

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ХПІ"

Серія: "Нові рішення в сучасних технологіях"

№44(950).2012

Збірник наукових праць

Видання засновано в 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2012

Вісник Національного технічного університету "ХПІ"

Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х.: НТУ „ХПІ» – 2012р. - № 44(950) - 164 с.

Державне видання

**Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України
КВ №5256 від 2 липня 2001 року (перерегістрація)**

Збірник виходить українською та російською мовами.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ» внесено до «Переліку наукових Фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», затверджено постановою президії ВАК України від 26 травня 2010 р. №1 – 05/4. (Бюлєтень ВАК України №6, 2010 р., стор. 3, №20).

Координаційна рада:

Л. Л. Товажнянський, д-р техн. наук, проф. **(голова);**

К. О. Горбунов, канд. техн. наук, доц. **(секретар);**

А. П. Марченко, д-р техн. наук, проф.; Є. І. Сокол, член-кор. НАН України, д-р техн. наук, проф.; С. Є. Александров, д-р техн. наук, проф.; А. В. Бойко, д-р техн. наук, проф.;
Ф. Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; М. Д. Годлевський, д-р техн. наук, проф.; А. І. Грабчанко, д-р техн. наук, проф.; В. Г. Данько, д-р техн. наук, проф.; В. Д. Дмитрієнко, д-р техн. наук, проф.;
І. Ф. Домнін, д-р техн. наук, проф.; В. В. Єпіфанов, канд. техн. наук проф.; Ю. І. Зайцев, канд. техн. наук, проф.; П.О. Качанов, д-р техн. наук, проф.; В.Б. Клепіков, д-р техн. наук, проф.;
С. І. Кондрашов, д-р техн. наук, проф.; В. М. Кошельник, д-р техн. наук, проф.; В. І. Кравченко, д-р техн. наук, проф.; Г. В. Лісачук, д-р техн. наук, проф.; В. С. Лупіков, д-р техн. наук, проф.;
О. К. Морачковський, д-р техн. наук, проф.; В. І. Ніколаєнко, канд. іст. наук, проф.; П. Г. Перерва, д-р екон. наук, проф.; В. А. Пуляев, д-р техн. наук, проф.; М. І. Рищенко, д-р техн. наук, проф.;
В. Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.; Г. М. Сучков, д-р техн. наук, проф.

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор: Є. І. Сокол, член-кор. НАН України, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний секретар: А. В. Івахненко, ст.викладач, Т. Л. Коворотний, асист.

Члени редколегії: Л. Л. Брагіна, д-р техн. наук, проф.; В. Г. Данько, д-р техн. наук, проф.;
В. Т. Долбня, д-р техн. наук, проф.; В. Я. Заруба, д-р техн. наук, проф.; В. Б. Клепіков, д-р техн. наук, проф.;
Б. В. Кліменко, д-р техн. наук, проф.; О. С. Куценко, д-р техн. наук, проф.;
Г. І. Львов, д-р техн. наук, проф.; Н. Н. Олександров, д-р техн. наук, проф.; П. Г. Перерва, д-р
екон. наук, проф.; М. І. Погорелов, канд. екон. наук, проф.; Л. Г. Раскін, д-р техн. наук, проф.; Р.
Д. Ситнік, д-р техн. наук, проф.; В. Я. Терзіян, д-р техн. наук, проф.; В. І. Тошинський, д-р техн.
наук, проф.; В. І. Шустіков, д-р техн. наук, проф.

З номеру 42'2012. Вісник НТУ «ХПІ» має власну подвійну нумерацію №42 (948) 2012.

Рекомендовано до друку вченою радою НТУ „ХПІ”

Протокол №:7 від «06» липня 2012 р.

О. А. ЛЯШЕНКО, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск;
Н. Ю. НАУМЕНКО, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск;
Л. В. НОВИКОВА, ассист., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ АСПЕКТОВ ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ СТЕРЖНЕВЫХ КОНСТРУКЦИЙ С УЧЁТОМ ОБЩЕЙ И ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ. ЧАСТЬ 2. ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ

Предлагается анализ проблемных аспектов задачи, обусловленных влиянием напряжений на скорость коррозии. Показано, что использовавшиеся ранее численные методы решения систем дифференциальных уравнений применительно к данным задачам ненадёжны, неэффективны и неустойчивы относительно входных данных. Из.: 5. Библиогр.: 5 назв.

Ключевые слова: оптимизация, стержневая конструкция, коррозионный процесс

Введение

Практически во всех известных научных исследованиях долговечность стержневых конструкций определялась моментом выхода из строя какого-либо её элемента. В реальных условиях эксплуатации конструкции могут разрушаться вследствие коррозии в местах соединения их элементов. При этом характер протекания коррозии обусловлен, прежде всего, наличием концентраторов напряжений в виде отверстий и, возможно, сварных швов. Эти факторы приводят к тому, что поле напряжений в местах соединений может быть существенно неоднородным и гипотеза о том, что коррозионный процесс протекает, так же как и для стержня в целом, очевидно, неприемлем. В связи с этим представляется актуальной проблема разработки эффективных моделей и алгоритмов оптимизации корродирующих стержневых конструкций, которые позволили бы определять их оптимальные параметры с учётом локальной коррозии в местах соединения стержней.

Постановка проблемы

В первой части статьи [1] предложена обобщённая постановка и математическая формулировка задачи оптимального проектирования корродирующих стержневых конструкций в виде задачи нелинейного математического программирования (НЛП), которая принципиально отличается от существующих тем, что вычисление функций ограничений предполагает учёт локальной коррозии в местах соединения стержней. Там же выделены основные особенности, характеризующие задачи оптимизации конструкций такого класса, и проведен анализ проблемных аспектов задачи, вызванных, в первую очередь, появлением второй расчётной схемы, обусловленной условиями закрепления. В данной статье предлагается анализ проблемных аспектов задачи, вызванных

влиянием напряжений на скорость коррозии.

Анализ проблемных аспектов задачи, обусловленных влиянием напряжений на скорость коррозии

Необходимость учёта механических напряжений, которые изменяются со временем, независимо от той или иной расчётной схемы объекта, при моделировании процесса коррозии приводит к появлению обратной связи в моделях расчёта долговечности и оптимального проектирования корродирующих конструкций.

На рис. 1 изображена схема расчёта напряжённо-деформированного состояния (НДС) и долговечности корродирующего элемента. Предполагается, что для моделирования коррозионного процесса в нём достаточно одной расчётной схемы.

Здесь \bar{x} , \bar{z} – векторы геометрических характеристик и напряжений; $\{A\}$ – блок расчёта НДС; $\{B\}$ – блок решения систем дифференциальных уравнений (СДУ), описывающих процесс накопления геометрических повреждений.

Процедура вычисления долговечности корродирующего элемента или определение его НДС в какой-либо момент времени предполагает совместное использовании какого-либо численного метода расчёта НДС (блок $\{A\}$) и численного же метода решения задачи Коши для СДУ, описывающих процесс накопления повреждений (блок $\{B\}$).

Расчёт НДС нагруженных корродирующих конструкций многими авторами сводится к использованию метода конечных элементов (МКЭ) [2]. Наряду с очевидными преимуществами, использование МКЭ при расчёте НДС и долговечности конструкций с учётом происходящих в них коррозионных процессов предполагает разрешение целого ряда проблем.

Для решения СДУ используются, как правило, одношаговые методы типа Рунге-Кутта. Процесс деформирования конструкций моделируется путём численного решения задачи Коши для данной системы. При этом возникает погрешность v решения СДУ (рис. 1). СДУ в общем случае имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = \Psi[\bar{\rho}, \sigma(C)], \quad C|_{t=0} = C_0, \quad (1)$$

где $\bar{\rho}$ – вектор параметров среды, $\bar{\rho} = (\nu_0, k)$; $C = [C]_{n \times N}$, $\Psi = [\Psi]_{n \times N}$ – матрицы изменяющихся параметров конструкции и известных функций размерности $n \times N$; σ – напряжение; t – время; n – число изменяющихся параметров конечных элементов (КЭ); N – количество элементов.

Любой параметр КЭ в произвольный момент времени при использовании, например, метода Эйлера определяется по формуле:

$$C_{ij}^s = C_{ij}^{s-1} + \Delta t^s \Psi_{ij}[\bar{\rho}, \sigma_i(C^{s-1})]; \quad i = \overline{1, N}; j = \overline{1, n}, \quad (2)$$

где s – номер шага по времени. Таким образом, значение матрицы C на данном шаге определяется по её значению на предыдущем.

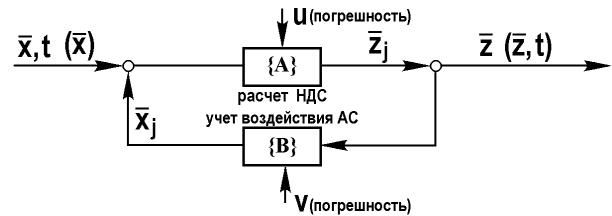


Рис. 1. Схема решения задачи расчёта НДС и долговечности

Расчёт НДС и долговечности нагруженных конструкций, которые подвержены влиянию агрессивных сред, является связанной задачей, в которой совместно решаются задачи блоков {A} и {B}. А, значит, в каждом узле временной сетки на каждом шаге решается задача с помощью МКЭ. Это объективно обуславливает невысокую эффективность алгоритма.

Многошаговые методы имеют более высокую скорость расчёта, чем одношаговые. Но они обладают рядом недостатков, подробно описанных в работе [3], существенных для решения задачи.

Рассмотрим основные требования к алгоритму решения поставленной задачи, без удовлетворения которых её решение не представляется целесообразным.

Надёжность алгоритма. Основной причиной нарушения требования надёжности алгоритма является наличие точки разрыва второго рода функции напряжений. В окрестности этой точки решение становится неустойчивым (малому приращению аргумента Δt соответствует большое приращение функции $\Delta\sigma$). При использовании методов типа Рунге-Кутта, возможно возникновение аварийного завершения работы программы вследствие системных ошибок (деление на ноль, изменение знака геометрических размеров, переполнение, извлечение корня из отрицательного числа).

Пусть изменение некоторого обобщённого геометрического параметра стержня, однозначно определяющего его площадь, h согласно (2) описывается зависимостью: $h^s = h^{s-1} - \Delta t^s v_0 (1 + k\sigma(h^{s-1}))$, то есть функцией $h^s = func(h^{s-1}, \Delta t^s, v_0, k, \sigma(h^{s-1}))$ пяти аргументов. Здесь $\sigma(h^{s-1}) = \frac{Q}{A(h^{s-1})}$ – значение

напряжения на предыдущем шаге, где Q – осевое усилие в стержне. В процессе решения задачи сочетание значений аргументов функции может оказаться таковым, что значение геометрического размера стержня станет меньше некоторой положительно заданной малой величины λ : $h^s < \lambda$. Тогда: $\lim_{h^s \rightarrow 0} \sigma(h^s) = \infty$, а, значит, вследствие превышения максимальной теоретической емкости ячейки, работа программы завершается аварийно.

Также может возникнуть ситуация, когда значение геометрического параметра стержня станет не просто меньшим некоторой заданной малой величины, а будет иметь отрицательное значение ($h^s < 0$), если существующий алгоритм не предусматривает ограничение по изменению величины геометрических характеристик корродирующих элементов конструкций.

В качестве иллюстрации приведём результаты решения некоторых модельных задач для сжатого стержня кольцевого поперечного сечения с использованием известных алгоритмов. Стержень с площадью поперечного сечения $A_0 = 8,64 \text{ см}^2$ (внешний диаметр $D = 6,0 \text{ см}$) и коэффициентом слитности (отношение величины начального периметра к начальной площади сечения) $\eta = P_0/A_0 = 2,18 \text{ см}^{-1}$ сжимается продольной силой $Q = 50 \text{ кН}$. Изменение внешнего диаметра сечения стержня во времени показано на рис. 2. Результаты решения приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Решение задачи долговечности

<i>t, лет</i>	$\delta, \text{см}$	$\sigma, \text{МПа}$
0,0	0,000	57,9
0,5	0,059	66,3
1,0	0,119	77,7
1,5	0,182	93,9
2,0	0,246	119,5
2,5	0,316	166,7
3,0	0,394	294,5
3,5	0,506	-4997,5
4,0	0,188	96,0
4,5	0,253	123,0
5,0	0,323	174,0
5,5	0,403	322,5

Погрешность численного решения в сравнении с аналитическим [4] составила при этом 79%. Это связано с тем, что в некоторый момент времени ($t = 3,5$ года), значение величины внешнего диаметра стало меньше внутреннего. Соответственно значение толщины стенки профиля кольцевого сечения принимает отрицательное значение, то есть точка разрыва второго рода оказывается внутренней точкой временного интервала, что не было учтено данным алгоритмом. При этом условие исчерпания несущей способности по критерию прочности $\sigma^s < [\sigma]$ выполняется на всех итерациях. Избежать такой ситуации можно предусмотрев в алгоритме расчёта долговечности логический блок, позволяющий учесть смену знака геометрического размера, либо изменив длину шага интегрирования СДУ. В последнем случае требуется наличие дополнительной процедуры, позволяющей осуществлять выбор такого шага, при котором данная ситуация была бы невозможной, что представляет собой самостоятельную задачу.

Обеспечение надёжности

численного алгоритма, таким образом, возможно за счёт введения дополнительных логических блоков (контроль знака геометрических размеров, ввода значений исходных данных и так далее), которые, тем не менее, не гарантируют невозможность аварийного завершения работы программы вследствие системных ошибок.

Достоверность решения. Под достоверностью решения в дальнейшем подразумевается получение результата с погрешностью, не превышающей некоторой ограниченной величины. Рассмотрим те ситуации, когда численные алгоритмы позволяют получить некоторый результат, который не может рассматриваться даже как приближённое решение задачи.

