр,01}$ – касательная составляющая силы общей сопротивления $F_{сопр}$, Н.

Рисунок 1 – Схема к определению кинематических параметров и силы резания дискового РО с циклоидальным движением

Направление вращательного движения в нижней части ротора совпадает с направлением поступательного перемещения машины, а в верхней – противоположно ему. Траектории описываются точкой М на продолжение радиуса катящейся окружности сателлита на расстоянии *а* от её центра [1].

Из рисунка 1 видно, что траектория движения резцов РО с циклоидальным движение режущих элементов имеет форму правильного четырёхугольника с плавными переходами в вершинах.

При определении силы резания учитывались способ воздействия РО на разрабатываемый материал и траектория движения РО. Сила резания $P_{рез}$ при внедрении в дорожное покрытие с определенными допущениями, может быть определена на основании теоремы о кинетической энергии материальной точки: изменение кинетической энергии движущейся материальной точки, которая состоит из кинетической энергии вращения ротора и кинетической энергии поступательного движения равно, работе приложенной к ней силы на пройденном этой точкой пути.

Тогда применительно к нашему случаю теорема выражается равенством:

$$\frac{J_c \cdot \omega^2}{2} + \frac{M \cdot \upsilon^2{}_c}{2} = A = P_{рез,01} \cdot L_{рез}, \qquad (1)$$

где J_c — момент инерции дисков ротора и сателлита, кг·м^2;

υ_c — скорость вращения сателлита, м/с;

A — работа, затраченная на резание дорожного покрытия, Дж;

ω – угловая скорость сателлита, рад/с;

$L_{рез}$ – путь резания, м;

$P_{рез,01}$ – касательная составляющая силы резания $P_{рез}$, Н.

У нас $\upsilon_c = \omega \cdot r$; тогда равенство (1) примет вид:

$$\left(\frac{M\, r^2}{2} + \frac{J_c}{2} \right) \omega^2 = P_{рез,01} \cdot L_{рез}, \qquad (2)$$

Представив угловую скорость РО через угловую скорость сателлита ω [2]:

$$\omega_1 = -\frac{r}{R-r}\omega$$

Тогда

$$\left(\frac{M\, r^2}{2} + \frac{J_c}{2} \right) \left[\frac{(R-r)}{r} \right]^2 \omega_1{}^2 = P_{рез,01} \cdot L_{рез}. \qquad (3)$$

После преобразований, на основе теоремы об изменении кинетической энергии получим силу резания:

$$P_{рез,01} = \frac{\left(\frac{M \cdot r^2}{2} + \frac{J_c}{2}\right)\left[\frac{(R-r)}{r}\right]^2 \omega_1^{\,2}}{L_{рез}}, \qquad (4)$$

где R – радиус зубчатого колеса, м;

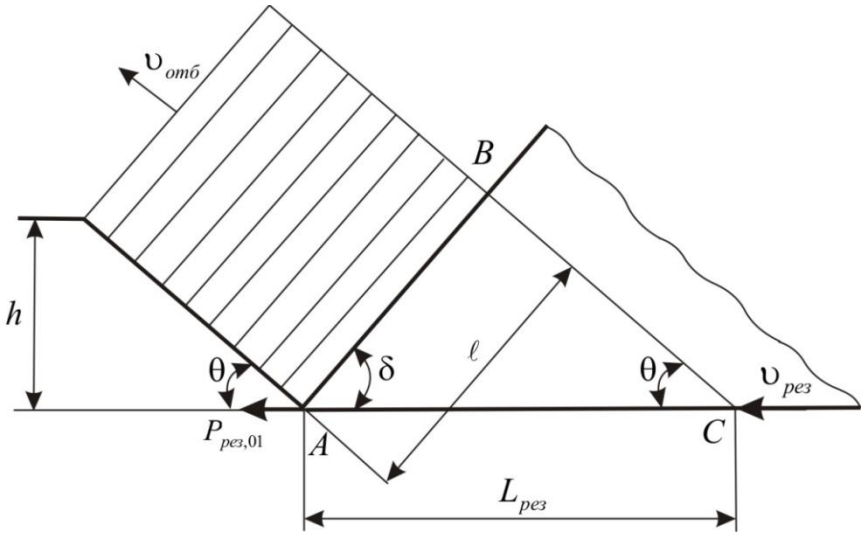
r – радиус сателлита, м;

ω_1 – угловая скорость водила, $сек^{-1}$;

$Ì$ – масса диска и срезаемого дорожного покрытия, $Ì = m_{äiò} + m_{ù}$, кг;

Скорость отбрасывания можно выразить через скорость резания $(\upsilon_{рез})$ рисунок (2, Б).

А



Б

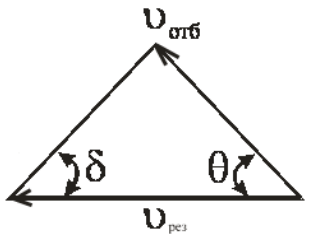


Рисунок 2 – Схемы к определению силы резания дорожного покрытия

Используя теорему синусов, получим:

$$\upsilon_{отб} = \upsilon_{рез} \frac{\sin\delta}{\sin(\delta + \theta)},$$

где δ – угол резания;

θ – угол между траекторией стружки и поверхности резания.

Рассмотрим треугольник ΔABC. Из этого треугольника, используя теорему синусов, находим участок резания длиной:

$$L_{рез} = \ell \frac{\sin(\delta + \theta)}{\sin \theta}.$$

Тогда отбрасываемый объем асфальтобетона равен:

$$V = F_{ср} \cdot L_{рез},$$

где $F_{ср}$ – средняя площадь поперечного сечения среза.

Отсюда средняя масса срезаемого дорожного покрытия будет равна:

$$m_{ср} = F_{ср} \cdot L_{рез} \cdot \gamma = F_{ср} \cdot \ell \cdot \gamma \cdot \frac{\sin(\delta + \theta)}{\sin \theta},$$

где γ – плотность асфальтобетона (дорожного покрытия).

Касательная составляющая силы резания при внедрении РО в дорожное покрытие примет вид:

$$P_{рез,01} = \frac{\left(\frac{\left(m_{рот} + F_{ср} \cdot L_{рез} \cdot \gamma\right) r^2}{2} + \frac{J_c}{2} \right) \left[\frac{(R-r)}{r} \right]^2 \omega_1{}^2}{L_{рез}}, \quad (5)$$

или

$$P_{рез,01} = \frac{\left(\frac{\left(m_{рот} + F_{ср} \cdot \ell \cdot \gamma \cdot \frac{\sin(\delta + \theta)}{\sin \theta} \right) r^2}{2} + \frac{J_c}{2} \right) \left[\frac{(R-r)}{r} \right]^2 \omega_1{}^2}{L_{рез}}, \quad (6)$$

Рабочий орган щелерезной машины выполнен в виде диска треугольной выпуклой формы, когда линии гипотрохоид, описываемые вершинами внутренних огибающих, близки по форме к правильному четырехугольнику (при $\frac{R}{r} = \frac{4}{3}$). Тогда, после преобразований формулы (6), с учетом, что $P_{рез.01} = 0{,}85 P_{рез.}$, получим:

$$P_{рез} = \frac{0{,}06 \cdot \omega_1^2 \left[m_{рот} + F_{ср} \cdot \ell \cdot \gamma \cdot \frac{\sin(\delta + \theta)}{\sin \theta} \right] \cdot (r^2 + J_c)}{L_{рез}}, \quad (7)$$

где δ – угол резания, град;

θ – угол между траекторией стружки и поверхности резания, град;

ℓ – длина сечения среза, м;

$F_{ср}$ – средняя площадь поперечного сечения среза, м^2;

γ – плотность асфальтобетона, кг/м^3.

Из выражения (7) видно, что сила резания увеличивается с возрастанием скорости резания. Увеличение силы резания с возрастанием скорости резания можно объяснить условием механики процесса – затратами энергии на сообщение движения отделяющимся куском асфальтобетона и физическими причинами, заключающимися во внутренних изменениях в асфальтобетоне, происходящих в результате изменения скорости воздействия на них внешних сил. При малой скорости приложения нагрузки (в нашем случае – малой скорости резания) скорость разрушения (отделения от массива кусков асфальтобетона) больше скорости резания. Поэтому резец встречает своей верхней частью куски асфальтобетона, успевшие отделиться от массива. Если скорость приложения нагрузки превышает скорость разрушения асфальтобетона, то резцу приходится продвигаться через среду, не разрушившуюся или разрушившуюся частично, преодолевая сопротивление большей величины, чем при медленном резании. В этих условиях разрушение приобретает характер хрупкого разрушения, с интенсивным измельчением и разбрасыванием отделяющихся кусков асфальтобетона.

Выводы

1. Определена сила резания роторным РО с циклоидальным движением дисков. Под действием циклоидальной вынуждающей силы роторного рабочего органа совершаются колебания, передающиеся разрезаемому асфальтобетону, что позволяет подводить дополнительную энергию, увеличивающую производительность и эффективность рабочего процесса.
2. Подтверждена зависимость силы резания от скорости вращения РО, сила резания увеличивается с возрастанием скорости резания. Такую закономерность можно объяснить особыми условиями механики рабочего процесса резания дорожного покрытия, происходящих в результате циклического изменения скорости воздействия режущих элементов на асфальтобетон.

Литература:

1. Ли С.В. Проектирование и конструирование строительно-дорожных машин с планетарно-роторным движением рабочих органов // Вестник Национальной инженерной академии РК. – 2004. – №4 (14). – С. 68–73.
2. Ли С.В. Совершенствование рабочих органов строительно-дорожных машин. Журнал: Известия научно-технического общества «Кахак». – 2013. – №2. – С. 76–79.

Поступила 1 марта 2017 г.

МРНТИ 61.59
УДК 547.23:548.662

КОМПЛЕКСНЫЕ СИСТЕМЫ ОТОБРАЖЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ КАК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ СРЕДСТВО РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ МЕГАПОЛИСА

Сулейменов И.Э.[1], Мун Г.А.[2], Шалтыкова Д.Б.[1], Кабдушев Ш.Б.[1], Мыктыбаева Ж.К.[2], Умытпекова А.Б.[2], Игликов И.В.[1], Панченко С.В.[1], Бакиров А.С.[1]
[1]Алматинский университет энергетики и связи, Алматы, Республика Казахстан
[2] Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
e-mail: sherniyaz.kabdushev.hw@gmail.com

Предложен новый подход к реализации климатических установок в условиях городской среды. Подход основывается на сопряжении систем отображения информации, в которых материалом для экрана служит мелкодисперсная вода (фонтанные установки) с системами отображения информации, обеспечивающих коммерческую привлекательность за счет проката рекламы. Такой подход обеспечивает разрешение базового противоречия между необходимостью решения экологических проблем мегаполиса и экономическими факторами. Очистка городского воздуха осуществляется за счет использования систем, обеспечивающих рецикл воды как рабочего вещества для системы воспроизведения изображения. Эффективность очистки воздуха достигается за счет использования мелкодисперсной воды, что обеспечивает приемлемую скорость поглощения вредных веществ. Системы очистки воды построены на основе последних достижений казахстанских физико-химических школ в данной области.

***Ключевые слова**: системы отображения информации, ветровое сопротивление, архитектурное оформление мегаполиса, рассеяние света, очистка городского воздуха.*

Қалалық ортада, климаттық қондырғыларды іске асыру бағытында жаңа тәсіл ұсынылған. Бұл тәсіл ақпаратты көрсету жүйелерін жұптастыруға негізделеді. Онда экранның материалы ретінде, жарнаманы жалдау арқасында коммерциялық тартымдылықты қамтамасыз ететін, ақпаратты көрсету жүйелерімен бірге ұсақдисперсті су қызмет етеді (су-бұрқақ қондырғылары). Мұндай тәсіл, мегаполистің экологиялық мәселелерін шешу және экономикалық факторлар арасындағы негізгі қарама-қайшылықтарды шешуді қамтамасыз етеді. Қалалық ауаны тазалау, бейнені қайталау жүйесіне арналған су рециклін жұмысшы заттар ретінде қамтамасыз ететін жүйелерді қолдануа негізделген. Ауаны тазарту белсенділігі, қауіпті заттарды сіңірудің қолайлы жылдамдығын қамтамасыз ететін, ұсақдисперсті суды қолдану арқасында жүзеге асады. Соңғы жылдарда суды тазарту жүйелері, осы облыстағы Қазақстандық физика-химиялық мектептердің жетістіктерінің негізінде салынған.

***Тірек сөздер:**ақпаратты көрсету жүйелері, жел кедергісі, мегаполистың сәулеттік безендірілуі, жарықтың шашырауы, қалалық ауаны тазалау.*

A new approach to the implementation of climate systems in the urban environment was proposed. The approach is based on interaction with information display systems in which material for the screen is finely dispersed water (fountain installations) with information display systems, providing commercial attractiveness due to advertising.This approach provides the solution of basic contradictions between the

necessity to solve environmental problems of the metropolis and economic factors. The purification of urban air is proceeds due to using systems that recycle water as a working medium for image display system. The efficiency of air purification is achieved through the use of finely dispersed water, which provides an acceptable rate of absorption of harmful substances. Water purification systems were built on the basis of the latest achievements of Kazakhstani physico-chemical schools in this area.

***Keywords**: the information display systems, wind resistance, architectural design of the metropolis, the scattering of light, the purification of urban air.*

В настоящее время системы отображения информации, в частности, экраны значительных размеров становятся неотъемлемым элементом архитектурного оформления крупных городов [1–3]. Для г. Алматы, примерами являются светодиодные экраны, в различное время размещенные на пересечении ул. Желтоксан и пр. Сатпаева, на пересечении ул. Фурманова и пр. Сатпаева и т.д.. Значительное число дисплейных экранов используется также в качестве так называемых «растяжек» (системы воспроизведения изображений, размещаемые непосредственно над проезжей частью многополосной магистрали) по пр. аль-Фараби в г. Алматы и т.д.

Экраны крупных (от 7 м по каждому из измерений) размеров выполняют не только эстетическую функцию. Во-первых, их эксплуатация приносит значительный доход от проката рекламы. Во-вторых, такие системы используются для проката социальной рекламы (например, пропаганда здорового образа жизни), так для агитации (например, в ходе выборов различных уровней), в том числе, для разъяснения политики, проводимой государственными органами (например, налоговой и таможенными службами). В литературе также обсуждаются вопросы эксплуатации систем такого рода в целях оповещения населения и обеспечения безопасности жизнедеятельности [4].

Известны также многочисленные примеры использования экранов (преимущественно светодиодных) для сопровождения концертов, различных шоу и т.д. Соответствующие вопросы также обсуждаются в настоящее время в литературе [5].

К эксплуатации экранов существующих типов (к их числу преимущественно относятся светодиодные экраны [6]) предъявляются весьма жесткие требования.

Во-первых, требуется монтаж адекватных несущих конструкций, обеспечивающих устойчивость системы воспроизведения изображений при значительных величинах ветрового сопротивления, обусловленного значительной парусностью экрана большой площади.

Во-вторых, требуется поиск адекватной площадки для размещения экрана, что связано и с наличием громоздких монтажных конструкций, и архитектурными требованиями [1–3]. А именно, существующие типы широкоформатных дисплейных экранов, в силу значительной толщины и габаритов, как правило, размещаются либо на отдельных конструкциях, либо на глухих стенах зданий. Эти же факторы налагают серьезные ограничения на реализацию медиафасадов [2], сдерживая развитие данной области техники. Существует также проблема снижения энергопотребления [7].

Таким образом, на рынке широкоформатных дисплейных экранов есть реальная проблема, связанная со значительным ветровым сопротивлением таких систем отображения информации со сложностями их сопряжения с конкретными зданиями и архитектурными ансамблями. Данную проблему предполагается решить, перейдя к экранам, в которых базовым материалом, обеспечивающим создание нужной освещенности, является вода в

дисперсном состоянии. Это обеспечивает существенные конкурентные преимущества, рассматриваемые ниже.

Отметим, что в настоящее время существуют многочисленные системы, в частности, различного рода светодиодные шоу, в которых зрелищный эффект обеспечивается за счет сопряжения световой техники с фонтанами. Конкретно, в этих системах нетривиальный зрелищный эффект(рисунки 1, 2) достигается за счет рассеяния излучения оптического диапазона на струях воды.