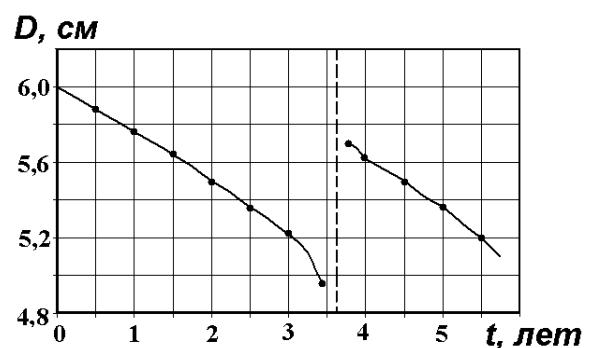


Рис. 2. Изменение значений внешнего диаметра сжатого стержня во времени

Долговечность конструкции определяется моментом времени, когда напряжения в каком-либо элементе достигнут своих предельных значений. Элемент, в котором в данный момент времени запас несущей способности имеет наименьшее значение, в дальнейшем будем называть ведущим элементом. В ходе решения задачи может возникнуть ситуация, когда в какой-то момент времени произойдет смена ведущего элемента. При использовании методов типа Рунге-Кутта предусмотреть такую ситуацию без усложнения алгоритма весьма затруднительно. Предположительно, любой элемент в произвольный момент времени может стать ведущим, следовательно, на каждом шаге решения задачи необходимо отслеживать изменение напряжений в каждом из них и сохранять эту информацию, что привело бы к существенному увеличению размерностей рабочих массивов.

В качестве иллюстрации того, что методы типа Рунге-Кутта не всегда позволяют получить достоверный результат решения задачи долговечности, рассмотрим ферму, расчётная схема и нагрузка которой представлены на рис. 3. Элементы фермы имеют кольцевое поперечное сечение. Параметры конструкции: $L = 125 \text{ см}$; $Q = 50 \text{ кН}$. Материал конструкции: сталь ВСт3псб-1. Параметры коррозионного износа: $v_0 = 0,075 \text{ см/год}$; $k = 0,005 \text{ МПа}^{-1}$.

На рис. 4 показаны кривые изменения напряжений во времени для стержневых КЭ (1) и (2). В начальный момент времени максимальное значение напряжения было в КЭ (2). Однако, начиная с некоторого момента времени, его превысило значение напряжения в КЭ (1).

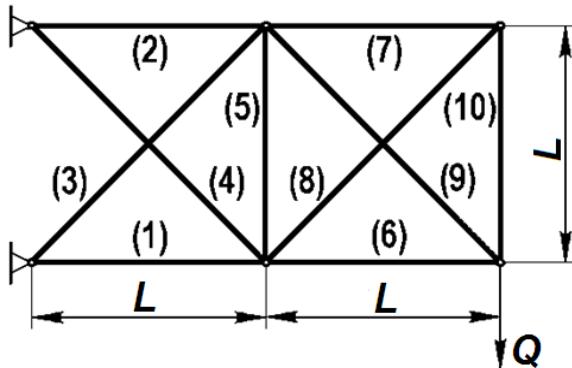


Рис. 3. Десятиэлементная консольная ферма

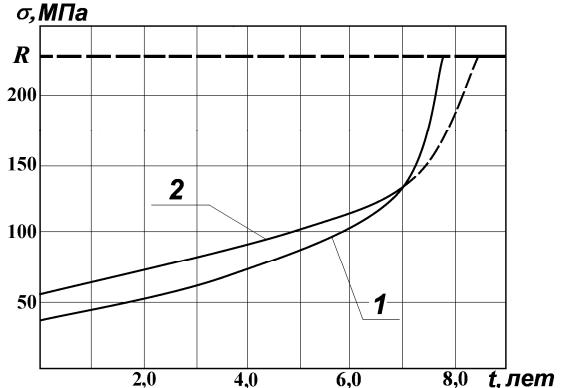


Рис. 4. Рост напряжений в КЭ

В условиях данной модельной задачи, когда алгоритм не предусматривает возможную смену ведущего элемента, значение долговечности конструкции, соответствующее долговечности КЭ (2), составило 8,507 лет. Долговечность конструкции, определённая с учётом возможной смены ведущего элемента, составляет 7,816 лет. Погрешность решения при этом составила около 8,12%. Для учёта смены ведущего элемента необходимо сохранять информацию о величине текущих и критических напряжений во всех элементах конструкции. Такое, на первый взгляд, несущественное усложнение алгоритма может оказаться весьма неудобным при расчёте конструкций (не только стержневых), в которых количество элементов исчисляется десятками, а часто и сотнями.

Из решения описанной выше задачи, которое получено после адаптации

алгоритма, следует, что в процессе эксплуатации происходит смена ведущего элемента. Результаты решения представлены в табл. 2. Решение 1 получено при игнорировании смены ведущего элемента, решение 2 – с учётом его смены.

Таблица 2 - Значения долговечности и вид активного ограничения

Метод решения		Активное ограничение	
		$R=240 \text{ MPa}$	
Численное решение		$[f] = 1/400 L$	
$\Delta t = 0,1 \text{ года}$	$n = 85 \quad (n = 73)$	1. $t^* = 8,507 \text{ лет} (9,33\%)$ 2. $t^* = 7,816 \text{ лет} (0,45\%)$	
Эталонное решение		$t^* = 7,781 \text{ лет}$	
$\Delta t = 0,005 \text{ лет}$	$n = 1557 \quad (n = 1460)$	$t^* = 7,311 \text{ лет}$	

Следует отметить, что при активном ограничении по жёсткости расхождение результатов находится в рамках приемлемой погрешности. Это обусловлено тем, что предельное состояние в данном случае определяется не напряжением, а перемещением, и смена ведущего элемента не оказывает влияния на результат решения задачи.

Таким образом, игнорирование смены ведущего элемента, очевидно, может привести к серьезному искажению полученных результатов. Гарантировать достоверность решения задачи долговечности при использовании методов типа Рунге-Кутта без усложнения логики алгоритма или увеличения размерностей рабочих массивов невозможно.

Устойчивость алгоритма относительно входных данных. При решении оптимизационной задачи заранее неизвестны конкретные значения варьируемых параметров (ВП), которые будут реализованы на данном шаге поиска оптимального проекта. Как правило, величина шага интегрирования СДУ является параметром, который не изменяется во время работы программы. Следовательно, число итераций при постоянном значении заданной долговечности также постоянно. В этом случае погрешность численного решения будет существенно зависеть от конкретных значений ВП на данном шаге задачи НЛП. Таким образом, алгоритм, основанный на использовании методов типа Рунге-Кутта, при всех вышеперечисленных недостатках может оказаться неустойчивым относительно входных данных.

Для численной иллюстрации нарушения устойчивости известных алгоритмов относительно входных данных, предлагается решение задачи долговечности стержня растянутого силой Q . На рис. 5 приведены кривые роста напряжений для стержней с различными площадями поперечных сечений и осевой нагрузкой. Рассматривались размеры поперечного сечения и величина расчётной нагрузки, для которых долговечность стержня, определённая по аналитической формуле, была равна $t^* = 8,00$ годам. Затем задача решалась численно. Оценивались значения напряжений в момент времени t^* . При использовании методов типа Рунге-Кутта для вычисления долговечности при величине шага по времени $\Delta t = 0,25$ года погрешность численного решения составила 0,34% при $R/\sigma_0 = 2$ (кривая 1), 2,44% при $R/\sigma_0 = 6$ (кривая 2) и 25,06%

при $R/\sigma_0=16$ (кривая 3). При этом для $A_0=52,89 \text{ см}^2$; $\eta=0,49 \text{ см}^{-1}$ (кривая 1) значения напряжений оказались равными $\sigma=239,18 \text{ МПа}$; для $A_0=9,36 \text{ см}^2$; $\eta=1,16 \text{ см}^{-1}$ (кривая 2) – $\sigma=234,14 \text{ МПа}$; для $A_0=4,83 \text{ см}^2$; $\eta=1,61 \text{ см}^{-1}$ (кривая 3) – $\sigma=179,85 \text{ МПа}$. Такое расхождение численных решений связано, очевидно, с использованием равномерной временной сетки.

Таким образом, традиционные алгоритмы, основанные на одношаговых методах, могут оказаться неустойчивыми относительно входных данных. Этой ситуации можно избежать при увеличении числа итераций (уменьшении шага интегрирования Δt) или использования неравномерного шага Δt .

Эффективность. Если при решении задачи расчёта НДС поведение конструкции в агрессивной среде исследуется путём численного решения задачи Коши для СДУ (3) с помощью одношаговых методов, а для обеспечения приемлемой точности решения задачи долговечности, шаг по времени Δt приходится принимать достаточно малым, причём в каждом узле временной сетки решается задача с помощью МКЭ, то общее число обращений к процедуре МКЭ может достигать нескольких десятков, а в некоторых случаях и сотен. В этом случае возможно накопление погрешности вычислений при решении систем линейных алгебраических уравнений итерационными методами [5]. Для того, чтобы получить для всех случаев, рассматриваемых в предыдущем примере, результат с погрешностью не более 0,35%, необходимо выполнить не менее 200 итераций методом Эйлера. Следовательно, возникает проблема уменьшения числа итераций при численном решении задачи Коши и одновременно снижения размерности задачи МКЭ.

Задача долговечности (блоки {A} и {B}) решается на каждом шаге поиска оптимального проекта при проверке функций ограничений. Число же шагов итерационного процесса при решении задачи НЛП исчисляется десятками тысяч. Проблема повышения эффективности вычислительных алгоритмов может оказаться не менее значимой, чем вышеперечисленные проблемы.

Совершенно очевидно, что вычислительные алгоритмы, основанные на непосредственном использовании методов типа Рунге-Кутта в той их реализации, которая использовалась до настоящего времени, зачастую, ненадёжны, неэффективны, неустойчивы относительно входных данных, а в ряде случаев не гарантируют получение приемлемого результата.

Основные результаты и выводы

На основании проведенного анализа проблем, вызванных влиянием напряжений на скорость коррозионного процесса, можно сделать следующий вывод. Непосредственное использование существующих численных методов решения СДУ применительно к поставленной задаче не только не является

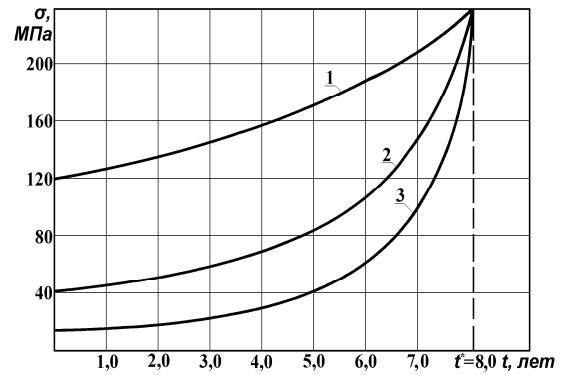


Рис. 5. Зависимость напряжений от времени

эффективным, но, в ряде случаев не позволяет получить её решение даже для стержневой конструкции. При наличии расчётной схемы плосконапряжённой пластины указанные недостатки метода будут, очевидно, проявляться ещё сильнее.

Для успешного решения поставленной задачи необходимо наличие такого алгоритма решения СДУ, который обладал бы не только более высокой эффективностью по сравнению с известными, но и обеспечивал надёжное решение при наличии точки разрыва второго рода функции напряжений.

Список литературы: 1. Ляшенко, О. А. Анализ основных аспектов задачи оптимизации стержневых конструкций с учётом общей и локальной коррозии. Часть 1. Постановка задачи и проблемы, вызванные наличием двух расчётных схем [Текст] / О. А. Ляшенко, Н. Ю. Науменко, Л. В. Новикова // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ» – 2012. – №34. – С. 17-26. 2. Метод конечных элементов: [Учеб.пособие для втузов] / [Варвак П.М., Бузун И. М., Городецкий А. С. и др.]; под ред. Варвака П. М. – Киев: Вища Школа, 1981. – 176 с. 3. Мак-Кракен, Д. Численные методы и программирование на ФОРТРАН [Текст] / Д. Мак-Кракен, У. Дорн; пер с англ. Б. Н. Казака, под ред. и с дополнением Б. М. Наймарка. – М.: Мир, 1977. – 580 с. 4. Зеленцов, Д. Г. Расчёт конструкций с изменяющейся геометрией в агрессивных средах. Стержневые системы [Текст] / Д. Г. Зеленцов. – Днепропетровск: УГХТУ, 2002. – 168 с. 5. Колесник, І. А. Про похибку кінцево-елементних процедур в задачах довговічності багатоелементних конструкцій, які підлягають корозійному зносу. [Текст] / Колесник І. А., Зеленцов Д. Г., Храпач Ю. О. // Опір матеріалів і теорія споруд. – 2002. – № 70. – С. 176–181.

УДК 624.04:539.4:519.853

Аналіз основних аспектів задачі оптимізації стержневих конструкцій з урахуванням загальної та локальної корозії. Частина 2. Вплив напруги на швидкість корозії / Ляшенко О. А., Науменко Н. Ю., Новикова Л. В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - № 44(950). С. 3-10

Пропонується аналіз проблемних аспектів задачі, обумовлених впливом напружень на швидкість корозії. Показано, що чисельні методи розв'язання систем диференціальних рівнянь, що використовувалися раніше, стосовно цих задач ненадійні, неефективні і нестійкі відносно вихідних даних. Із.: 5. Бібліогр.: 5 назв.

Ключові слова: оптимізація, стержнева конструкція, корозійний процес

UDK 624.04:539.4:519.853

The analysis of the main aspects concerning rod-shaped construction optimization problem condering general and local corrosion. Part 2. Problems arising from the influence of stress on the velocity of corrosion / Liashenko O. A. , Naumenko N. J., Novikova L.V. / Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - № 44(950). P. 3-10

The analysis of problematic aspects of the task, caused by the influence of stress on the velocity of corrosion, has been proposed. It has been shown that numerical methods, that have been used for solving systems of differential equations, in the context of considered task are unreliable, inefficient and unstable against the input data. Im.: 5: Bibliogr.: 5

Keywords: optimization, rod-shaped construction, corrosion process

Надійшла до редакції 30.06.2012

Б. Щ. МАМЕДОВ, канд. техн. наук, доц., ЗНТУ, Запорожье

ГЛАВА 7. ОСНОВЫ ЕДИНОЙ ТЕОРИИ ДВИЖИТЕЛЕЙ НА НЕПРЕРЫВНЫХ ПОТОКАХ. ВЫВОД ФОРМУЛЫ ТЯГИ, ПОЛЕТНОГО (ТАГОВОГО) КПД, ТЕОРЕМЫ О ПОДЪЕМНОЙ СИЛЕ ПРОДУВАЕМОГО ПРОФИЛЯ КРЫЛА ПТИЦЫ, КАК ДВИЖИТЕЛЯ

Рассматриваются недостатки современной теории воздушно-реактивных двигателей, связанные с ошибочными фундаментальными формулами тяги, полетного (тягового) КПД академика Б.С. Стечкина и теоремы о подъемной силе продуваемого профиля профессора Н.Е. Жуковского. Из.: 1. Библиогр.: 6 назв.