Рисунок 1 – Свето-фонтановое шоу с управляемыми водяными струями

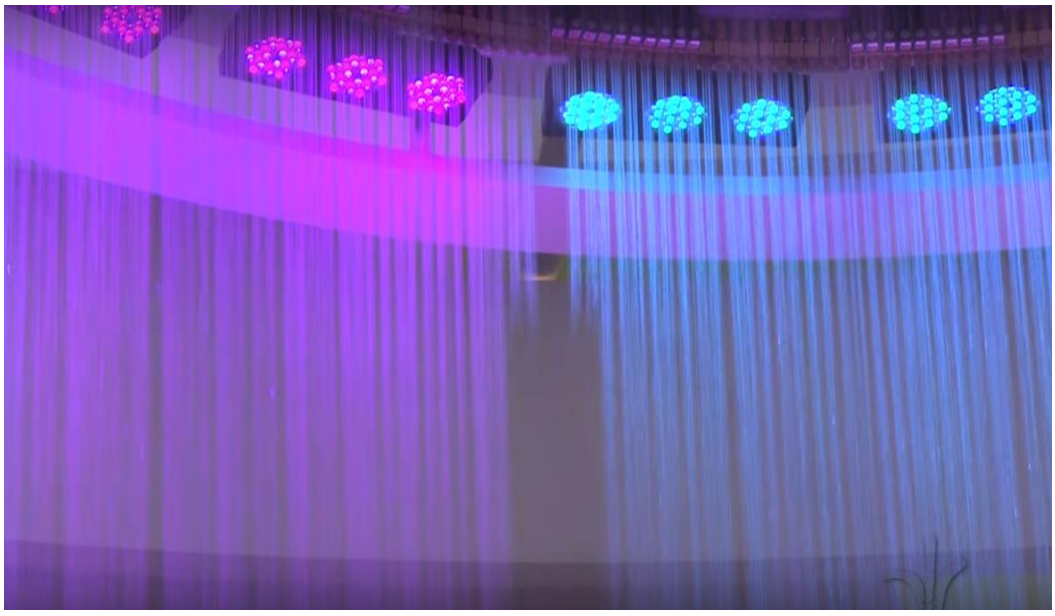


Рисунок 2 – Водяной занавес рассеивающий свет, излучаемый световой техникой

Однако, данные системы не обеспечивают полноценного воспроизведения изображений в стандартном телевизионном формате, как это делают представленные на рынке светодиодные экраны.

В данной работе предлагается система, которая позволяет преодолеть указанный недостаток.

Ее основные преимущества состоят в следующем.

Во-первых, значительные размеры отдельных пикселей (от 33 мм) позволяют реализовать экран в виде фонтанной решетки, в которой монтируются светоизлучающие элементы (светодиоды). Пространство внутри собственно пикселей занимает распыляемая вода или водяная струя с особой аэродинамической формой, причем пиксель воспринимается как освещенный за счет процессов рассеяния света. Такой подход автоматически позволяет снизить ветровое сопротивление, а, следовательно, и требования, предъявляемые к прочности несущих конструкций. Кроме того, решетка, составленная из сравнительно тонких (менее 10 мм) несущих конструкций при обзоре с расстояния более 10 м воспринимается как практически прозрачная (подобно тому, как кружевные шторы на окне только в незначительной степени затрудняют обзор).

Во-вторых, шаг решетки увеличивается до двукратного линейного размера пикселя (например, 66 мм при расстоянии между пикселями в 33 мм). Это обеспечивает дополнительное снижение веса конструкции, а также повышение ее визуальной прозрачности. Увеличение шага решетки достигается за счет использования специфических световодных элементов, рассматриваемых ниже.

В-третьих, оптимизируются параметры светорассеивающей среды, формируемой распыляемой водой или водяной струей с особой аэродинамической формой. А именно, вода насыщается пузырьками воздуха, что обеспечивает необходимый уровень светорассеяния.

В-четвертых, пространственное распределение излучения, генерируемого светодиодами, оптимизируется при помощи специальных световодных элементов. Благодаря этому излучение направляется максимально точно нате области пространства, которые обладают максимальным коэффициентом светорассеяния. Конкретная конфигурация световодных элементов выбирается исходя именно из этого требования. Этот подход обеспечивает также реализацию решетки с удвоенным шагом, так как использование световодных элементов блокирует их паразитное влияние друг на друга. Надо отметить, что в качестве специального световодного элемента для блокировки паразитного влияния соседних пикселей возможно также использовать саму водяную струю, подобрав специальную барьерную форму рассеивания.

В-пятых, предлагаемый подход позволяет использовать экран предлагаемого типа как климатическую установку, а также как установку по очистке городского воздуха (за счет обеспечение рециркуляции воды). При условии достаточно широкого распространения таких систем они в состоянии оказать заметное влияние на повышение качества жизни.

Реализация предлагаемой системы становится возможной благодаря современным достижениям физической химии полимеров, где активно развивается научное направление, связанное с внедрением наночастиц в полимерные матрицы [8–10].Это позволяет реализовывать технические системы различного назначения, в том числе светорассеивающие элементы с заранее заданными свойствами [11–15].

В этом контексте уместно отметить, что при разработке светотехнических систем основные усилия затрачиваются в основном на совершенствование собственно светодиодов

[16–18]. Соответственно, подходы к реализации экранов, представленных на рынке в настоящее время [19, 20], основаны на прямом восприятии наблюдателем излучения светодиодов, формирующих отдельные пиксели (как правило, используются RGB-компоненты или наборы из трех светодиодов различных цветов).

Вместе с тем, совершенствование именно светодиодных экранов не обязательно должно идти именно в этом направлении [21]. В частности, перспективным является использование различного рода световодных систем, обеспечивающих оптимизацию пространственного распределения излучения оптического диапазона. (С точки зрения восприятия изображения наблюдателем.) Такие системы могут концентрировать оптическое излучение в определенных областях пространства (применительно к системе рассматриваемого типа – в области распыления воды для конкретного пикселя).

Подчеркнем, что на системы рассматриваемого типа существует вполне определенный социальный спрос, так как их реализация связана с решением конкретной эколого-экономической проблемы, тем же фактором определяется экономическая заинтересованность общества (решение значимой экологической проблемы без привлечения дополнительных финансовых сложений).

Это обеспечивается возможностью существенного расширения рынка сбыта широкоформатных систем воспроизведения изображений за счет существенного увеличения числа архитектурных ансамблей, в которых такого рода системы могут размещаться. (Это обусловлено возможностью вписывания разработанной системы в практически любые участки городской застройки.)

Следует подчеркнуть, что климатические установки, в особенности обеспечивающие, по крайней мере, частичную, очистку загрязненного городского воздуха, обладают высокой стоимостью. Они практически не получили распространения особенно в таких городах как Алматы, где наблюдается весьма высокий уровень загрязненности, что показывают прямые наблюдения с окружающих город гор.

Эксплуатация таких установок, реализуемых только для решения задачи очистки воздуха, не обладает прямой рентабельностью, их влияние на экономику может быть только косвенным (через повышение качества человеческого капитала), т.е. имеет место вполне определенное противоречие между экономическими и экологическими соображениями.

Предлагаемый подход разрешает данное противоречие, так как очистка городского воздуха при использовании таких установок, является дополнительной преференцией, вытекающей из характера используемой системы, она не требует отдельных капитальных вложений.

По проведенным оценкам, замена существующих рекламных устройств на предлагаемые в масштабах г.Алматы позволит снизить степень загрязненности по таким веществам как диоксид серы более чем на 50%.

Еще одна проблема, непосредственно решаемая за счет предлагаемого подхода – снижение себестоимости экранов на единицу площади, достигаемая, в том числе, за счет снижения ветрового сопротивления, и, следовательно, требований к устойчивости эксплуатируемых конструкций.

Это вытекает из прямого сопоставления с существующими разновидностями медиафасадов (широкоформатных экранов, используемых для архитектурного оформления городской застройки). Их применение зависит от формы экрана, и от того, какую светопроницаемость хотел бы установить заказчик. Однако, такая характеристика как расстояние между пикселями применима к любому медиафасаду, т.е. существует

возможность пользоваться усредненными (по различным производителям) показателями. В таблице 1 приведена стоимость оборудования медиафасада на 1 м² для различных межпиксельных расстояний и требуемой яркости (предполагаемых условий эксплуатации). Данная таблица сформирована авторами [2] на основе информации, предоставляемой поставщиками и фирмами-производителями.

Таблица 1 – Стоимость оборудования медиафасада с учетом межпиксельных расстояний и яркости.

Расстояние по вертикали, мм	Расстояние между пикселями по горизонтали, мм					
	25	37,5	50	70	80	100
25	$3600	$2900	$2400	$1856	$1664	$1520
37,5	$3000	$2180	$1790	$1456	$1362	$1268
50	$2480	$1856	$1560	$1304	$1232	$1160
70	$2008	$1536	$1304	$1154	$1104	$1052
80	$2064	$1442	$1232	$1104	$1060	$1016
10	$1720	$1348	$1160	$1052	$1016	$1000

светлое время суток, солнечная сторона (яркость более 3500 кд/м²)
светлое время суток (яркость около 3000 кд/м²)
темное время суток (яркость менее 3000 кд/м²)

Видно, что стоимость экрана определяется далеко не только числом пикселей, приходящихся на один кв.м. Значительный вклад вносят также монтажные и иные вспомогательные конструкции. Базовым показателем для экономических оценок является стоимость экрана с расстоянием между пикселями в 37,5 мм (для предлагаемой разработки оно составляет близкую величину – 33 мм). Это максимальное расстояние, при котором экран остается пригодным для эксплуатации в светлое время суток, как видно из таблицы.

Себестоимость предлагаемого экрана составляет $650 против указанного в таблице значения $2180, что обеспечивает возможность для вытеснения конкурирующих производителей, по крайней мере, с внутреннего рынка РК.

Экран предлагаемого типа конструктивно представляет собой решетку, внутри которой располагаются излучатели и системы подачи воды. Может монтироваться как решетка, огораживающая парки, фасады административных и иных общественно значимых зданий, так как ажурность решетки не препятствует обзору и легко может быть вписана в практически любой архитектурный ансамбль.

Это доказывают непосредственно фотографии отдельного модуля экрана, представленные на рисунках 3–5, из которых видно, что представленная система воспроизведения изображений в рабочем состоянии использует всю поверхность, заполняемую струями воды (рисунки 3, 4), а в выключенном состоянии (рисунок 5) представляет собой ажурную решетку, которой, к тому же может быть придана различная конфигурация.

Таким образом, существует возможность реализовать комплексные системы отображения информации, выполняющие целый ряд функций. Основной их особенностью является возможность решения экологических проблем без дополнительной нагрузки на городской бюджет, что обеспечивается поступлением средств от проката рекламы.

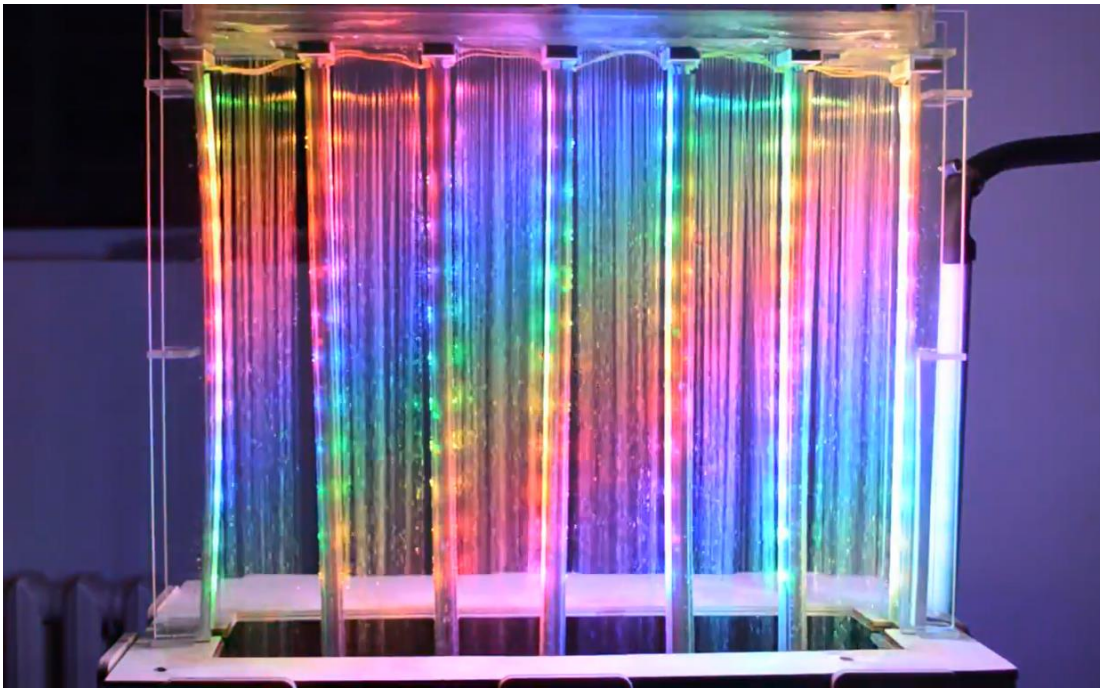


Рисунок 3 – Световое анимационное изображение с эффектом радуги

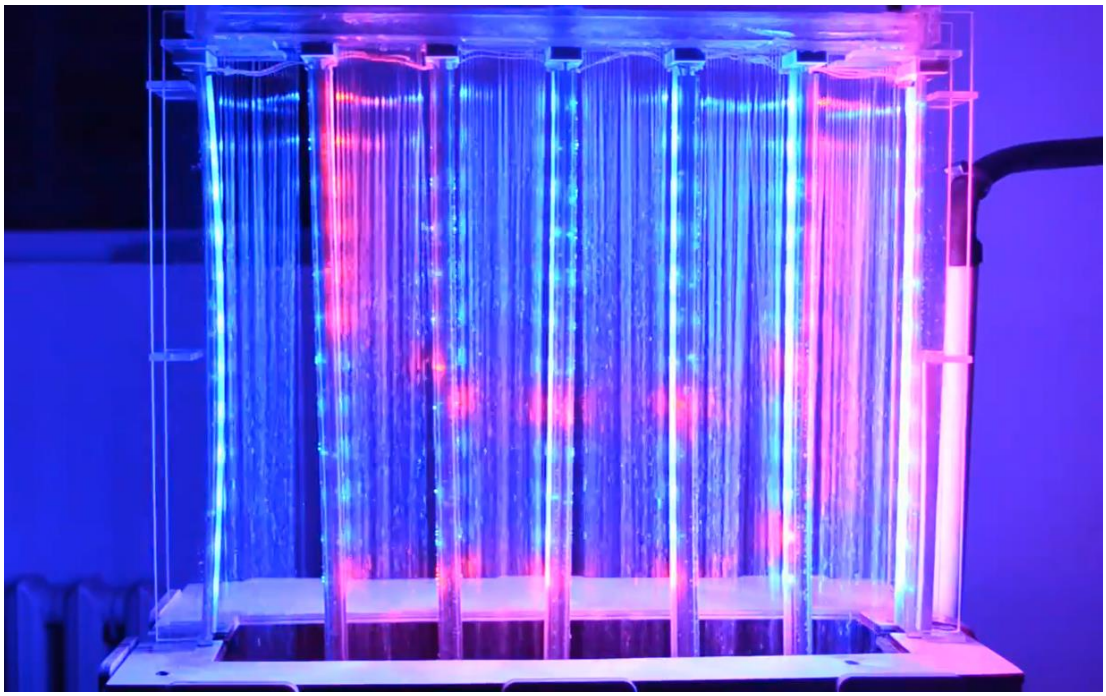


Рисунок 4 – Световая анимация бегущей строки (запечатлена буква «У»)

Существенно также, что предложенная конструкция систем отображения информации позволяет вписывать ее в практически любые городские ансамбли за счет малого ветрового сопротивления, а также за счет ажурного характера несущих конструкций.