Ключевые слова: кинематический анализ, тяга продуваемого профиля, подъемная сила.

Введение. Постановка проблемы

С позиции уже разработанной единой теории движителей на непрерывных потоках, [1], с. 15-20, [2], с. 146-153, кризис современной классической теории аэродинамики, [3], с. 5-7, основывается не только на ошибочном понимании и, как следствие, на ошибочном применении уравнения Эйлера в теории и расчете воздушно-реактивных двигателей, этот кризис основывается еще и на том, что в основу современной теории воздушно-реактивных двигателей заложены глубоко ошибочные фундаментальные формулы тяги, полетного (тягового) КПД, выведенные академиком Б.С. Стечкиным в 1929г., и такая же глубоко ошибочная теорема о подъемной силе продуваемого профиля, выведенная профессором Н.Е. Жуковским в 1912г., которые нарушают все, без исключения, законы механики истечения жидкостей и газов, и на этом основании не могут являться фундаментальными, [1], с. 15-20, [2], с. 146-153.

Поэтому перед единой теорией движителей на непрерывных потоках стояла проблема показать и доказать, что любой тип движителя на непрерывных потоках, к которым относятся продуваемый профиль крыла птицы, крыла самолета, планера, воздушно-реактивные двигатели и др., имеют абсолютно одинаковые зоны контрольного контура $H-H_1$, регламентирующие вывод абсолютно одинаковых формул тяги, полетного (тягового) КПД и теоремы о подъемной силе продуваемого профиля.

Критика теоремы о подъемной силе продуваемого профиля, выведенной профессором Н.Е. Жуковским в 1912г., постановка цели.

Взгляд Н.Е. Жуковского на процесс генерирования подъемной силы крыла птицы (1912г.) ничем не отличается от аналогичного Леонардо да Винчи (1506 г.). И тот и другой считали, что воздух под крылом птицы уплотняется и создает соответствующую опору, [3], с. 5. Отличительной особенностью мышления Н.Е. Жуковского по сравнению с Леонардо да Винчи является то, что Н.Е. Жуковский, введя такое понятие, как циркуляция, $\Gamma = \frac{dA}{dt}$, [4], с. 54, автоматически ввел понятие градиента статических давлений по корытцу продуваемого профиля. При

этом грубейшей ошибкой Н.Е. Жуковского, свидетельствующей о его ошибочном пространственном и физическом представлении процесса генерирования подъемной силы продуваемого профиля, явилось то, что он ввел абсолютно неправильное направления градиента статических давлений по корытцу продуваемого профиля.

По Н.Е. Жуковскому максимальное давление продуваемого газового потока по корытцу продуваемого профиля, согласно его теореме, [4], с.53, находится там, где циркуляция газового потока ($\Gamma = \tau \Delta W_u$) имеет максимальное значение, т.е. на выходной кромке по корытцу продуваемого профиля, и, соответственно, нулевое давление на входной кромке по корытцу продуваемого профиля, поскольку на входной кромке $\Gamma=0$, т.к. $\Delta W_u = 0$. Таким образом, градиент статических давлений по корытцу продуваемого профиля, согласно теореме о подъемной силе продуваемого профиля, выведенной профессором Н.Е. Жуковским в 1912 г., направлен против продуваемого газового потока, что находится в прямом противоречии с экспериментальными данными той же самой современной теории авиационных двигателей, которые гласят, что максимальное давление продуваемого газового потока по корытцу продуваемого профиля находится в зоне входной кромки продуваемого профиля, и это максимальное давление постепенно уменьшается по мере перемещения продуваемого газового потока к выходной кромке продуваемого профиля, регламентируя, таким образом, градиент статических давлений, направленный по потоку, [4], с. 68, рис.3.3.

Таким образом, работа Н.Е. Жуковского «Вихревая теория гребного винта», 1912 г., в которой он вывел свою теорему о подъемной силе продуваемого профиля, [4], с. 53, является ошибочной, поскольку выведенная теорема нарушает все законы механики истечения жидкостей и газов и не может служить фундаментальной ни для какой теории.

Теоретическая часть современной теории воздушно-реактивных двигателей, разработанная на основе ошибочных фундаментальных формул тяги, полетного (тягового) КПД, выведенных академиком Б.С.Стечкиным в 1929г., и на такой же ошибочной фундаментальной теореме о подъемной силе продуваемого профиля, выведенной профессором Н.Е. Жуковским в 1912г., задержала технический прогресс в области авиастроения более чем на 80 лет, в результате чего дипломированные выпускники авиационных ВУЗ^{ов}, будущие конструктора воздушно-реактивных двигателей, не имеют ни малейшего понятия ни о реальном процессе генерирования тяги ВРД, ни о реальном полетном (тяговом) КПД ВРД, ни о реальной теореме о подъемной силе продуваемого профиля, ни о кинематическом анализе, ни о кинематической зоне жесткого (упругого) удара, ни о реальном процессе неустойчивой работы или заглохания ВРД при взлете, полете и посадке, ни о зоне заторможенного потока, и т.д.

Все это говорит о том, что современные ВРД проектируются вслепую, поскольку их технико-экономические, экологические показатели очень далеки от аналогичных ВРД, спроектированных согласно единой теории движителей на непрерывных потоках, [5],[6].

Таким образом, кризис классической теории аэродинамики базируется на

полном отсутствии фундаментальных формул тяги, полетного (тягового) КПД и теоремы о подъемной силе продуваемого профиля, как движителя, поэтому единая теория движителей на непрерывных потоках ставит своей целью (заданием) на примере продуваемого профиля крыла птицы, как движителя, на основе кинематического анализа, правильного понимания и применения уравнения Эйлера вывести единые для всех типов движителей на непрерывных потоках формулы тяги, полетного (тягового) КПД и теорему о подъемной силе продуваемого профиля.

Вывод формулы тяги, полетного (тягового). КПД, теоремы о подъемной силе продуваемого профиля крыла птицы, как движителя.

Представленная методика вывода формулы тяги, полетного (тягового) КПД, теоремы о подъемной силе продуваемого профиля крыла птицы, как движителя, описывается впервые.

Выбор контрольного контура.

В качестве контрольного контура, как и для воздушно-реактивного двигателя, [1], с. 18, рис. 1, выбираем зону Н-Н₁, где Н- зона невозмущенного потока, начало ускоренного движения частиц газового потока; Н₁- зона невозмущенного потока, конец ускоренного движения частиц газового потока.

Вектор скорости продуваемого газового потока всегда совпадает с вектором относительной скорости W₁, рис. 1а. Продуваемый газовый поток, перемещающийся со скоростью W₁, встречая на своем пути лобовую площадь F_л продуваемого профиля крыла птицы, генерирует зону заторможенного потока 1, которая является газодинамическим трактом, рис. 1а. Лобовая площадь F_л регламентирует расход продуваемого газового потока, прошедшего через движитель (продуваемый профиль крыла птицы), по направлению вектора скорости W₁. Поскольку кинематический анализ мы проводим только с учетом осевых скоростей, то приведенная к сечению Н-Н F_{н пр} будет равна

$$F_{\text{н пр}} = \frac{F_l}{\sin \beta_1} \quad (1)$$

где F_{н пр} – приведенная к сечению Н-Н площадь, регламентирующая расход газового потока по осевым скоростям; F_л – лобовая площадь крыла птицы по направлению W₁; β₁ – гидравлический угол.

Известно, что все движители на непрерывных потоках имеют одинаковые зоны, [1], с. 18, рис. 1, а так же рис. 1 данной статьи: Н-В – зона ускоряемого газового потока, в которой градиент статических давлений направлен по потоку; В-К – зона сжатия газового потока, в которой градиент статических давлений направлен против потока; К-С – зона ускоряемого газового потока, в которой градиент статических давлений направлен по потоку, или зона К-С – это реактивное сопло, в котором генерирует тяга продуваемого профиля крыла птицы, [2], с. 146-153; С-Н₁ – зона реактивной струи, в которой градиент статических давлений направлен по потоку, если P_c > P_h (недорасширенный газовый поток), в которой градиент статических давлений равен нулю, если P_c = P_h (нормально расширенный газовый поток), в которой градиент статических давлений направлен против потока, если P_c < P_h (перерасширенный газовый поток), где P_c – статическое давление газового потока в выходном сечении реактивного сопла зоны К-С, P_h – давление окружающей среды.

Необходимо отметить, что в зоне реактивной струи $C-H_1$, согласно закона Бойля-Мариотта, градиент первичных движущих сил от изменения статического давления газового потока всегда равен нулю, поскольку в зоне реактивной струи $P_i F_i = \text{const}$ при любых P_c , где P_i – статическое давление газового потока в i -том сечении реактивной струи, F_i – площадь i -го сечения газодинамического тракта в зоне $C-H_1$. Это означает, что газовый поток в зоне реактивной струи $C-H_1$ движется только под действием инерционных сил.

На рис. представлено: а – контрольный контур продуваемого профиля крыла птицы $H-H_1$; б – кинематический анализ характера изменения статических давлений, осевых скоростей продуваемого газового потока в пределах контрольного контура $H-H_1$; в – кинематический анализ характера изменения осевых ускорений (вторичных динамических – инерционных сил) продуваемого газового потока в пределах контрольного контура $H-H_1$.

Таким образом, при $V_n \geq 0$ по корытцу продуваемого профиля крыла птицы всегда генерируется зона заторможенного потока $B-C$, рис 1, поз. 1, максимальное давление газового потока в этой зоне заторможенного потока находится в зоне входной кромки продуваемого профиля крыла птицы, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными, [4], с. 68, рис. 3.3., [2], с. 148, рис. 1.

Характеристика внешних сил, действующих на трубку тока в зоне $H-H_1$.

Трубкой тока является весь объем газодинамического тракта в пределах контрольного контура $H-H_1$.

К внешним силам, действующим на трубку тока в зоне $H-H_1$, относятся: 1. Первичные движущие силы от изменения статического давления, $P_i F_i$, где P_i – статическое давление продуваемого газового потока в i -м сечении

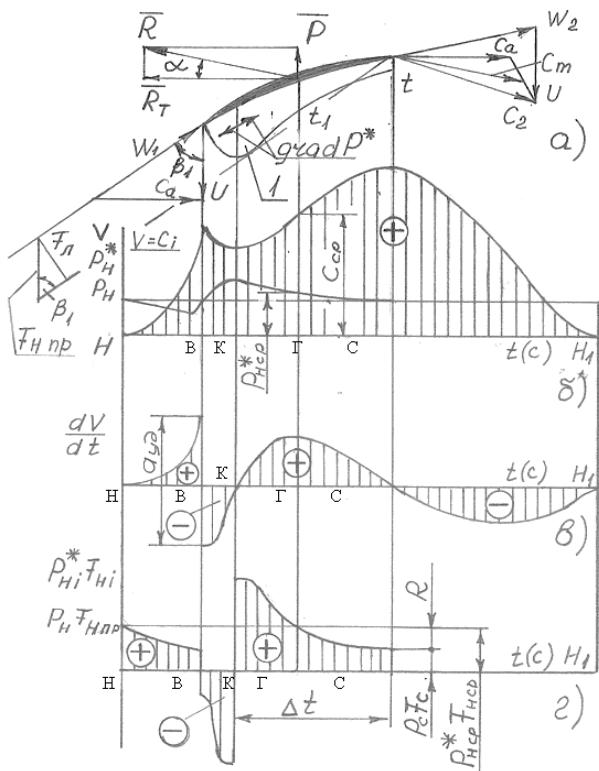


Рис. Кинематический анализ характера изменения осевых скоростей, ускорений (динамических инерционных сил), первичных движущих сил от изменения статического давления продуваемого газового потока для вывода формулы тяги, полётного (тягового) КПД и теоремы о одъёмной силе продуваемого профиля крыла птицы, как движителя

в пределах контрольного контура $H-H_1$; г – кинематический анализ первичных движущих сил от изменения статического давления продуваемого газового потока в пределах контрольного контура крыла птицы $H-H_1$.

газодинамического тракта в пределах контрольного контура $H-H_1$, F_i – площадь i -го сечения газодинамического тракта в пределах контрольного контура $H-H_1$. 2. Вторичные движущие силы от изменения динамических (инерционных) сил, $m_r a_i$, где m_r – массовый секундный расход продуваемого газового потока через продуваемый профиль крыла птицы, a_i – ускорение газового потока в i -м сечении газодинамического тракта в пределах контрольного контура $H-H_1$. 3. Силы сопротивления $P_e F_e$, где F_e – площадь выходного сечения реактивного сопла $K-C$ продуваемого профиля крыла птицы. 4. Сила тяги R продуваемого профиля крыла птицы. 5. Гравитационные силы продуваемого газового потока, которые в горизонтальном полете не учитываются.

Силы трения продуваемого газового потока о поверхность профиля крыла птицы не учитываем.

Кинематический анализ характера изменения осевых скоростей, ускорений (динамических – инерционных сил), первичных движущих сил от изменения статического давления продуваемого газового потока для вывода формулы тяги, полетного (тягового) КПД и теоремы о подъемной силе продуваемого профиля крыла птицы, как движителя.

Кинематический анализ, приведенный на рис., показывает, что с определенного сечения $H-H$, которое называется зоной невозмущенного потока, продуваемый газовый поток начинает ускоряться от сечения $H-H$ к сечению $B-B$ по закону движения с нарастающим ускорением, после сечения $B-B$ продуваемый газовый поток, встретив лобовое сопротивление продуваемого профиля крыла птицы, генерирует зону заторможенного потока $B-C$, рис. , поз. 1, в которой в зоне $B-K$ продуваемый газовый поток начинает сжиматься, статическое давление продуваемого потока увеличивается при одновременном уменьшении осевой скорости. Согласно методу графического дифференцирования положительный tga , относительно характеризующий ускорение газового потока, растет в зоне $H-B$, в сечении $B-B$ tga резко меняет свое значение на отрицательное, что свидетельствует о наличии в сечении $B-B$ кинематической зоны жесткого (упругого) удара, которая генерирует ударные волны, распространяющиеся одинаково во всех направлениях.

Кинематический анализ показывает, что сумма динамических (инерционных) сил, рис. в, в пределах контрольного контура $H-H_1$ всегда равна нулю, это означает, что скорость газового потока, обтекающего продуваемый профиль крыла птицы, никогда не создает тягу.