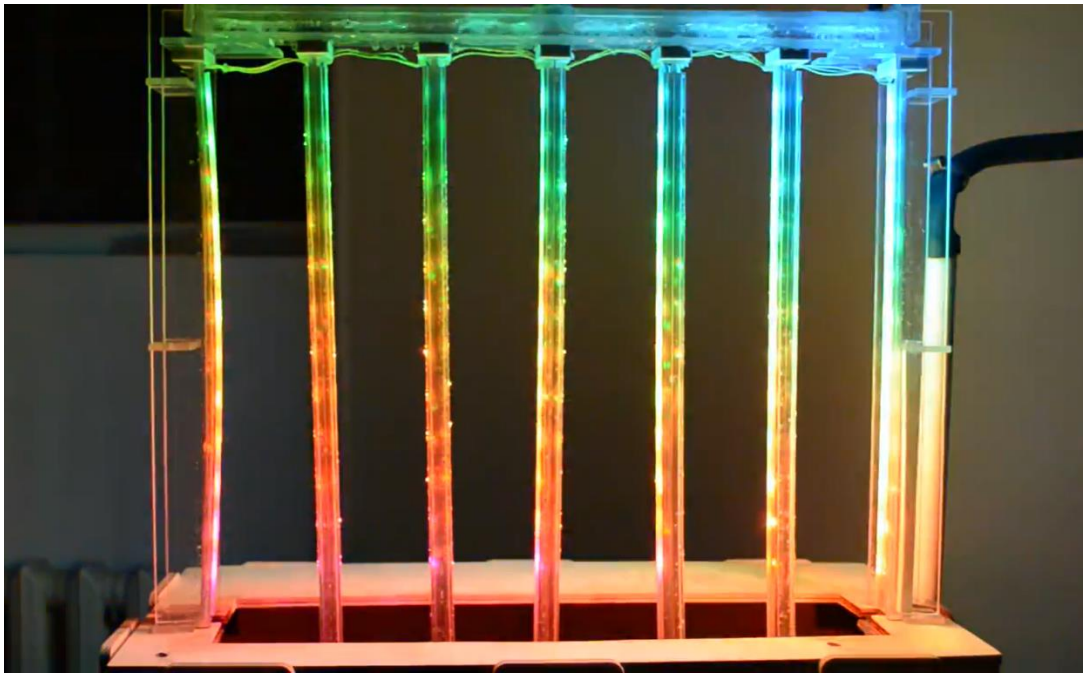


Рисунок 5 – Световая анимация при выключенной водяной струе

Литература

1. Щепетков Н.И. Световой дизайн города. – М.: Архитектура-С, 2007. – 320 с.
2. Курякова Н. Б., Гладких А. И., Сергеева К. В. Влияние подсветки фасадов на ребрендинг зданий и города в целом на примере города Перми //Вестник Пермского Национального Исследовательского Политехнического Университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2014. – №. 1(13). – С. 55–66.
3. Назаренко Л. А. Литвиненко А. С., Полищук В. Н., Борщев В. Н., Листратенко А. М., Костышин Я. Я. Перспективы использования светодиодных источников света в коммунальном хозяйстве городов // Світлотехніка та Електроенергетика. – 2009. – №. 3. – С. 9–15.
4. Дурнев Р. А. Информирование и оповещение населения: роль и место в системе обеспечения безопасности жизнедеятельности //Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. – 2014. – Т. 4. – №. 1. – С. 487–499.
5. Бобровская М. А., Галкин Д. В., Самеева В. С. Новые информационные технологии в современной сценографии //Гуманитарная информатика. – 2013. – №. 7. – С. 93–105.
6. Никифоров С. Г. Проблемы, теория и реальность светодиодов для современных систем отображения информации высшего качества // Компоненты и технологии. – 2005. – №. 5. – С. 48–57.
7. Englert F., El'Hindi A., Burgstahler D., Alhamoud A., Steinmetz R. Reducing the electricity consumption of largeoutdoor LED advertising screens // In Proceedings of the 5th international conference on Future energy systems. – ACM, 2014. – P. 209–210.
8. Herrera-Alonso J. M., Sedlakova Z., Marand E. Gas barrier properties of nanocomposites based on in situ polymerized poly (n-butyl methacrylate) in the presence of surface modified montmorillonite. // Journal of Membrane Science. – 2010. – Vol. 349(1). – P. 251–257.
9. Herrera-Alonso J. M., Sedláková Z., Marand E. Gas transport properties of polyacrylate/clay nanocomposites prepared via emulsion polymerization // Journal of Membrane Science. – 2010. – Vol. 363(1). – P. 48–56.

10. Sedláková Z., Clarizia G., Bernardo P., Jansen J. C., Slobodian P., Svoboda P., Izak P. Carbon nanotube-and carbon fiber-reinforcement of ethylene-octene copolymer membranes for gas and vapor separation // Membranes. – 2014. – Vol. 4(1). – P. 20–39.

11. Мун Г., Сулейменов И., Панченко С., Седлакова З., Бакиров А., Игликов И. Системы ввода информации: проблемы и перспективы – Алматы: PrintExpress, 2016. – 239с.

12. Suleimenov I., Semenyakin N., Mun G., Shaltykova D., Panchenko S., Sedlakova Z. Use of Non-linear Properties of Stimuli-sensitive Polymers in Image Display Systems // AASRI Procedia. – 2012. – Vol.3. – P. 528–533.

13. Mun G. A., Suleimenov I. E., Semenyakin N., Bobronvikov D., Zaitova L., Gapparova G. Application of Nanotechnologies for Creation of 3D-imagery // 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-VI), İzmir, 2010. – P. 659.

14. Suleimenov I. E., Panchenko S. V., Sedlakova Z., Park I. T. Composite Polymer Materials for Image Reproduction Systems on the Basis of Thermo-induced Phase Transitions // Вестник КазНУ. Серия Физическая. – 2015. – Т. 55(4). – С.122–127.

15. Mun G. A., Semenyakin N., Bobronvikov D., Proskura K., Zaitova L., Kim P., Suleimenov I. E. Image Reproduction Systems on Nanotechnology base // Int. Conference on Nanomaterials: Synthesis, Characterization and Applications, ICN. – 2010. – P. 36–37).

16. U.S. Patent No. D615,052. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. Light emitting diode / Imai S., Takehara M. – 2010.

17. U.S. Patent No. D628,541. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. Light emitting diode / Lin J. C. – 2010.

18. Kneissl M., Kolbe T., Chua C., Kueller V., Lobo N., Stellmach J., Johnson N. M. Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology.// Semiconductor ScienceandTechnology. – 2010. – Vol. 26(1) – P. 014036.

19. Struppek M. Urban Screens. The Urbane Potential of Public Screens for Interaction. IntelligentAgent. – 2006. – Vol. 6(2). – P. 1–5.

20. Abramov V. S., Polyakova I. P., Tomilin M. G., Chuvashov A. I. LED modules for large screens. // Journal of Optical Technology. – 2003. – Vol. 70(7). – P. 492–494.

21. Сулейменов И., Габриелян О., Мун Г., Пак И., Шалтыкова Д., Панченко С., Витулёва Е. Некоторые вопросы современной теории инноваций – Алматы–Симферополь:PrintExpress, 2016. – 197с.

Поступила 1 марта 2017 г.

ОБЩЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

МРНТИ 31.01.45
УДК 542.4;378

SOME OF THE COMMENTS TO THE QUESTION ABOUT THE NATURE OF POST-INDUSTRIAL EDUCATION

Suleimenov I.E. [1], Mun G.A. [2], Gabriyelyan O.A. [3], Sedlakova Z.Z. [4], Shaltykova D.B. [1], Irmukhametova G.S. [2], Nurpeissova Zh.A. [2]
[1]Almaty University of Power Engineering and Telecommunications, Almaty, Republic of Kazakhstan
[2] al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
[3]V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russian Federation
[4]Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, Prague, Czech Republic
e-mail: mungrig@yandex.kz

It is shown that the strategy of «small business», informed theoretically grounded in the monographs dedicated to the problems of formation of knowledge economy in conditions of the emerging post-industrial society may find concrete embodiment in various forms. One of such forms is the organization of cognitive-entertaining tours on the basic directions for the tourist industry of the RK.It is shown that the implementation of the proposed approach does not require additional costs from the state.The training function of the tourism industry can be provided mainly through the use of modern information technology. Thanks to these technologies, it becomes possible to link existing courses in basic disciplines and products promoted to the market by the tourism industry. As an example of the implementation of the proposed approach, the course «History and Philosophy of Science» is considered, which allows direct interfacing with the products of the tourism industry related to excursion services in Prague.

Keywords: *post-industrial education, quality of education, tourism products, tourism industry, history and philosophy of science.*

Дамушы постиндустриялық қоғам жағдайында білім экономикасын қалыптастыру мәселелеріне арналған, ертеректе монографияларда негізделген «шағын бизнес» стратегиясы әр түрлі формаларда нақты іске асатындығы көрсетілген. Мұндай формалардың бірі Қазақстан Республикасының туризм саласынының базалық бағыттары бойынша ақпараттық және ойын-сауық турлар ұйымдастыру болып табылады.Ұсынылған тәсілді іске асыру мемлекет тарапынан қосымша шығындар талап етілмейтіндігі көрсетілген. Туристтік индустрияның оқыту функциясы басым түрде заманауи ақпараттық технологияларды қолдану есебінде жүзеге асуы мүмкін. Осы технологиялардың арқасында қолданыстағы базалық пәндер бойынша курстар мен туристтік индустрия бойынша сатылатын өнімдер жұбын қамтамасыз ету мүмкіндігі туады. Ұсынылған тәсілді іске асыру мысалы ретінде Прага қаласы бойынша экскурсиялық қызмет көрсетумен байланысты туристтік индустрия өнімдерімен тікелей түйіндесуге әкелетін «Тарих және ғылым философиясы» курсы қарастырылады.

Тірек сөздер: *постиндустриялық білім беру, білім беру сапасы, туристтік өнімдер, туристтік индустрия, ғылым және тарих философиясы.*

Показано, что стратегия «малых дел», ранее теоретически обоснованная в монографиях, посвященных проблемам становления экономики знаний в условиях складывающегося постиндустриального общества, может найти конкретные воплощения в различных формах. Одной из таких форм является организация познавательно-развлекательных туров на базовых для туристической индустрии РК направлениях. Показано, что реализация предлагаемого подхода не требует дополнительных затрат со стороны государства. Обучающая функция туристической индустрии может быть обеспечена преимущественно за счет использования современных информационных технологий. Благодаря этим технологиям появляется возможность обеспечить сопряжение существующих курсов по базовым дисциплинам и продукты, продвигаемые на рынок туристической индустрией. В качестве примера реализации предлагаемого подхода рассматривается курс «История и философия науки», допускающий непосредственное сопряжение с продуктами туристической индустрии, связанными с экскурсионным обслуживанием по г. Прага.