Кинематический анализ показывает также, что первичные движущие силы, $P_i F_i$, от изменения статического давления в зоне $H-B$ полностью компенсируются аналогичными силами зоны $B-K$, рис. 1г. В зоне реактивной струи $C-H_1$, как уже отмечалось, градиент первичных движущих сил от изменения статического давления всегда равен нулю, поскольку согласно закона Бойля-Мариотта в реактивной струе $P_i F_i = \text{const}$, газовый поток в реактивной струе движется только под действием инерционных сил, [2], с. 146-153.

Таким образом, нескомпенсированной зоной, в которой генерируется тяга продуваемого профиля крыла птицы, как движителя, является зона ускоряемого потока $K-C$, которую можно назвать реактивным соплом. Работа первичных

движущих сил от изменения статического давления в зоне К-С равна площади заштрихованной геометрической фигуры, рис. 1г, которую мы заменяем площадью прямоугольника со сторонами $P_{\text{нср}}^*$, $F_{\text{нср}}$, КС. Таким образом, согласно Закона сохранения энергии подведенная движителем в зоне К-С работа

$$A_{\text{п}} = P_{\text{нср}}^* F_{\text{нср}} * \text{КС}, \quad (2)$$

затрачивается на преодоление работы силы сопротивления

$$A_{\text{сс}} = P_c F_c * \text{КС}, \quad (3)$$

и на преодоление работы силы тяги

$$A_R = R * \text{КС}, \quad (4)$$

т.е.

$$A_{\text{п}} = A_{\text{сс}} + A_R \quad (5)$$

Из уравнения (5) определяем, что сила тяги, развивающаяся продуваемым профилем крыла птицы, описывается уравнением

$$R = P_{\text{нср}}^* F_{\text{нср}} - P_c F_c, \text{ при } V_{\text{п}} = 0 \quad (6)$$

$$R' = P_{\text{нср}}^* F_{\text{нср}} - P_c' F_c, \text{ при } V_{\text{п}} > 0, \quad (7)$$

где $P_{\text{нср}}^* = P_{\text{нср}} \pm \Delta P_{\text{нср}}$, $F_{\text{нср}} = t_1 l$, $F_c = t l$, при $V_{\text{п}} = 0$, $P_{\text{нср}}^* = t_1 l$, $F_c = t l$ при $V_{\text{п}} > 0$.

Полетный (тяговый) КПД определяется из уравнения

$$\eta_{\text{п}} = \frac{A_R}{A_{\text{п}}} \quad (8)$$

$$\eta_{\text{п}} = \left(1 - \frac{P_c F_c}{P_{\text{нср}}^* F_{\text{нср}}}\right) 100\%, \text{ при } V_{\text{п}} = 0, \quad (9)$$

$$\eta_{\text{п}} = \left(1 - \frac{P_c' F_c}{P_{\text{нср}}^* F_{\text{нср}}}\right) 100\%, \text{ при } V_{\text{п}} > 0, \quad (10)$$

где R – тяга продуваемого профиля крыла птицы при $V_{\text{п}} = 0$; $P_{\text{нср}}^* = P_{\text{Г}}$ – статическое давление в среднем сечении Г-Г газодинамического тракта продуваемого профиля крыла птицы в зоне К-С при $V_{\text{п}} = 0$, приведенное к зоне невозмущенного потока Н, $F_{\text{нср}}$ – площадь газодинамического тракта в среднем сечении Г-Г зоны К-С продуваемого профиля крыла птицы; $P_{\text{нср}}^* F_{\text{нср}}$ – средняя, приведенная к зоне невозмущенного потока Н, первичная движущая сила от изменения статического давления в зоне К-С продуваемого профиля крыла птицы при $V_{\text{п}} = 0$; P_c – статическое давление газового потока в выходном сечении С-С газодинамического тракта продуваемого профиля крыла птицы при $V_{\text{п}} = 0$; F_c – площадь газодинамического тракта в выходном сечении С-С продуваемого профиля крыла птицы при $V_{\text{п}} = 0$; t – толщина газодинамического тракта в выходном сечении С-С продуваемого профиля крыла птицы при $V_{\text{п}} = 0$; $P_c F_c$ – сила сопротивления статического давления в выходном сечении С-С продуваемого профиля крыла птицы при $V_{\text{п}} = 0$; R' – тяга продуваемого профиля крыла птицы при $V_{\text{п}} > 0$; $P_{\text{нср}}^* = P_{\text{Г}}$ – статическое давление в среднем сечении Г-Г газодинамического тракта продуваемого профиля крыла птицы в зоне К-С при $V_{\text{п}} > 0$, приведенное к зоне невозмущенного потока Н; $F_{\text{нср}}$ – площадь газодинамического тракта в среднем сечении Г-Г зоны К-С продуваемого профиля крыла птицы при $V_{\text{п}} > 0$, приведенная к зоне невозмущенного потока Н; t_1 – толщина газодинамического тракта в среднем сечении Г-Г зоны К-С продуваемого профиля крыла птицы при $V_{\text{п}} > 0$; $P_{\text{нср}}^* F_{\text{нср}}$ – средняя, приведенная к зоне невозмущенного потока Н, первичная движущая сила от изменения статического давления в зоне К-С продуваемого

профиля крыла птицы при $V_n > 0$; $\Delta F_{\text{нр}}$ - приращение или уменьшение статического давления в среднем сечении Г-Г газодинамического тракта в зоне К-С продуваемого профиля крыла птицы при $V_n > 0$; F_c - статическое давление в выходном сечении С-С газодинамического тракта продуваемого профиля крыла птицы при $V_n > 0$; F_t - площадь газодинамического тракта в выходном сечении С-С продуваемого профиля крыла птицы при $V_n > 0$; $F_t F_t'$ - сила сопротивления статического давления в выходном сечении С-С газодинамического тракта зоны К-С продуваемого профиля крыла птицы при $V_n > 0$; η_t - тяговый КПД продуваемого профиля крыла птицы при $V_n = 0$; η_p - полетный (тяговый) КПД продуваемого профиля крыла птицы при $V_n > 0$.

Вектор тяги продуваемого профиля крыла птицы R всегда направлен противоположно вектору C_m средней скорости газового потока, обтекающего продуваемый профиль крыла птицы, рис. 1а, [2], с. 148, рис. 1, при этом вектор тяги R наклонен к горизонту под углом α , что дает возможность вектору тяги R раскладываться на осевую составляющую тяги R_r и подъемную силу продуваемого профиля крыла птицы P , которая равна

$$P = R \sin \alpha \quad (11)$$

$$P = (F_{\text{нр}}' F_{\text{нр}} - F_t F_t') \sin \alpha, \text{ при } V_n = 0, \quad (12)$$

$$P = (F_{\text{нр}}' F_{\text{нр}}' - F_t' F_t') \sin \alpha, \text{ при } V_n > 0, \quad (13)$$

Как видно из рис., КПД продуваемого профиля крыла птицы зависит также от угла α , чем меньше α , тем выше КПД.

Таким образом, подъемную силу продуваемого профиля крыла птицы необходимо рассматривать только как функцию от тяги, генерируемой продуваемым профилем крыла птицы, и угла α , а теорему о подъемной силе продуваемого профиля можно сформировать в следующем виде:

Подъемная сила продуваемого профиля всегда является функцией от тяги, генерируемой продуваемым профилем, и числено равна произведению тяги продуваемого профиля, как движителя, на $\sin \alpha$, где α – угол между вектором тяги R и горизонтом.

Применение уравнения Эйлера, как контрольного варианта, для вывода формулы тяги продуваемого профиля крыла птицы, как движителя

Для вывода формулы тяги продуваемого профиля крыла птицы с помощью уравнения Эйлера необходимо обе части этого уравнения разделить на Δt с целью перехода на размерность кГ или Н, после чего уравнение Эйлера преобразуется во второй закон И.Ньютона, [2], с. 151-153:

$$m_p \frac{\Delta V}{\Delta t} = m_p a = \sum P_i, \quad (14)$$

где m_p - секундный массовый расход газового потока через продуваемый профиль крыла птицы, площадь сечения этого потока в зоне невозмущенного потока Н, рис. 1, регламентируется $F_{\text{нр}}$, а в зоне заторможенного потока В-С регламентируется площадью газодинамического тракта; ΔV - разница осевых скоростей газового потока на выходе, V_2 , из трубки тока в зоне К-С и на входе, V_1 , в эту же трубку тока; Δt - время импульса внешних сил, действующих на трубку тока в зоне К-С, или время перемещения потока от сечения К-К до

сечения С-С; $\frac{dV}{dt} = a$ - изменение ускорения продуваемого газового потока в зоне К-С; $m_{T,a}$ - изменение силы инерции газового потока в зоне К-С; ΣR - сумма всех остальных внешних сил, действующих на трубку тока в зоне К-С, включая силу тяги R продуваемого профиля крыла птицы, реакции отсоединенных потоков со стороны первичных движущих сил от изменения статического давления, вторичных динамических - инерционных сил, действующих слева на сечения К-К от зоны Н-К и справа на сечения С-С от зоны С-Н₁.

В этом случае уравнение Эйлера (14) читается только как:

Изменение силы инерции продуваемого газового потока, $m_{T,a}$, которая является одной из внешних сил, действующих на трубку тока в зоне К-С, всегда равняется сумме всех остальных внешних сил, включая силу тяги R продуваемого профиля крыла птицы, а также реакции отсоединенных потоков от первичных движущих сил от изменения статического давления, вторичных динамических - инерционных сил, действующих на сечение К-К слева, от зоны Н-К, и на сечение С-С справа, от зоны С-Н₁.

Запишем уравнение Эйлера (14) в векторной формуле:

$$\overline{m_T a} = \overline{P_{ин1}} + \overline{P_{ин2}} + \overline{P_{нр}^* F_{нр}} + \overline{P_t F_t} + \overline{R}, \quad (15)$$

где $P_{ин1}$ - реакция отсоединенного потока зоны Н-К от динамических - инерционных сил, которая действует на сечение К-К слева; $P_{ин2}$ - реакция отсоединенного потока зоны С-Н₁ от динамических - инерционных сил, которая действует на сечение С-С справа; R - тяга продуваемого профиля крыла птицы.

Реакции отсоединенного потока в зоне Н-К и С-Н₁, которые действуют на сечение К-К, С-С со стороны первичных движущих сил от изменения статического давления, всегда равняются нулю, поскольку в зоне Н-К эти силы взаимно уничтожаются зонами Н-В (плюс), В-К (минус), а в зоне С-Н₁ согласно закона Бойля-Мариотта $P_i F_i = \text{const}$, т.е. градиент первичных движущих сил от изменения статического давления газового потока в реактивной струе всегда равен нулю вне зависимости от величины статического давления газового потока в сечении С-С, поэтому уравнение Эйлера (15) можно записать как:

$$\overline{P_{ин1}} + \overline{m_T a} + \overline{P_{ин2}} = \overline{R} + \overline{P_{нр}^* F_{нр}} + \overline{P_t F_t} \quad (16)$$

Левая часть этого уравнения является суммой динамических - инерционных сил в пределах контрольного контура Н-Н₁, которая всегда равняется нулю, тогда в модульной форме

$$0 = -R + P_{нр}^* F_{нр} - P_t F_t, \quad (17)$$

$$\text{откуда } R = P_{нр}^* F_{нр} - P_t F_t, \text{ при } V_n = 0, \quad (6)$$

$$R = P_{нр}^* F_{нр} - P_t^* F_t, \text{ при } V_n > 0 \quad (7)$$

Таким образом, продуваемый профиль крыла птицы, как движитель на непрерывных потоках, генерирует тягу, формулы (6),(7), полетный (тяговый) КПД, формулы (9),(10), которые совпадают с единными формулами тяги, полетного (тягового) КПД для всех типов движителей на непрерывных потоках,[1],[2], а подъёмная сила продуваемого профиля крыла птицы, формулы(12),(13), полностью совпадает с аналогом для продуваемого лопаточного профиля, профиля крыла самолета, планера и др.

Согласно выведенной теореме о подъёмной силе продуваемого профиля крыла птицы установлено, что подъёмную силу любого продуваемого профиля всегда нужно рассматривать как функцию от тяги, генерируемой продуваемым профилем, установлено, что КПД продуваемого профиля дополнительно зависит от угла α , который образуется между вектором тяги R и линией горизонта, установлено также, что все продуваемые профили типа лопастей гребных и воздушных винтов, профилей крыльев самолета, планера, птиц и др. относятся к движителям прямой реакции, тяга которых измеряется только в кГ или Н.

Общие выводы, перспективы дальнейших разработок.

Таким образом, в данной статье полностью решена проблема объяснения динамики полета птиц и других летающих объектов, решена проблема, которая для Леонардо да Винчи (1506г.) и для Н.Е .Жуковского (1912г) так и осталась нерешённой.

Выведенные формулы тяги, полетного(тягового)КПД, теорема о подъемной силе продуваемого профиля крыла птицы полностью вписываются и подтверждают единую теорию движителей на непрерывных потоках, которая гласит, что все движители на непрерывных потоках описываются едиными формулами тяги, полетного (тяговой) КПД, единой теоремой о подъемной силе продуваемого профиля, и, как подтверждение этому, очередная статья будет касаться вывода формулы тяги, полетного(тягового)КПД, теоремы о подъемной силе продуваемого профиля гrott паруса яхты.

Список литературы: 1. Мамедов Б. Ш. Основы единой теории движителей на непрерывных потоках. Вывод формулы тяги, полетного (тягового) КПД турбореактивных двигателей[Текст] /Б. Ш. Мамедов/. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. -Харьков: изд. Технологический центр. Прикладная механика, 4/7(52),2011, с.15-20, изд. ВАК. 2. Мамедов Б. Ш. Глава 2. Основы единой теории движителей на непрерывных потоках. Вывод формулы тяги, полетного (тягового) КПД, теоремы о подъемной силе продуваемого профиля, как движителя [Текст] /Б. Ш. Мамедов/ Вісник національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Нові рішення в сучасних технологіях, - Харків: НТУ «ХПІ», -2011, - №33, - с. 146-153, видавництво ВАК. 3. Каракеевский Г. Аэродинамика – кризис классической теории. [Текст] /Г. Каракеевский/ Техника молодежи, №10, 2006, -с. 5-7. 4. Казанджан П. К. Теория авиационных двигателей [Текст] /П.К. Казаджан, Н.Д. Тихонов, А.К. Янко/ - М.: Машиностроение, 1983, - 223 с. 5. Патент 86788, Україна, МПК F02K 1/00,F02K 3/00, F02C 7/04. Турбореактивний двоконтурний двигун [Текст] /Б. Ш. Мамедов - № a200607941, заявл. 14.07.2006, опубл. 25.05.2009, Бюл. №10, 2009р., - 24с. 6. Патент 58769, Україна, МПК F02K 1/00,F02K 3/08, F02K 7/00, F02K 3/11. Турбореактивний двигун з форсажною камерою [Текст] /Б. Ш. Мамедов, - № u201011470, заявл. 27.09.2010, опубл. 26.04.2011, Бюл. №8, 2011р., - 34с.

УДК 629.7.036.001

Глава 7. Основи єдиної теорії рушій на неперерваних потоках. Вивід формул тяги, польотного (тягового) ККД, теореми о підйомній силі продуває мого профілю крила птаха, як рушія / Мамедов Б. Щ. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - № 44(950). С.11 - 20

Розглядаються недоліки сучасної теорії повітряно-реактивних двигунів, пов'язані з помилковими фундаментальними формулами тяги, польотного (тягового) ККД академіка Б.С. Стечкіна та теореми про підйомній силі продувається профілю професора Н.Е. Жуковського .Из.: 1.Бібліогр.: 6 назв.

Ключові слова: кінематичний аналіз, тяга продувається профілю, підйомна сила.

UDK 629.7.036.001

Chapter 7. Foundations of unit theory of movers on continuos flows. Calculation of the formulas of thrust, flying (thrust) efficiency, theorem of the rising force of blowing wing bird profile, as a mover / Mamedov B. / Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - № 44(950). P. 11 - 20

We consider the shortcomings of the modern theory of jet engines associated with erroneous basic formulas traction, flying (traction), the efficiency of Academician BS And Stechkin theorem blown lift the profile of Professor NE Zhukovsky. . Im.: 1: Bibliogr.: 6

Keywords: kinematic analysis, the thrust blown profile lift.

Надійшла до редакції 30.06.2012

УДК 621.784.4

A. A. ДУДНИКОВ, канд.техн.наук, проф., ПГАА, Полтава;

А. И. БЕЛОВОД, канд.техн.наук, доц., ПГАА, Полтава;

А. А. КЕЛЕМЕШ, ассис., асп., ПГАА, Полтава

КЛАССИФІКАЦІЯ ИЗНАШІВАННЯ ДЕТАЛЕЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННИХ МАШИН

В статье изложена классификация процессов изнашивания деталей машин и рассмотрен механизм их протекания Из.: 3. Библиогр.: 6 назв.

Ключевые слова: классификация, изнашивание, механизм, деформация

Детали сельскохозяйственной техники и других технологических машин в процессе эксплуатации подвергаются различным видам изнашивания, вызывающим возникновения неисправностей естественного и аварийного характера. Наиболее характерным видом повреждений является износ, возникающий при трении контактируемых поверхностей сопрягаемых деталей.

Изнашивание деталей машин происходит, как правило, под влиянием внешних факторов: характера применения нагрузки, вида смазки и способа её подвода, формы размеров трущихся поверхностей, скорости относительного перемещения трущихся тел и др. Указанные факторы вызывают изменения исходных физико-механических свойств материала контактируемых деталей и изнашивание трущихся поверхностей (ДСТУ 2823-94).

Сила и коэффициент трения могут изменяться в широком диапазоне в зависимости от вида и характера нагрузки, скорости относительного перемещения деталей, видом и условий смазки, шероховатости трущихся поверхностей.

При контакте трущихся поверхностей и относительном их перемещении в поверхностных слоях материала деталей возникают механические и молекулярные взаимодействия, приводящие в конечном итоге к разрушению микрообъёмов поверхностей, т.е. к их износу. Интенсивность изнашивания зависит от условий взаимодействия трущихся пар.

По И.В. Крагельскому в процессе трения и изнашивания наблюдается три

© А. А. ДУДНИКОВ, А. И. БЕЛОВОД, А. А. КЕЛЕМЕШ, 2012

этапа: образование фрикционной связи – взаимодействие поверхностей; существование фрикционной связи, обусловленное изменениями, протекающими на соприкасающихся поверхностях в процессе трения в результате деформаций; нарушение фрикционной связи и разрушение поверхности.

Молекулярно-механическая теория И.В. Крагельского объясняет внешнее трение твёрдых тел в более широком диапазоне условий эксплуатации. Согласно этой теории износ определяется микрорезанием, упругим и пластическим деформированием, микросхватыванием и глубинным вырыванием (рис. 1).

В молекулярно-механической теории, разработанной Б.В. Дерягиным и Б.П. Костецким, даётся наиболее полное объяснение явлений, которые вызваны трением. По этой теории имеется три вида взаимодействия поверхностей: механическое отдельных шероховатостей; молекулярное, связанное с образованием окисных плёнок; молекулярное схватывание.

В результате трения, вызванного внешними условиями, поверхностные слои контактируемых деталей претерпевают существенные изменения, приобретая новые физико-механические свойства. Эти слои, в свою очередь, вступают во взаимодействие с внешней средой и друг с другом: так происходит процесс изнашивания материала деталей.

Подробная классификация видов износа предложена авторами [1], которые отмечают, что наиболее неблагоприятной для трущихся поверхностей является граничная смазка.

В соответствии с международным стандартом ИСО 4378/3 граничной смазке не свойственны объёмные свойства смазочного материала, и она определяется свойствами граничных слоёв, возникающих при взаимодействии материала поверхности трения и смазочного материала в результате физической адсорбции или химической реакции.

Поверхности трения бронзовых втулок шатунов, опорных шеек распределительных валов и других деталей двигателей внутреннего сгорания периодически работают в условиях граничной смазки. В этом случае надёжность узлов трения определяется способностью граничных смазочных слоёв разделять поверхности трения, предотвращая повышенный износ.

В зависимости от условий трения и материалов трущихся пар имеет место тот или иной вид нарушения фрикционных связей и изнашивания. Классификация видов изнашивания представлена на рис. 2.

По данным работ [2], наиболее распространёнными видами износа являются

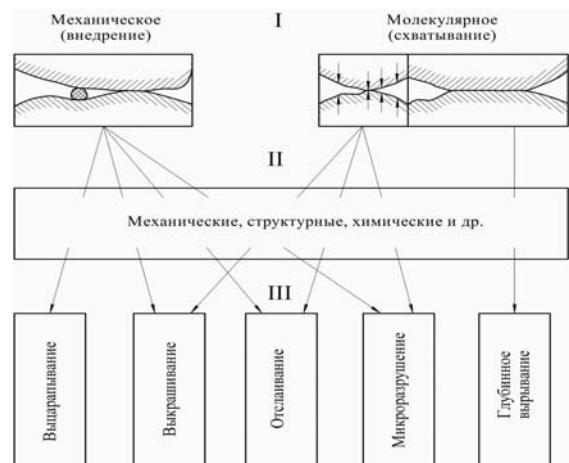


Рис. 1. Классификация видов взаимодействия, изменений и разрушений поверхностных слоёв: I – виды взаимодействия; II – виды физико-химических изменений; III – виды разрушений

абразивное, адгезионное, усталостное, кавитационное, коррозионное и эрозионное.

Как видно из диаграммы (рис. 3), большинство деталей выходит из строя в результате абразивного, гидро- и газоабразивного изнашивания. Его характер может значительно меняться в зависимости от физико-механических свойств

материала и абразива, давления в зоне контакта, скорости деформирования поверхностного слоя, температуры нагрева материала и агрессивности среды.

Металлические поверхности в процессе пластического деформирования обычно упрочняются. Сила и напряжение трения зависит от прочностных свойств тела и закономерностей изменения их в процессе деформации. Закономерности изменения прочностных свойств приконтактных слоёв зависят от степени и скорости деформации. Как правило, прочность поверхностных слоёв больше прочности слоёв в объёме тела в результате дополнительных деформаций сдвига, среза неровностей, которым подвергается деталь при обработке.

Согласно исследованиям некоторых авторов [3] жёсткость контакта в направлении движения достаточно велика, а деформация мала. Поэтому выступы контактирующих микронеровностей поверхностей деформируются только в направлении действия внешней нормальной нагрузки, поскольку возникающие напряжения будут превосходить предел текучести.

На величину изнашивания в зависимости оказывает влияние продолжительность контакта отдельных участков. При перемещении трущихся поверхностей вследствие трения с относительно малыми скоростями скольжения возникают механические релаксационные колебания. Колебательное изменение силы трения в зависимости от продолжительности каждого движения может иметь близкую к синусоидальной форму [4].

Изнашивание трущихся поверхностей в условиях трения скольжения происходит вследствие пластического деформирования отдельных неровностей, удаления с контактирующих поверхностей разрушенных адсорбированных и



Рис. 2. Классификация видов изнашивания

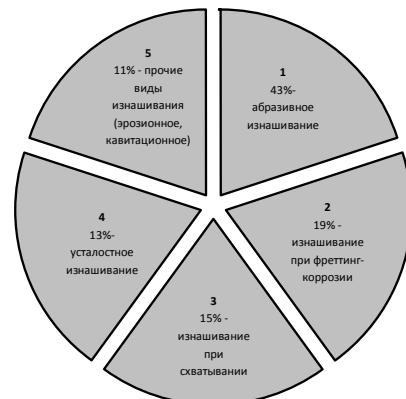


Рис. 3. Диаграмма распределения различных видов изнашивания деталей сельскохозяйственных машин: 1 – абразивное, газо-абразивное (43%); 2 – изнашивание при фреттинг-коррозии (19%); 3 – изнашивание при схватывании (15%); 4 – усталостное изнашивание (13%); 5 – прочие виды изнашивания: эрзийное, кавитационное (11%)

окисных плёнок, разрушения металла на отдельных наиболее сближенных участках контакта при одновременном протекании окислительных процессов на поверхности трения. Повышение давления или температуры трения до значений, при которых в наиболее сближенных участках контакта металл поверхностного слоя пластически деформируется, приводит сначала к образованию надрывов, а затем к вырыванию частиц металла и переносу их на более прочную поверхность другого тела.

В диапазоне давлений и скоростей, при которых металл в тонком поверхностном слое упрочняется и адсорбированная или окисная плёнки эффективно разделяют трущиеся поверхности, изнашивание деталей происходит за счёт выкрашивания и удаления плёнок, разрушения металла на отдельных наиболее сближенных участках контакта, где прочность становится недостаточной.

В условиях трения при упрочнении металла в тонком поверхностном слое толщина окисной или адсорбированной плёнок может достичь максимального значения, при котором износ трущихся поверхностей становится минимальным. Снижение износа происходит вследствие упрочнения металла при обработке, а также образования твёрдых плёнок.

Нежелательным явлением при трении скольжения является схватывание, зависящее от степени пластичности обрабатываемого материала. Процесс схватывания по мнению П.А. Ребиндера [5] происходит в следующей последовательности. В начале на поверхности трения образуются участки контакта с рисками, расположенными в направлении контакта. Затем происходит увеличение количества, размеров и глубины рисок. На третьей стадии в направлении скольжения появляется сравнительно широкий и не глубокий задир с неслившимися между собой бороздками. В дальнейшем задир получает последующее развитие, бороздки сливаются в одно целое, появляются вырывы и перенос частиц металла.

Как полагает А.М. Сулима [6], процесс изнашивания можно разделить на три стадии.

На первой – происходит изнашивание трущихся поверхностей при малых скоростях скольжения и под влиянием давления наиболее полно протекает пластическая деформация металла в тонком поверхностном слое.

Во время второй стадии происходит изнашивание в условиях возрастающего упрочнения металла в активном слое. При этом скорость деформации превалирует над температурой трения и удаление плёнок компенсируется их восстановлением.

На третьей стадии изнашивание осуществляется в условиях разупрочнения и повышения пластичности металла в тонком поверхностном слое, при котором тепловое воздействие превалирует над скоростью деформирования.

Изучение локальных деформаций и структурных изменений поверхностей трения имеет большое значение для познания явлений изнашивания, поскольку пластическая деформация является тем первичным процессом, который создаёт условия для протекания больших вторичных элементарных процессов изнашивания.

Анализ различных классификаций износа свидетельствует, что на практике процесс изнашивания выглядит значительно сложнее, чем это описано во многих работах. В процессе эксплуатации разрушение металла протекает при одновременном действии различных факторов. Поэтому процесс износа является многогранным.

Для оценки характера изнашивания и выбора методов упрочнения, необходимо проведение исследований влияния основных факторов на протекание процесса износа деталей определённой номенклатуры.

Список литературы: 1. Чичнадзе А. В. Трение, износ и смазка (трибология и триботехника) / А. В. Чичнадзе, Э. М. Берлинер, Э. Д. Браун. – М.: Машиностроение, 2003. – 576 с. 2. Костецкий Б.М. Поверхностная прочность материалов при трении / Б. М. Костецкий и др. – К.: Техника, 1976. – 291 с. 3. Михин Н. М. Экспериментальные исследования зависимости сближения шероховатых поверхностей от нагрузки при пластическом контакте / Н. М. Михин, В. В. Алисин. – М.: Машиностроение, 1984. – 266 с. 4. Евдокимова А. Н. Закономерность сдвиговых деформаций при высокоскоростном трении и шлифовании и свойства поверхностных слоёв / А. Н. Евдокимова. – К.: Урожай, 1998. – 113 с. 5. Ребиндер П. А. Физико-механическая механика / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 331 с. 6. Суліма А. М. Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин / А. М. Суліма, В. А. Шулов, Ю. Д. Ягодин. – М.: Машиностроение, 1988. – 240 с.

УДК 621.784.4

Класифікація зношування деталей сільськогосподарських машин/ Дудников А. А., Біловод А. І., Келемеш А. А. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - № 44(950). С. 20 - 24

У статті викладена класифікація процесів зношування деталей машин і розглянуто механізм їх перебігу. Із.: 3 Бібліogr.: 6 назв.

Ключові слова: класифікація, зношування, механізм, деформація

UDK 621.784.4

Classification of wear parts of agricultural machines / Dudnikov A. A., Bilovod A. I., Kelemesh A. A.// Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - №44(950). P. 20 - 24

In this paper the classification of the wear of machine parts and the mechanism of their occurrence. . Im.: 3: Bibliogr.: 6

Keywords: classification, wear mechanism of the deformation

Надійшла до редакції 30.07.2012

О. М. ЗІГУНОВ, асп., НУХТ, Київ;

В. Д. КИШЕНЬКО, канд. техн. наук, проф. НУХТ, Київ

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ МОНІТОРИНГ ПРИ СЦЕНАРНОМУ КЕРУВАННІ ВИРОБНИЧИМИ ПРОЦЕСАМИ

У статті сформульована задача керування процесом екстракції цукру з погляду сценаріїв оптимізації показників якості, витрат та продуктивності. Розглянуто застосування ефективних програмних та апаратних засобів автоматизації, а також впровадженням підсистем технологічного моніторингу, що призначенні для вибірки з вихідної технологічної інформації необхідного об'єму для розв'язання відповідної задачі. Реалізовано А-сценарій керування дифузійним апаратом. Іл.: 3. Бібліогр.: 9 назв.