***Ключевые слова**: постиндустриальное образование, качество обучения, туристические продукты, туристическая индустрия, история и философия науки.*

Currently, in Kazakhstan at the level of the country's top political leadership, a course has been taken to develop the knowledge economy. From the point of view of macroeconomics, the formation of the knowledge economy is intended to ensure counteraction to the crisis phenomena characteristic of the world economy as a whole.

However, it is necessary to take into account that the solution of this large-scale task falls on the historical period when the institutions inherent in the industrial era of the development of civilization have lost much of their efficiency, and the institutions complementary to the post-industrial epoch are far from being fully developed.

Consequently, it can be argued that the question of the nature of post-industrial education remains open for discussion. At this stage of the research, only the most general conclusions can be drawn [1,2]. In particular, it can be argued that the rigid "administrative vertical", characteristic of the higher education system of the industrial era, is no longer operational in an extremely dynamic post-industrial labor market, when it is almost impossible to determine in advance the set of competencies that a young specialist should possess.

This conclusion, substantiated, in particular, in the monographs [1, 2], leads to the following conclusion. Speaking about the formation of the knowledge economy, it is not possible to propose a common strategy that could be implemented centrally through the use of an administrative resource.The picture created by the post-industrial labor market is too complex for those methods of analysis that are traditionally used by departmental science. Rather, the strategy of post-industrial education should focus not on developing recommendations common to all institutions associated with higher education, but rather on a mosaic pattern emerging from «small businesses».

In this paper, using a concrete example, it is shown that the strategy of "small businesses" can not only be fruitful, but also mobilize resources that previously remained outside the field of view of higher education.

According to estimates, which can be done based on publicly available resources, tourist flow from Kazakhstan to the Czech Republic, is about 10 000 people a year. About 20 % of them are at the age group, relevant to students in bachelor's and master's degree. Given the nature of the relationship between the structure of income Kazakhstani families and their desire to grant the heirs of higher education, it can be assumed that in the year the Czech Republic is visited by about 2 000 students, which accounts for a significant proportion of their total number.

This is a resource that can be fully utilized in order to improve the quality of education in Kazakhstan. Indeed, a significant part of the tourist facilities in Prague is directly connected with the history of the formation of science. In particular, it was in Prague that such thinkers as Tycho Brahe and Johannes Kepler worked, whose works laid the foundation for Newtonian mechanics. In Prague there is also a significant number of tourist sites associated with the history of the formation of chemistry (museums of alchemy), etc.

Tourists coming to Prague, including from the Republic of Kazakhstan, usually visit all several sites; They are included in the standard tourist products. A striking example here is the «astronomical clock», located in the most visited place for tourists. Prague – on the Town Hall building (Figure 1 illustrates the attendance of this tourist site, Figure 2 – the clock itself).

However, these products are currently being formed without any connection with the curriculum, and most often even without the participation of specialists in the field of history, in particular, the history of the formation of science. In particular, this is typical for products developed for Russian-speaking tourists, in which the guide's narrative about the role and significance of such devices as an astronomical clock (Figure 2) is often simply incompetent and, as consequence, uninteresting for real.The most visited Internet resources also tell about the Prague chimes as well as about some curiosity, focusing the reader's attention on entourage, and not on the essence of the matter.

Meanwhile, the major role in the creation of thisclock (more precisely - the device that provides the interest of wide circles of medieval society to the problems of astronomy created in 1410) was played by the lecturer of Charles University, mathematician and astronomer Jan Shindel.

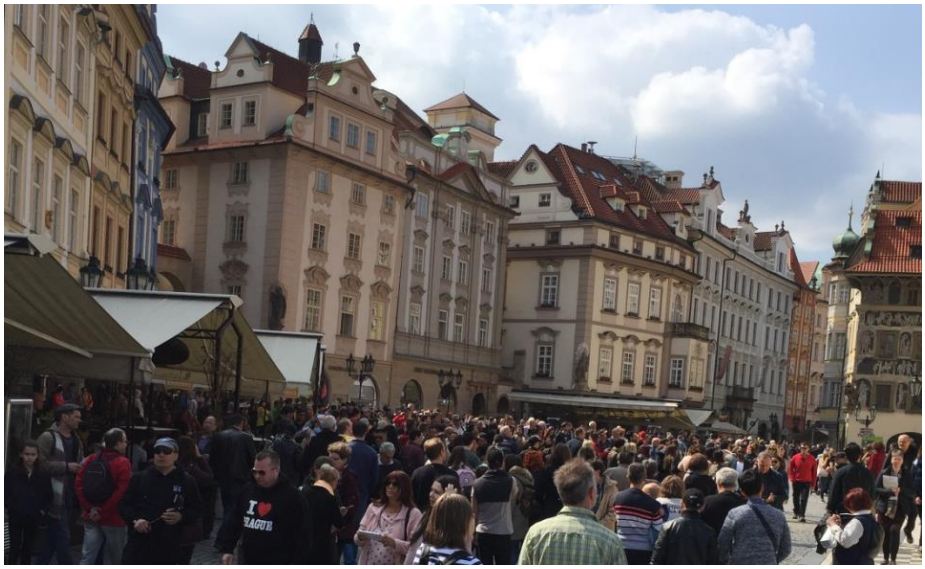


Figure 1 – Tourist stream in front of the Town Hall, Old Town Square, Prague

A consistent story about the design of thisclock can be made more than fascinating for the listener, even remotely imagining the dramatic events associated with the formation of the heliocentric theory. In this design, as in a drop of water, not only the astronomical views of those years, but also the struggles of ideas are reflected. It is she who can be seen and fully understood by a trained listener, but the existing products of the tourism industry cannot do this.

In particular, these products do not clearly show the connection between such objects as the Prague chimes and the Charles University located literally next door (Figure 3), which is also included in the program of many walking tours around the capital of the Czech Republic.

Figure 2 – One of the main tourist sites in Prague is the astronomical clock (Prague chimes) on the Town Hall building

Figure 3 – Elements of antique masonry in the walls of later buildings, Charles University, Prague

To an even greater extent, what has been said above refers to such an object as the Kepler Museum. This museum is also located in close proximity to one of the main attractions of Prague – Charles Bridge, which is widely represented in the information space of the Republic of Kazakhstan (down to the level of public catering establishments).

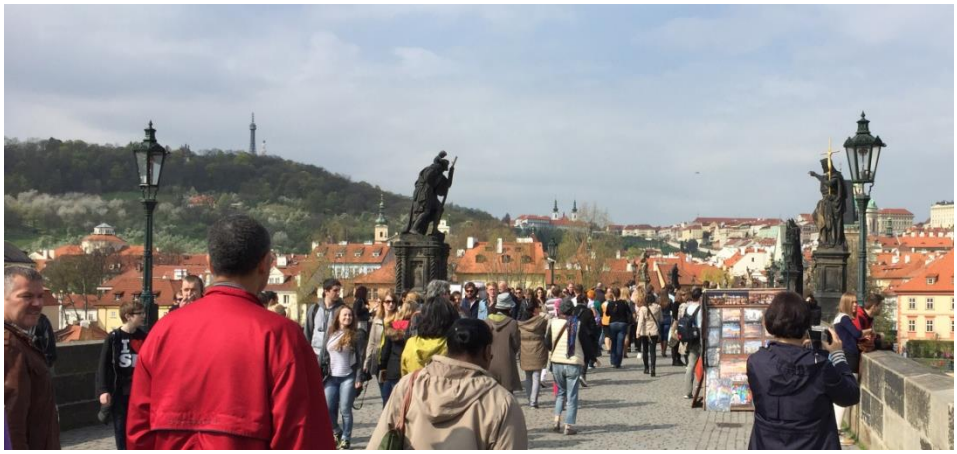


Figure 4 – The flow of tourists on the Charles Bridge, Prague

Visiting Charles Bridge is an indispensable element of almost all existing tourist products (its popularity is illustrated in Figure 4), but located only five minute distance the Kepler Museum is not given due attention (Figure 5).

Figure 5 – Desert arch leading to the Museum of Kepler

However, a consistent guide story about the achievements of Kepler, accompanied by visual illustrations, is able to play a very significant role in training future specialists of almost any technical and natural-science profile.Thus, the historical significance of such a large-scale figure as

Kepler, does not ignore any textbook on the history and philosophy of science, but too dry and «abstract» presentation makes the relevant material difficult to understand.Theoretically, excursions devoted to memorials of the history of science (Figures 6, 7) could provide a «recognition effect», clearly showing the student that the questions he is studying are not at all something abstract and not relevant to the present.It is permissible to say that almost all the tourist facilities located in the center of Prague, and visited within the framework of typical walking tours, have this or that attitude in the history of the formation of science, more precisely to that period that led to the industrial revolution.In particular, in the Cathedral of Our Lady before Týnská (Figure 8) it is the tomb of TihoBrage, whose astronomical observations formed the basis for Kepler's laws, which, in turn, became the basis for the creation of Newton's mechanics.