Ключові слова: технологічний моніторинг, сценарний підхід, мережа Петрі

Вступ

Сучасні виробництва, в тому числі і цукрове, відносяться до складних організаційно-технічних систем [1], автоматизоване керування якими вимагає застосування сецифічних методів та алгоритмів, що оптимальним чином враховують особливості об'єкта керування, в тому числі і унікальні. Такі особливості проявляються при функціонуванні одного із основних відділень цукрового заводу-дифузійного: велика кількість типових технологічних процесів, що мають різноманітну фізику-хімічну природу; багатофакторність; високий рівень перешкод та збурень, різнохарактерна невизначеність; наявність переміжності (інтермітансу), коли регулярний, ламінарний характер змінювання технологічних параметрів в часі переходить на хаотичний, турбулентний. Причому такі переходи відбуваються швидкоплинно і формують, як встановлено нашими дослідженнями, атрактивну поведінку об'єкта (рис.1).

Виходячи із таких особливостей об'єктів керування, ефективне керування ними можливе при умові застосування методів сценарного керування [2].

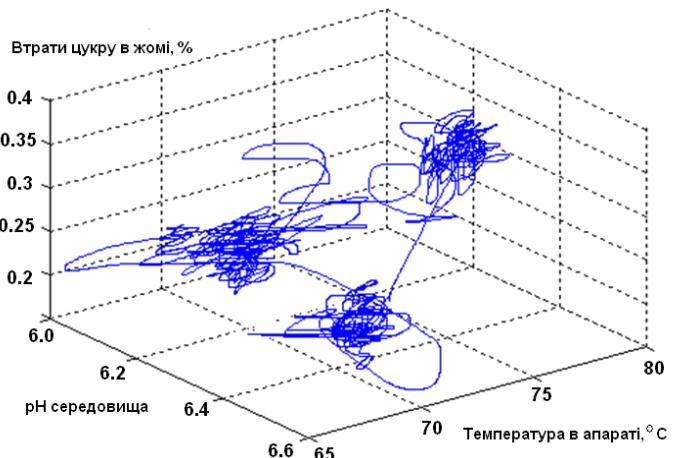


Рис. 1. Атрактивна поведінка дифузійного відділення в області технологічних параметрів "Втрати цукру в жомі - Температура в дифузійному апараті-рН середовища"

Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Сценарний підхід дозволяє врахувати багатогранність варіантів можливого розвитку подій в умовах ситуаційної невизначеності [3]. Подібний підхід не тільки забезпечує можливість гнучкого керування технологічними процесами, але дозволяє сформувати альтернативні плани дій в залежності від того, який із сценаріїв реалізується на практиці. При цьому забезпечується, на відміну від традиційного структурно-функціонального підходу, адаптивне до поточної ситуації керування, що значно підвищує точність і оперативність керування, виконуючи вирішальну роль при досягненні та підтримці цільового стану об'єкта керування [4]. Особливо ефективність сценарного керування підвищується в умовах утворення зон хаотичної турбулентності, що є властивим для багатьох складних технологічних процесів [5]. Сценарії представляють собою можливі варіанти майбутнього розвитку подій при врахуванні можливих його перспектив при відсутності ймовірнісних оцінок їх виникнення шляхом врахування несуперечливих об'єктивних факторів. Сучасна практика застосування сценарного підходу в процесах керування передбачає комплексний аналіз, системне формування об'єктивних альтернативних шляхів та тенденцій розвитку об'єкта, підвищуючи таким чином гнучкість, спеціалізацію інструментарію та прискорення процесів прийняття рішень в умовах високої невизначеності. Для зменшення ризиків дуже важливим є удосконалення інструментів контролю та моніторингу, які дозволили б не тільки системно оцінювати перспективи розвитку об'єкта у всьому різноманітті факторів та тенденцій, але бути відкритими і адаптованими, надаючи можливість оперативно приймати ефективні рішення по керуванню. Розробка стратегій керування на основі сценаріїв забезпечує системі керування більш ширший простір для маневру, розширяє можливості оперативної оцінки ситуації та потенційних наслідків в ймовірних змінюваннях умов функціонування, пов'язуючи їх можливими варіантами розвитку виробничих ситуацій.

Своєчасне прийняття рішень при керуванні технологічним процесом (ТП) цукрового виробництва пов'язано з застосуванням ефективних програмних та апаратних засобів автоматизації, а також впровадженням підсистем технологічного моніторингу, що призначенні для вибірки з вихідної технологічної інформації необхідного об'єму для розв'язання відповідної задачі і представляє на етап ситуаційного аналізу результати обробки вихідних даних в оптимальному вигляді для прийняття рішення [6]. Це дозволяє представляти персоналу найбільш важливу інформацію більш компактно і систематично щодо конкретних виробничих задач. При цьому за простим і зрозумілим кінцевим представленням стоїть складний, багатоступінчастий етап обробки вхідної технологічної інформації, і завдяки автоматизації даного етапу, ефективність контролю стану технологічного процесу багаторазово зростає [7].

Дані про перебіг технологічного процесу з блоку АСУТП дифузійним відділенням (поточні значення параметрів) та дані з АРМ лабораторії (результати фізичко-хімічних досліджень) зберігаються в динамічній базі даних, яка містить інформацію про конкретні ситуації для кожного стану та критерії і фактори, які впливають на перебіг ТП. Оператор чи експерт використовуючи спеціальне

програмне забезпечення через людино-машинний інтерфейс формують базу знань, яка містить фактичні знання, що відносяться до даної предметної області та відомості про існуючі невизначеності та базу сценаріїв. Враховуючи дані про перебіг технологічного процесу (з динамічної бази даних) за допомогою блоку аналізу стану технологічного процесу визначається поточна ситуація на кожній ділянці ТП. Далі, в модулі вибору критерію, оператор обирає критерій за яким буде здійснюватись оптимізація в поточний момент часу. Згідно вибраного критерію в модулі вибору сценарію керування у відповідності до прописаного алгоритму вибирається оптимальний сценарій (набір ситуацій) і в якості рекомендації оператору через модуль взаємодії здійснюється керування технологічним процесом [6].

Моделювання перебігу процесів являє собою циклічний процес, в якому знання про досліджувану проблему розширяються і уточнюються, а початкова модель постійно вдосконалюється. Моделювання засноване на сценарному підході. Сценарій – це сукупність тенденцій, що характеризують ситуацію в поточний момент, бажаних цілей розвитку, комплексу заходів, направлених на розвиток ситуації, та системи параметрів (факторів), що спостерігаються та показують перебіг процесів.

Сценарій може моделюватися за трьома основними напрямками [1]:

- прогноз розвитку ситуації без будь-якої дії на процеси в ситуації (ситуація розвивається сама собою);
- прогноз розвитку ситуації з вибраним комплексом заходів (керування) – пряма задача;
- синтез комплексу заходів для досягнення необхідної зміни стану ситуації – обернена задача.

Ситуація може бути визначена як:

$$S(t) = \left\{ J^{(i)}(x^{(i)}(t_i), y^{(i)}(t_i), t_i) \mid 0 \leq t_i \leq t, i = 0, 1, \dots, s; t_0 = 0 \right\} \quad (1)$$

де $J = (x(t), y(t), t)$ – очікувана подія, i - кількість подій, що характеризують дану ситуацію, t - момент часу, в який визначається ситуація у відповідності з продукційними правилами вибору $\tilde{A}^{(t)}$, $x(t), y(t)$ - реалізація нечітких значень відповідно вхідних та вихідних змінних, отриманих в момент часу t .

Обстановка $I(t)$ в момент часу t є набором ситуацій в поточний момент часу $S(t)$ та квазіінформаційних гіпотез (КІГ) особи, що приймає рішення $\Theta(t)$, для якої сценарій визначаємо як послідовність ситуаційно-значущих зон та КІГ:

$$R = R \{ (I(t_i), t_i) \} \mid i = 0, 1, \dots, N; \quad (2)$$

N – глибина сценарію.

Для експерта, що займається постановкою та вирішенням проблем призначена детальна технологія отримання послідовностей у вигляді набору стратегій та правил вибору

$$J_{ev}^{(a_{i+1})}(t_{i+1}) = J_{ev}^{(a_i)}(t_i), M^{(KIG)}(t_i, \check{C}(t_i)), \quad (3)$$

де a – нечіткі фактори, M - метанабір системи:

$$M = (M_0(Y; U; P); M_E(X); M_D(Q)M_{ME}; \tilde{A}) \quad (4)$$

$M_0(Y; U; P)$ - ідентифікована модель системи; $y \in Y$ – номенклатура вихідних змінних об'єкта; $u \in U$ - номенклатура керуючих дій; $p \in P$ - номенклатура використаних ресурсів (сировини, напівфабрикатів, енергії); $M_E(X)$ - модель оточуючого середовища (параметри сировини, напівфабрикатів); $x \in X$ - номенклатура зовнішніх впливів (змінювання якісних показників сировини); $M_D(Q)$ - модель поведінки системи; Q - умови функціонування системи; M_{MO} - модель визначення стану системи; M_{ME} - модель визначення зовнішніх збурень (що визначаються як функтори переходів з однієї категорії якості сировини в іншу категорію); \tilde{A} - продукційні правила вибору; $\tilde{C}(t_i)$ – стратегія керування.

В основі експертного опису лежить поняття експертно-значущої розбивки (ЕЗР) фазового простору $Z=XxY$ та ситуаційно-значущої зони $J_{ev}^{(a)}(t)$, які відбуваються в послідовності, вказаній в системі надання переваг $R(\Xi)$, що визначається об'єктивними законами. Модель поведінки об'єкта, для якої визначені ЕЗР $\Xi = \{\{Z^a\}, A^{(e)}\}$ та слідування ЕЗР $R(\Xi)$ будемо називати ЕЗР-моделлю $M(\Xi, R(\Xi)) = \{\Xi, R(\Xi)\}$.

Розглянемо технологічний процес екстракції цукру, що є складним, з погляду сценаріїв оптимізації показників якості, витрат та продуктивності. Процеси представляють сукупність окремих, головним чином, послідовних операцій. Ефектожної операції визначається не лише власне нею, але є результатом впливу на продукт попередньої та наступної операції. Сценарний підхід є одним з найпоширеніших методів досліджень, який дозволяє адекватно сформулювати думки фахівців щодо прогнозування перебігу подій у складних системах. Кожен сценарій зв'язує зміну зовнішніх умов з результатуючими (наслідковими) змінними [1].

Простота та потужність нечіткої логіки, як методології вирішення проблемних ситуацій, гарантує її успішне застосування у вбудованих системах контролю та аналізу інформації, при цьому відбувається залучення інтуїції та досвіду оператора (експерта) [8].

Результати досліджень

Для кожної системи можна виділити множину цілей її функціонування та множину факторів, що впливають на неї. Цілі та фактори, які є зовнішніми, зазвичай структуровані, тобто складаються із підцілей і підфакторів, які в свою чергу теж складаються із своїх підцілей і підфакторів і т.д. В результаті, список виявиться досить великим. Зрозуміло, що елементи отриманого списку нерівнозначні і в різній мірі впливають на поведінку системи. Отже, необхідно, враховуючи думки експертів, проранжувати цілі та фактори, відібрати з них найбільш важомі, тобто провести факторно-цільовий аналіз. Разом з ним може ефективно застосовуватись ситуаційний аналіз, суть якого полягає в аналізі ситуацій – стадій розвитку системи, коли фіксується початкова та кінцева ситуація і визначаються переходи між ними. Таким чином, визначається набір внутрішніх цілей та факторів, що доповнюють відповідний набір зовнішніх.

Задача визначення ситуацій та їх класифікації формується наступним чином. Ситуація визначається деяким відношенням на множині параметрів $\{Y\}$, які

характеризують стан об'єкта керування, множиною класів ситуацій $\{K_S\}$, що відображені в сценарії керування, множиною алгоритмів класифікації $\{K_A\}$, а також правилами вибору алгоритмів класифікації $\{P_K\}$. Визначена ситуація дозволяє встановити множину моделей прийняття рішень з урахуванням ступеню ситуаційного ризику, згортки та динамічної пріоритетності критеріїв, типу та методів розв'язання конфліктів (ресурсних, критеріальних або ситуаційних). Множина вибраних моделей дозволяє сформувати стратегії пошуку рішень з керування та здійснити їх синтез у відповідності з поточними цілями та критеріями керування, що відображуються в певному фрагменті сценарію керування.

Основні елементи, з яких складається сценарій мають такі характеристики:

- окремі фактори, виражені лінгвістичною змінною, що характеризує його нечітку належність до певного лінгвістичного поняття (“низько”, “нижче норми”, “норма”, “вище норми”, “високо”);
- на основі експертного опитування вводяться бальні оцінки пріоритету цілей та експертні ймовірнісні оцінки досягнення цілей при різних значеннях факторів впливу на технологічні процеси.

Під час керування технологічним процесом екстракції цукру може виникнути множина ситуацій, яка вимагає розгляду та розробки алгоритмів для поточного аналізу ситуацій в реальному масштабі часу.

Метод сценаріїв отримав потужну підтримку після створення спеціальних мов програмування сценаріїв. За його допомогою здійснюється первинне впорядкування проблеми, виявлення даних про її передісторію, поточний стан й зв'язки з іншими проблемами, також може будуватись прогноз подальшого перебігу технологічного процесу. Кожен сценарій зв'язує зміну зовнішніх умов з наслідковими змінними. Сценарії являють комплекс моделей (метанабір системи), за допомогою яких при певних умовах функціонування системи визначаються послідовності фазових станів в принципові, з точки зору керування, моменти – експертно-значущі події. Сценарій - спосіб досягнення поставлених цілей з урахуванням факторів впливу середовища, в якому знаходиться система.

Формування сценаріїв керування дифузійною установкою вимагає всестороннього розгляду можливих підходів формування самоорганізаційних структур з урахуванням ризику та невизначеності.

Важливим чинником формування стратегії керування з урахуванням ситуаційної невизначеності є включення механізмів синтезу управлюючих сценаріїв поведінки параметрів дифузії.

Урахування такого роду характеру поведінки процесів екстракції цукру дозволяє побудувати множину стратегічних сценаріїв керування.

При цьому розглядаються система моделей, що описує процеси зміни параметрів та умов функціонування дифузійного апарату, дискретно фіксуючи принципові, з точки зору розробника САУ дифузійним апаратом, моменти переходу на новий якісний рівень функціонування та режимів роботи. Сценарій керування формується в залежності від цілі керування і правил вибору управлюючих дій, в сценарії керування присутня особа, яка приймає рішення, приймаючи активну участь в досягненні поставленої цілі керування.

Формування сценарію керування ДА будується на суб'єктивно-об'єктивній схемі, яка застосовується в процесі аналізу та прийняття рішень, тобто спочатку формуємо розширений фазовий простір $Z=X \times Y$, в якому здійснюється дослідження поведінки параметрів процесу екстракції. На наступному етапі розбиваємо простір Z на підмножини, які характеризують якісно експертно значущі властивості ДА. При цьому експертним шляхом визначаємо робочу область $Z^0 \subseteq Z$, в якій розглядається функціонування об'єкта.

Представивши ЕЗР заданим набором показників (характеристик s_p) встановлюється центр елементарної розбивки, який задає нормальний стан виділених показників об'єкта, формуємо як стандартний стан деякої векторної згортки розширених фазових координат (наприклад, фазовий простір зміни координат системи).

Наступним кроком генерування сценарію є визначення зв'язків між елементами ЕЗР. Процедура розвитку ЕЗП може бути оцінена з різних точок зору [4]. Виділяють дві крайні можливості:

1. слідування екзогенним шляхом (синергетичний підхід);

2. слідування ендогенним шляхом, яке ґрунтуються на детальному описі перехідних процесів (в окремому випадку це можуть бути процеси керування з бажаною ціллю), які лежать в основі атрактивного підходу.

Між цими точками зору лежить цілий спектр можливих варіантів моделей. Для побудови сценарію формально пропонується використання двох часових шкал:

1. шкала Z_t , за допомогою якої описуються динамічні траєкторії ОУ розширеного фазового простору Z (як правило, це шкала безперервного часу).

2. шкала R_t дискретного часу, у відповідності з якою проходять всі події сценарію, що формується.

При формуванні сценарію послідовно виділяються фактори невизначені $a \in N_0$ і випадкові $b \in B_0$. Далі визначаються поняття умовне рішення $R = (a, b) \in \Gamma_0 = N_0 \times B_0$, очікувана подія $J^i(x^{(i)}(t_i), y^{(i)}(t_i), t_i)$ в момент часу $t_i \in Z_t$, образ ситуації $S(t)$, образ обстановки $I(t_i)$ в момент часу $t \in Z_t$.

Ефективним методологічним прийомом при визначенні елементів сценарію поведінки ДА може слугувати магістральний підхід до аналізу проблеми [7], зміст якого полягає в тому, що визначаються окремі спеціальні багатообрази (зони стійкості фазових портретів) фазового простору, які описують ефективні з точки зору заданих цільових функцій траєкторії розвитку системи. Визначення таких елементів дозволяє здійснити синтез оптимального керування і вказати відповідні оптимальні траєкторії проходження процесів екстракції.

На прикладі фазових портретів в результаті дослідження характерних властивостей процесів екстракції були виявлені характерні ситуаційно значущі зони.

Так, в розрізенні технологічна ситуація $S(t)$, як образ, описується вектором ознак, що характеризують відповідний об'єкт, та визначається деяким відношенням на множині параметрів $\{Y\}$, яка характеризується множиною класів

ситуацій $\{K_S\}$, що відображені в сценарії керування, множиною алгоритмів класифікації $\{K_A\}$, а також правилами вибору алгоритмів класифікації $\{P_K\}$.

$$\{Y\} = \{K_S, K_A, P_K\}, \quad (5)$$

В даній предметній області в якості образу приймається множина станів роботи ДА, що дозволяє однозначно ідентифікувати ситуацію і віднести її до певного класу.

При реалізації сценаріїв бази знань системи керування ДА було запропоновано наступний варіант представлення знань. Для виконання поставлених задач пропонується використання представлення знань у вигляді сценаріїв, використовуючи фреймову модель. Сценарій уявляється деякою мережею, вершинами якої є факти, а дугами – зв’язки, що описують відносини спеціального типу, наприклад “причина – наслідок”, “частина – ціле”. Сценарії використовуються як засіб представлення проблемно-залежних каузальних знань і задаються у вигляді фреймоподібних спискових структур.

Характерними особливостями сценаріями керування, які будуються для інтелектуальної системи керування ДА, є врахування семантичних закономірностей та самоорганізаційних особливостей процесів дифузії. Виходячи з особливостей процесів екстракції та їх дослідження, системи такого типу можна характеризувати наявністю русел та джокерів, які є властивими для хаотичних систем [8]. Тому доцільним методом побудови сценаріїв є сценарний аналіз, що базується на концепції сценарного обчислення: визначення пучків сценаріїв (сценарних просторів) і відповідних їм обрамим пакетам невизначеностей та стратегій. В свою чергу над кожним з сценаріїв здійснюються певні операції.

Стратегії сценаріїв керування ДА будуються на основі стратегії особи, що приймає рішення (ОПР), в рамках повного циклу прийняття рішення та характерних властивостей процесу екстракції визначених шляхом комп’ютерної обробки результатів експерименту.

Реалізацію сценаріїв керування технологічними процесами доцільно здійснювати на основі нечіткої моделі представлення знань, попередньо формалізувавши змінні, якими характеризуються даний процес. Такий спосіб є достатньо гнучким та зручним для представлення логічних відношень між елементами сценаріїв. Використання нечітких моделей дозволяє не тільки вказати належність певного елементу даній множині, а й ступінь цієї належності.

Безумовними перевагами нечітких моделей порівняно з іншими методами (заснованими на теорії планування експерименту, баєсовський підхід, метод фазового інтервалу, логічне програмування) є можливість проведення швидкого моделювання складних динамічних систем та їх порівняльний аналіз, можливість використання нечітких вхідних даних (наприклад, результатів лабораторних досліджень чи органолептичних оцінок) та представлення знань, що містяться в даних, в зрозумілому для оператора вигляді.

Системи з нечіткою логікою функціонують за одинаковим принципом: результати вимірювань фазифікуються (переводяться в нечіткий формат), обробляються, дефазифікуються і у вигляді уніфікованих сигналів подаються на виконавчі механізми. Нечітка логіка базується на лінгвістичній апроксимації.

Основна ідея лінгвістичної апроксимації полягає в формалізації причинно-наслідкових зв'язків між змінними “ входи (фактори) - вихід ” за допомогою опису цих зв'язків природною мовою з застосуванням теорії нечітких множин та лінгвістичних змінних.

Формально, лінгвістична змінна описується такими параметрами : X - ім'я змінної; T - терм-множина, кожен елемент якої задається нечіткою множиною на універсальній множині U ; G – синтаксичні правила, що утворюють назви термів; M – семантичні правила, що задають функції належності нечітких термів.

Функції належності зручно задавати в параметричній формі. Найбільшу популярність отримали трикутна, трапецевида, гаусова, сигмоїdalна та Пі-подібна функції належності.

Так як, Пі-подібна функція дозволяє здійснити плавний перехід від пессимістичної до оптимістичної оцінки нечіткого числа, тому для побудови функції належності змінної “рН середовища” було використано саме її. На рис.2 показано побудову даних функцій та наведені визначення терм – множин змінної.

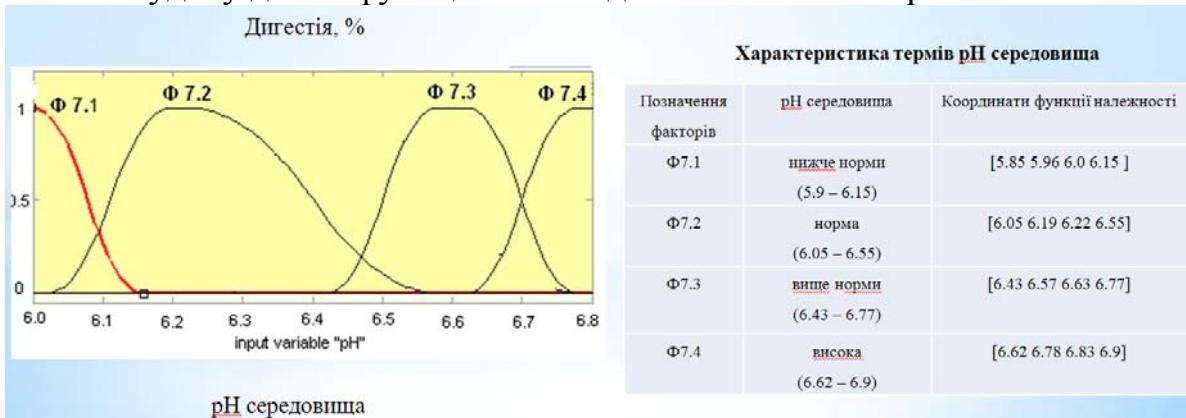


Рис. 2. Функції належності лінгвістичної змінної “рН середовища”

Реалізація КСЦ системи керування ДА здійснюється на основі нечіткої моделі представлення знань. Такий спосіб є достатньо гнучким та зручним для представлення логічних відношень між елементами сценарій.

Формування управлюючої послідовності інструкцій для системи керування ДА проходить при допомозі процедури логічного висновку на етапі роботи інтелектуальної системи керування ДА. Основою для запуску машини висновку є виникнення ситуації і її повне розпізнання. При цьому проходить побудова деякої послідовності виду:

$$S_w = \sum_{i=1}^n S_i + \sum_{j=1}^m S_j + \sum_{k=1}^p S_k , \quad (6)$$

де i - номер блоку сценаріїв, виходячи з пріоритетної стратегії вибору, j - номер сценарію, виходячи з ознак образу ситуації; k -тий крок виконання обраного фрагмента сценарію.

У основі методу побудови послідовності S_w , є принцип деталізації, який полягає у виборі альтернатив при побудові розширеного сценарію на основі укрупненої послідовності дій у відповідності з послідовністю:

$$S_w \rightarrow \Omega S_l \rightarrow \text{деталізація процедур.}$$

Процеси сценарного керування, що протікають в автоматизованій системі керування ДА, слабко формалізуються через свою недетермінованість (динаміку зміни можливих стратегій). Ця обставина приводить до складності апарату, що моделює логічну структуру керування цим процесом. Як інструмент для моделювання й дослідження якісних характеристик динамічних систем і процесів широко використовується апарат мереж Петрі [9].

Систему A назовемо керованою системою із двійковою логікою, якщо система A має множину компонентів $P = \{p_i\}, i = \overline{1, n}$ з різними характеристиками; кожний з компонентів перебуває в одному із двох станів: активний або не активний; на множині компонентів $P = \{p_i\}, i = \overline{1, n}$ визначена множина функцій переходу від одного стану до іншому, кожна з яких залежить від деякої системної події. Якщо серед функцій переходу є залежні від інтерактивного впливу, систему A назовемо інтерактивно керованою системою з двійковою логікою.

При формуванні сценаріїв керування ДА станом або *сценарієм* S_i системи A назовемо набір активних компонентів

$$S_i = \{p_i^{k1}, p_i^{k2}, \dots p_i^{kr}\} \subseteq P, \quad (7)$$

де для $\forall p_i^k \in P_{ii}, p_i^k \in S_i$, якщо стан p_i^k : активний переход від стану до стану здійснюється стрибком, за допомогою активізації іншого набору життєвих станів ДА.

Процес функціонування подібної системи є недетермінованим, оскільки заздалегідь неможливо з повною достовірністю прогнозувати який з наборів може бути активізований в i -й момент часу. Цей процес може бути формалізований у вигляді концептуальної моделі, побудованої на базі теорії мереж Петрі. В основі цієї моделі лежить твердження про те, що логічна структура певної системи є обмежена мережа Петрі $N = \{P, T, F, H, M_o\}$, де $P = \{p_i\}, i = \overline{1, n}$ - множина позицій; $T = \{t_j\}, j = \overline{1, m}$ - множина переходів, причому $P \cap T = \emptyset$; F_i і H - відображення $F: P \longrightarrow T; H: T \longrightarrow P$, що задають матрицями інцидентності $F: P \times T \longrightarrow \{0, 1\}$ і $H: T \times P \longrightarrow \{0, 1\}$, причому $F(p, t) = 1$, якщо переход t інцидентний позиції p , $H(t, p) = 1$, якщо позиція P інцидентна переходу t ; M_o - множина всіх можливих переходів від одного стану системи до іншого; зміст відображення F_i і H очевидний.

У рамках даної моделі представлення сценаріїв множина компонентів системи є множина позицій P ; стан системи визначається множиною активних компонентів; активному компоненту відповідає позначена позиція; активній множині компонентів - деяка розмітка M_o ; множині активних - множина припустимих; початковій множині активних компонентів - початкова розмітка M_o ; T - множина всіх можливих переходів від одного стану системи до іншого; зміст відображення F_i і H очевидний.

Для того, щоб будь-який переход $\forall t_e \in T$ був досяжний з розмітки M_o і розмітка будь-якої позиції P_i була обмежена при функціонуванні мережі $(\forall p_i \in P_m (p_i) \leq 1)$ - досить виконання умови:

$$\prod_{j=1}^m \bigcup_{j=1}^{m+1} \bigcap_{k=1}^n \left(\int_{kj} \longrightarrow h_{ik}^* \right) = true$$

де $\cap, \cup, \longrightarrow$ - логічні функції кон'юнкції, диз'юнкції та імплікації відповідно, $f_{kj} \in F, h_{ik}^* \in H^*$ - елементи матриць інцидентності, причому розширення матриця H^* отримана з матриці H шляхом доповнення рядком $h_{m+1,1} \dots h_{m+1,n}$, де $h_{m+1,i} = m_o(p_i)$.

Всі переходи мережі, якої досяжні з розмітки M_o , можна представити позиційно еквівалентної з розміткою M_o мережею, у якої дерево досяжності збігається з деревом досяжності вихідної мережі, а топологія задовільняє умові досяжності будь-якого переходу.

Сказане дозволяє виділити із класу обмежених мереж Петрі підклас, названий TS-мережею Петрі.