Thus, it is the well-known and frequently visited attractions that are a good basis for the interrelated triad «training course – virtual museum tours – a product of the tourism industry», which is discussed below. It is necessary to change the format of tourism products only slightly, which can be done on the basis of interactive courses of lectures on relevant disciplines.

Figure 6 – Memorial tablet on the house where the Kepler Museum is located

Figure 7 – The monument in the form of astronomical instrument
in front of the Museum of Kepler, 4, Charles street, Prague

Figure 8 – Tourist flow in front of the Church of the Virgin Mary before Tyn – the dominant of the Old Town Square of Prague

So, one more example of the visited tourist object is the Prague museum of alchemy (Figures 9, 10). The stories of guides devoted to alchemy are also mainly based on the narrative of various curiosities, the attempts of the alchemists of the past to deserve the attention of those in power with the help of the «philosopher's stone», ensuring the transformation of base metals into gold and other well-known facts. However, the exposition that is present in the museum at the present time is quite enough to build an adequate narrative about the history of the actual chemistry, why the value of this tourist object can only grow, especially for a pre-prepared listener. This, in turn, is provided automatically, provided that interactive training courses are created that provide the opportunity to interface with the products of the tourism industry.

Figure 9 – Element of the exposition of the Prague Museum of Alchemy

Figure 10 – Element of the exposition of the Prague Museum of alchemy

It is interesting to note that in an unprepared listener this museum often evokes negative reviews (an example from the site of tourist service: «550 kroons from the family – this is a dubious entertainment is not worth it, several wax figures in the entourage can be viewed and cheaper»). The existence of such reviews speaks just about the fact that all parties benefit from the interconnection of products of the tourism industry with training programs.

Thus, the above shortcomings can be eliminated, while improving the quality of products provided by tour operators, and providing a much better assimilation of educational material, at least in such disciplines as «Classical Mechanics», «History and Philosophy of Science», etc. Simplifying if Kazakhstan's young people still spend money on the services of tour operators, it makes sense to give it the opportunity to benefit from it, and not at the expense of the main purpose of the tourist trip.

Let us also emphasize that the tourist facilities of Prague are far from being exhausted by the period of the development of science that preceded the industrial revolution. They are the most famous and often visited (for these reasons, the examples discussed above were chosen), but there are a significant number of less known objects belonging to a later period. For example, one of the founders of the kinetic theory of gases, Ernst Mach in 1879 held the post of Rector of Charles University in Prague, the figure 11.

The work of Ernst Mach is closely related to the issues dealt with in the typical courses on the history and philosophy of science. Namely, within the framework of this course, as a rule, issues related to the formation and development of positivism are considered. The philosophical views of E. Mach, as we know, had more than a significant impact on the development of those sections of philosophy that sought to comprehend the achievements of scientific and technological progress during the heyday of the Modern Age.Namely, the philosophical views of this thinker became the basis for the «second stage of the development of positivism» (empirio-criticism) as interpreted by modern textbooks on the history and philosophy of science [3]. The term empirio-criticism, sometimes called Machism by the author of the basic concept, is well known to the Russian-

speaking reader through numerous references to V.I. Lenin's work «Materialism and Empirio-Criticism». Such references are still often appear in the educational and philosophical literature.

Figure 11 – Memorial tablet dedicated to Ernst Mach

Thus, it is possible to link existing products of the tourism industry and improve the quality of education with relatively simple means. In particular, this refers to a discipline such as «History and Philosophy of Science», since practically in all its sections in Prague there are significant tourist sites that make it possible to give the edict discipline visibility and provide increased interest on the part of the students.

References:

1. Сулейменов И.Э., Габриелян О.А., Мун Г.А. и др. Некоторые вопросы современной теории инноваций. – Алматы–Симферополь:PrintExpress, 2016. – 197 с.
2. Сулейменов И.Э., Габриелян О.А., Пак И.Т. и др. Инновационные сценарии в постиндустриальном обществе. – Алматы–Симферополь: PrintExpress, 2016. – 218 с.
3. Гаранина О.Д. История и философия науки. Учебное пособие. – М.: МГТУГА, 2007. – 128 с.

Поступила 11 марта 2017 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

1. Аккулова З. Г. – д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории химии полимеров Института органического синтеза и углехимии РК, Караганда
2. Амирханова А. К. – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории химии полимеров Института органического синтеза и углехимии РК, Караганда
3. Арнт О.В. – магистр химии, младший научный сотрудник лаборатории химии полимеров Института органического синтеза и углехимии РК, Караганда
4. Баймухамбетов А.А. – магистрант кафедры инженерных систем и сетей Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И.Сатпаева
5. Бакиров А.С. – магистрант кафедры автоматической электросвязи Алматинского университета энергетики и связи
6. Бегимова Г.У. – PhD докторант Казахстанско–Британского технического университета
7. Бектуров Е.А. – академик НАН РК, д.х.н., профессор Казахского национального педагогического университета им. Абая
8. Василец Е.П. – магистр химии, младший научный сотрудник лаборатории химии полимеров Института органического синтеза и углехимии РК, Караганда
9. Жакина А. Х. – к.х.н., заведующая лабораторией химии полимеров Института органического синтеза и углехимии РК, Караганда
10. Игликов И.В. – Младший научный сотрудник лаборатории наноэлектроники Алматинского университета энергетики и связи
11. Кабдушев Ш. – докторант PhD кафедры автоматической электросвязи Алматинского университета энергетики и связи
12. Каработаев Д.Т. – магистрант кафедры инженерных систем и сетей Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И. Сатпаева
13. Кудайберген Г.К. – докторант PhD, м.н.с. лаборатории химии полимеров Института органического синтеза и углехимии РК, Караганда

14.	Ли С.В.	–	д.т.н., профессор Казахской автомобильно-дорожной академии им. Л.Б. Гончарова
15.	Молдабаева Г.Н.	–	магистр, старший преподаватель кафедры проектирования зданий и сооружений Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, Астана
16.	Мыктыбаева Ж.К.	–	научный специалист Научно-технолгического парка при Казахском Национальном университете им. аль-Фараби
17.	Мырзахметов М.	–	д.т.н., профессор кафедры инженерных систем и сетей Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И. Сатпаева
18.	Ним В.М.	–	магистрант Казахской автомобильно-дорожной академии им. Л.Б. Гончарова
19.	Омарова Г.Т.	–	к.т.н., младший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза и материалов Института химических наук им. А.Б. Бектурова
20.	Панченко С.В.	–	м.н.с. лаборатории наноэлектроники Алматинского университета энергетики и связи
21.	Пралиев К.Д.	–	академик НАН РК, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией химии синтетических и природных лекарственных веществ Института химических наук им. А.Б. Бектурова
22.	Рамазанова Э.Н.	–	научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза и материалов Института химических наук им. А.Б. Бектурова
23.	Тойпасова У.М.	–	к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза и материалов Института химических наук им. А.Б. Бектурова
24.	Толкын Б.	–	магистр, младший научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза и материалов Института химических наук имени А.Б. Бектурова
25.	Умытпекова А.Б.	–	магистрант кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
26.	Усманов А.С.	–	докторант PhD кафедры менеджмента и маркетинга факультета высшей школы экономики и бизнеса Казахского Национального университета им. аль-Фараби

27. Усманов С. – д.т.н., профессор, заведующий лабораторией неорганического синтеза и материалов Института химических наук им. А.Б. Бектурова

28. Усманов Х.С. – к.х.н., старший научный сотрудник научно-производственного объединения «АНА ЖЕР»

29. Ю В.К. – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ Института химических наук им. А.Б.Бектурова

30. Gabriyelyan O.A. – д.ф.н., профессор, декан философского факультета Таврической Академии Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Симферополь, Российская Федерация

31. Irmukhametova G.S. – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского Национального университета им. аль-Фараби

32. Mun G.A. – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби

33. Nurpeissova Zh.A. – PhD, доцент кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби

34. Sedlakova Z.Z. – PhD, заместитель директора по прикладной научной работе института макромолекулярной химии Академии наук Чешской Республики, Прага, Чешская Республика

35. Shaltykova D.B. – к.х.н., преподаватель кафедры автоматической электросвязи Алматинского университета энергетики и связи

36. Suleimenov I.E. – д.х.н., к.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией наноэлектроники Алматинского университета энергетики и связи

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОР

БЕКТУРОВ Е.А.

Макромолекулярные наноразмерные объекты ……. 4

ХИМИЯ

АККУЛОВА З.Г., АМИРХАНОВА А.К., ЖАКИНА А.Х., ВАСИЛЕЦ Е.П., АРНТ О.В., КУДАЙБЕРГЕН Г.К.

Физико-химические свойства гуминовых нефтесорбентов ……... 19

БЕГИМОВА Г.У., Ю В.К., ПРАЛИЕВ К.Д., ЖАРҚЫНБЕК Т.Е.

Некоторые аспекты механизма реакции Кабачника-Филдса ……...…. 28

УСМАНОВ С., ТОЙПАСОВА У. М., ОМАРОВА Г. Т., УСМАНОВ Х. С., РАМАЗАНОВА Э.Н., ТОЛКЫН Б., УСМАНОВ А. С.

Синтез и исследование нового двойного соединения на основе монометилолмочевины и фитосоединения цинка …… 35

МАТЕМАТИКА

АЛИМЖАНОВА Ж.М., КИМ Н.Х.

К вопросу одномерного случая математической модели процесса развития геологического плюма ……. 41

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

БАЙМУХАМБЕТОВ А.А

Внедрение замкнутых систем промышленного водоснабжения в целях нормирования водопотребления и водоотведения в промышленности черной металлургии .....……. 46

КАРАБОТАЕВ Д.Т., МЫРЗАХМЕТОВ М., МОЛДАБАЕВА Г.Н.

О разработке укрупненных норм водопотребления и водоотведения в отраслях промышленности и коммунальном хозяйстве Казахстана …… 51

КУРМАНКОЖАЕВА А.А., КИМ Н.Х.

Некоторые приложения генетических алгоритмов ……... 57

КУРМАНКОЖАЕВА А.А., МАСАНОВА А.Ж., КИМ Н.Х.

Задача устойчивости круговой горизонтальной выработки в упругом анизотропном массиве…… 66

ЛЕЩИНСКАЯ Э.М.

Использование возможностей пакета STATISTICA при прогнозировании голосового трафика ……. 71

ЛИ С.В., НИМ В.М.

Определение силы резания при нарезании щелей в дорожных покрытиях ……... 76

СУЛЕЙМЕНОВ И.Э., МУН Г.А., ШАЛТЫКОВА Д.Б., КАБДУШЕВ Ш.Б., МЫКТЫБАЕВА Ж.К., УМЫТПЕКОВА А.Б., ИГЛИКОВ И.В., ПАНЧЕНКО С.В., БАКИРОВ А.С.

Комплексные системы отображения информации как дополнительное средство решения экологических проблем мегаполиса ……. 82

ОБЩЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

SULEIMENOV I.E., MUN G.A., GABRIYELYAN O.A., SEDLAKOVA Z.Z., SHALTYKOVA D.B., IRMUKHAMETOVA G.S., NURPEISSOVA ZH.A.

Some of the comments to the question about the nature of post-industrial education ……..... 91

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ …….. 100

CONTENTS

REVIEW

BEKTUROV E.A.

Complexes and associates of polymer nanoparticles …….. 4

CHEMISTRY

AKKULOVA Z.G., AMIRKHANOVA A.K., ZHAKINA A.KH., VASSILETS E.P., ARNT O.V., KUDAIBERGEN G.K.

Physical and chemical properties of humic oil-sorbents ……... 19

BEGIMOVA G.U., YU V.K., PRALIYEV K.D., ZHARKYNBEK T.Y.

Several aspects of the Kabachnik-Fields reaction mechanism ……... 28

USMANOV S., TOIPASSOVA U. M., OMAROVA G. T., USMANOV H. S., RAMAZANOVA E. N., TOLKN B., USMANOV A. S.

Synthesis and investigation of new double compound in the terms of monomethylolurea and zinc phytocompound ……..... 35

MATHEMATICS

ALIMZHANOVA ZH., KIM N.H.

To a matter of one-dimensional case of a mathematical model of the process of geological plum development ……. 41

TECHNICAL SCIENCES

BAIMUKHAMBETOV A.A.

Introduction of close system of industrial water-supply for setting of norms of water consumption and wastewater in industry of ferrous metallurgy ……. 46

KARABOTAYEV D., MYRZAHMETOV M., MOLDABAYEVA G.N.

On the development of standards enlargement water consumption and wastewater in industries and utilities Kazakhstan …… 51

KURMANKOZHAEVA A. A, KIM N.H.

Some applications of genetic algoritms ……. 57

KURMANKOZHAEVA A.A., MASANOVA A.J., KIM N.H.

The problem stability of circle horisontal tunnel mine in the elastic anisotropic massif …… 66

LECHSHINSKAYA E.M.

Opportunities packet STATISTICA at forecasting voice traffic ……..... 71

LEE S.V., NIM V.M.

Determination cutting force when cutting slots in the pavement ……. 76

SULEIMENOV I.E., MUN G.A., SHALTYKOVA D.B., KABDUSHEV SH.B., MYKTYBAEVA ZH.K., UMYTPEKOVA A.B., IGLIKOV I.V., PANCHENKO S.V., BAKIROV A.S.

Integrated systems of information display as an additional mean of solution environmental problems of megapolis …….. 82

SOCIAL SCIENCES

SULEIMENOVI.E., MUN G.A.,GABRIYELYAN O.A.,SEDLAKOVA Z.Z., SHALTYKOVA D.B., IRMUKHAMETOVA G.S., NURPEISSOVA ZH.A.

Some of the comments to the question about the nature of post-industrial education ……. 91

THE INFORMATION ABOUT AUTHORS……... 100

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

1. Журнал «Известия НТО «Кахак» публикует написанные на русском, казахском, английском и корейском языках оригинальные статьи, обзоры. Журнал дает информацию, связанную с деятельностью общества.

2. В оригинальных статьях могут рассматриваться результаты как теоретических, так и прикладных НИР.

3. Авторы, желающие опубликовать обзорную статью, должны предварительно согласовать ее тематику, представив аннотацию на 1–2 стр. В обзорах следует освещать темы, представляющие достаточно общий интерес по выбранной тематике или отражающие какой–либо важный аспект применения в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.д. Допускается обобщение результатов многолетних исследований научных коллективов.

4. Объем статьи не должен превышать 10 страниц формата А4. Статья должна начинаться с введения. В нем должны быть даны: содержательная постановка рассматриваемого в статье вопроса, краткие сведения по его истории, отличие предлагаемой задачи от уже известных, или преимущество излагаемого метода по сравнению с существующим. Основная часть статьи должна содержать формулировку задачи и предлагаемый метод ее решения, заключительная часть – краткое обсуждение полученных результатов и, если возможно, пример, иллюстрирующий их эффективность и способы применения.

5. Все статьи проходят именное рецензирование.

6. Авторы могут представить электронную версию своей статьи по адресу: **izv.ntokaxak@mail.ru**

Требования к оформлению рукописей

Статьи представляются в электронном виде в текстовом редакторе Word 97, формулы набираются с помощью редактора MS Equation 3.0 (2.0) или Chem Draw.

Шрифт Times New Roman 12 pt. Межстрочный интервал одинарный. Поля: верхнее – 2,0 см, нижнее – 2,0 см, левое – 2,0 см, правое – 2,0 см. Абзац – красная строка – 0,5 см.

Текст статьи должен начинаться с указания:

с левой стороны – **индексов МРНТИ** и **УДК**, *ниже* приводятся:

- название статьи (прописные буквы, форматирование по центру),
- фамилии и инициалы авторов (прописные/светлые, форматирование по центру),
- название организации и ее местонахождение,
- e–mail авторов
- резюме (краткое изложение содержания статьи, дающее представление о теме и структуре текста, а также основных результатах, **7–10 предложений**),
- ключевые слова, обеспечивающие полное раскрытие содержания статьи (**7–10 слов**),
- текст статьи,
- список литературы,
- Ф.И.О. авторов, название статьи, резюме, ключевые слова на трех языках (на казахском, английском и русском).

Рисунки должны быть представлены в отдельном файле.

Статья представляется в ***doc*** или ***docx*** формате, а также идентичная копия в ***pdf*** формате, на электронный адрес журнала, в отдельных файлах дублируются рисунки, таблицы, графики, схемы, а также приводятся сведения об авторах (имя, отчество, ученая степень, ученое звание, служебный адрес, место работы, должность и телефоны для связи).

Ссылки на литературные источники в тексте приводятся в квадратных скобках. Библиографический список оформляется в соответствии с требованиями ГОСТ 7.1–2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание: общие требования и правила составления».

Компьютерный набор и макетирование Ли У.П.

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Курмангазы, 40 (Дом Дружбы), офис 34
Тел. 8(727)–2726774

Подписано в печать 16.03.2017 г.
Печать трафаретная. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная № 1.
Тираж 500 экз.

Отпечатано в «Print Express. Издательство и полиграфия»
Алматы, ул. Курмангазы/Мауленова 110/81
Тел. 8(727)–2726011, 8(727)–2726050