Виділений клас обмежених *TS-мереж* має ряд властивостей, головними з яких є наступні:

1. В обмеженій *TS-мережі* Петрі для $\forall t_j$, дозволеного в рамках сценарію S_i , виконані дві умови:

1.1. всі вершини p_{i1}, \dots, p_{ik} , що становлять сценарій S_i і визначають спрацьовування переходу t_j або існує хоча б один інший переход t_i такий, що вершини p_{i1}, \dots, p_{ik} здобувають розмітку одночасно в результаті спрацювання цього переходу t_i .

1.2. розмітка M_i , що визначає сценарій S_i , який збігається з вектором-стовпцем матриці F , що відповідає переходу t_j , $\forall p_i \in PM_i(p_i) = F(p_i, t_j)$. Причому можливо існування іншого, відмінного від t_j , переходу t_k

$$\forall p_i \in PF(p_i, t_k) = F(p_i, t_j), \quad (8)$$

де $t \neq k$.

Це означає, що обмежена *TS-мережа* в процесі функціонування переходить від стану до стану в результаті послідовного спрацьовування ланцюжка переходів. Зміна станів системи спричиняє зміну сценаріїв: всі фішки, що позначили вершини сценарію S_i в результаті спрацьовування переходу t_i перейдуть до вершин сценарію S_j в результаті спрацьовування дозволеного в рамках сценарію S_i переходу.

Множина переходів в обмеженій *TS-мережі* Петрі є множина, динамічно сформована в процесі конструювання або в процесі формування структури мережі.

Розглянутий апарат обмежених TS-мереж Петрі дозволяє побудувати алгебру для адекватного логічного моделювання динамічних недетермінованих структур і процесів. У даному дослідженні обґрутовано виділення класу мереж, що володіють деякими спеціальними властивостями, істотними для класу розглянутих завдань. Ці властивості дозволяють визначити набір операцій для конструювання коректних мереж з під мереж для реалізації сценаріїв керування.

На основі вище розглянутого реалізуємо А-сценарій керування ДА (рис.3).

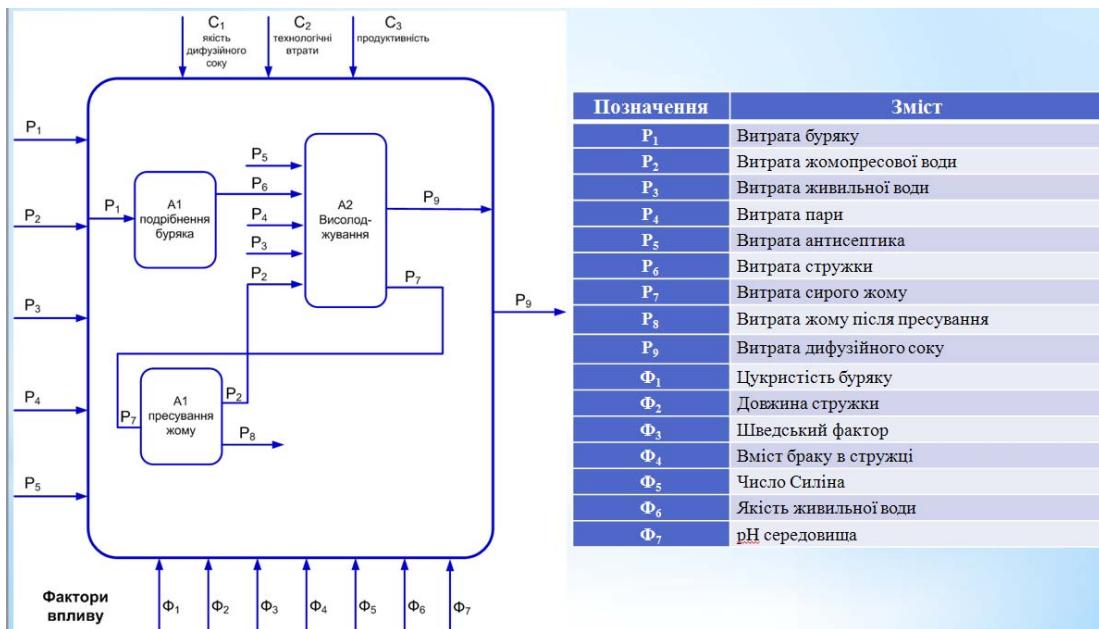


Рис. 3. Узагальнений А0 – сценарій проходження процесів екстракції

При функціонуванні системи керування можливе виникнення кількох конфліктних ситуацій, при цьому необхідно встановити оптимальну послідовність їх вирішення (план вирішення).

Тому в базу знань введений інтегрований планувальник, що здійснює ранжування ситуацій в порядку зменшення їх важливості та терміновості. Дифузійний апарат просторово обмежений об'єкт, виконуючий конкретну сукупність технологічних операцій, з визначеними ресурсами на вході і результатами роботи на виході.

Кожну технологічну операцію окрема конструкція, представлена декількома елементами та оптимізуючими функціоналами. При формуванні сценарію враховується, що кожна технологічна операція потребує керування.

Сукупність таких операцій утворює функцію, а сукупність функцій – задачу керування. Таким чином задача керування технологічним процесом екстракції цукру складається із задач узгодженого вибору керуючих дій в залежності від виробничої ситуації та прямих показників цільових функцій керування ДА.

Висновки

На основі проведенного аналізу експертної та експериментальної інформації, із врахуванням атрактивної та ситуаційної поведінки об'єкта управління, розроблені сценарії управління дифузійним відділенням цукрового заводу. Виявлені особливості невизначеностей, що проявляються в процесі функціонування об'єкта управління та сформульовані задачі оперативного технологічного моніторингу для ефективної реалізації стратегій управління.

Список літератури: 1. Большаков А. А. Задачи интеллектуализации управления в организационно-технических системах / А. А. Большаков // Математические методы в технике и технологиях: Сб. трудов 17 Международ, науч. конф. Кострома: КГТУ, 2004. - Т. 6. - С. 76-78. 2. Кульба В. В. Методы формирования сценариев развития социально-экономических систем/ В. В. Кульба, Д. А. Кононов, С.А. Косяченко, А. Н. Шубин;-М.:Синтег, 2004.-296с. 3. Юдицкий С.А. Сценарный подход к моделированию поведения бизнес- систем. – М.: СИНТЕГ, 2001. – 112 с. 4. Трахтенгерц Э. А., Шершаков В. М., Камаев Д. А. Компьютерная поддержка

управления ликвидацией последствий радиационного воздействия / РАН, Институт проблем управления им. В.А.Трапезникова, Научно-производственное объединение "ТАЙФУН". — М.: ООО "НПО СИНТЕГ", 2004. — 456 с. 5. Малинецкий Г., Потапов А. Джокеры, русла или поиски третьей парадигмы // Знание – сила №3, 1998. - Режим доступу: <http://www.zsila.ru>. – Заголовок з екрану. 6. Зігунов О. М., Кишенько В. Д. Аналітичні задачі підсистеми технологічного моніторингу дифузійного відділення цукрового заводу // Цукор України, 2012.- №6-7(78-79) - С 32-37. 7. Кишенько В. Д. Задачі технологічного моніторингу в системах керування виробничими процесами технологічних комплексів // Автоматизація виробничих процесів, 2006.- №2(23) - С 48-52. 8. Липницкий С. Ф. Моделирование интеллектуальных процессов в инженерных информационных системах / АН Беларуси, Институт технической кибернетики / Под ред. Ю. М. Шамаева/ С. Ф.Липницкий, Н. А.Ярмош; — Минск.: Беларуская навука, 1996. — 221 с. 9. Питерсон Дж. Теория сетей Петри и моделирование систем / Пер. с англ.- М.: Мир, 1984. – 264 с.

УДК 681.518.3

Технологический мониторинг при сценарном управлении производственными процессами / Зигунов А. М., Кишенько В. Д. // Вестник НТУ «ХПИ». Серия «Новые решения в современных технологиях». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2012. - № 44(950). С. 25 – 36.

В статье сформулирована задача управления процессом экстракции сахара с точки зрения сценариев оптимизации показателей качества, затрат и производительности. Рассмотрено применение эффективных программных и аппаратных средств автоматизации, а также внедрением подсистем технологического мониторинга, предназначенных для выборки из исходной технологической информации необходимого объема для решения соответствующей задачи. Реализовано А-сценарий управления диффузионным аппаратом. Из.: 3. Библиогр.: 9 назв.

Ключевые слова: технологический мониторинг, сценарный подход, сеть Петри

UDK 681.518.3

Technological monitoring at scenario control of production processes / Zigunov O. M., Kishenko V. D. / Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2012. - № P.44(950). 25 – 36.

In the article problem of managing the process of extracting sugar from the view script optimization of quality, cost and performance. Application of effective software and hardware automation, and monitoring the implementation of technological subsystems that are designed to sample from the original technological information required volume for the solution of the problem. Implemented A-control script diffusers. Im.: 3: Bibliogr.: 9

Keywords: technological monitoring, scenario approach, Petri net

Надійшла до редакції 30.06.2012

УДК 656.135.073

I. Е. ЛИННИК, канд.техн.наук, доц., ХНАМГ, Харків

МОДЕЛЬ ЕВОЛЮЦІЇ СИСТЕМИ «ВТМС» У РОЗІМКНУТОМУ СТАНІ

Розглянуто модель еволюції системи «водій – транспортний засіб – транспортна мережа – середовище» у розімкнутому стані. Визначені тривалості інтервалів здобуття і вилучення зі структури системи різних компонентів і час детермінованого стану. Из.:0,Библиогр.: 8 назв.

Ключові слова: еволюція, розімкнений стан, детермінований стан.

© I. E. ЛИННИК, 2012

Вступ

Для моделювання еволюції системи «водій – транспортний засіб – транспортна мережа – середовище» (ВТМС), що знаходиться у розімкнутому в організаційному відношенні стані можливо застосовувати метод еволюційно-ймовірнісного моделювання Гаврилова, розвинутий І. В. Мусієнко [1 – 4].

Еволюція системи «водій – транспортний засіб – транспортна мережа – середовище» у розімкнутому стані

Розмикання системи ВТМС розширює її елементний склад за рахунок підключення до неї нової частини середовища, призначеної для асиміляції. Тому

$$V_e + V_c + V_s = V_{nc} - V_c. \quad (1)$$

де V_{nc} - швидкість зміни стану нової частини середовища.

Отже, розімкнутий стан системи ВТМС еквівалентний замкнутому стану системи «ВТМС – нова частина середовища» (для скорочення приймено «нове середовище»). Через те, що система ВТМС ототожнюється з водієм, тоді як еквівалентну можна розглядати систему «водій – нове середовище».

Умову адекватності між водієм і новим середовищем можна представити у вигляді

$$\frac{dH_{nnc}}{dt} - \frac{dH_{nc}}{dt} = \frac{dH_{ns}}{dt} + \frac{dH_{ne}}{dt} + \frac{dH_{nc}}{dt}, \quad (2)$$

де H_{ne} , H_{nnc} , H_{nc} , H_{ns} - поточні значення ентропії водія, нового середовища, середовища і системи ВТМС в цілому відповідно.

Із «новим середовищем» взаємодіє підсистема «водій». Враховуючи умову (2), можна класифікувати дану взаємодію як слабку ймовірнісну взаємодію [5]. У результаті такої взаємодії між водієм і новим середовищем установлюється адекватність за рівнем відносної організації

$$R_e \approx R_{nc}, \quad (3)$$

де R – відносна організація.

Під відносною організацією розуміють уведене К. Шеноном поняття надмірності, яке Г. Ферстер [6] запропонував оцінювати як

$$R = 1 - \frac{H_n}{H_m}, \quad (4)$$

де H_n , H_m - поточна і максимальна ентропії системи відповідно.

Стимулом для пошуку підсистемою «водій» деякої безлічі законів розподілу, які характеризуються значенням рівня організації, адекватного новому середовищу, є неузгодженість за відносною організацією

$$m_R = R_{nc} - k_R R_e = (1 - k_R) - \left(\frac{H_{nnc}}{H_{mnc}} - k_R \frac{H_{ne}}{H_{mb}} \right), \quad (5)$$

де k_R - коефіцієнт пропорційності; m_R - неузгодженість за відносною організацією.

З (5) виходить, що адекватність за відносною організацією між підсистемою «водій» і новим середовищем для слабкої імовірнісної взаємодії встановлюється тільки тоді, коли

$$\begin{aligned} H_{nnc} &= H_{mnc}, \\ H_{ne} &= H_{me}, \end{aligned} \quad (6)$$

тобто у випадку повністю дезорганізованого середовища і системи.

Розглянемо далі динаміку підсистеми «водій – транспортний засіб – транспортна мережа» у взаємодії із новим середовищем.

Зневажаючи виробництвом ентропії усередині системи і враховуючи, що повна зміна ентропії системи або її частин дорівнює сумі ентропії, яка здобувається чи вилучається [7, 8], для підсистеми «водій» можна записати

$$\begin{aligned} \frac{dH_{e3}}{dt} &= 2V_e, \\ \frac{dH_{ee}}{dt} &= V_e + V_c, \\ \frac{dH_{ne}}{dt} &= 3V_e + V_c. \end{aligned} \quad (7)$$

У свою чергу для нового середовища

$$\begin{aligned} \frac{dH_{nc3}}{dt} &= V_e + V_c, \\ \frac{dH_{ncb}}{dt} &= 2V_e, \\ \frac{dH_{nnc}}{dt} &= 3V_e + V_c, \end{aligned} \quad (8)$$

де H_{ne} , H_{nnc} - поточні значення ентропії підсистеми «водій» і нового середовища відповідно; H_{e3} , H_{nc3} - ентропія, що здобувається підсистемою «водій» і новим середовищем відповідно; H_{ee} , H_{ncb} - ентропія, що вилучається із підсистеми «водій» і нового середовища відповідно.

Увівши початкові умови: при $t_3 = 0$, отримаємо часткові рішення систем рівнянь (7) і (8) у вигляді

$$\begin{aligned} H_{e3} &= H_{e3}^0 + 2V_e t_3, \\ H_{ee} &= H_{ee}^0 + (V_e + V_c) t_3, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} H_{ne} &= H_{ne}^0 + (3V_e + V_c) t_3, \\ H_{nc3} &= H_{nc3}^0 + (V_e + V_c) t_3, \\ H_{ncb} &= H_{ncb}^0 + 2V_e t_3, \\ H_{nnc} &= H_{nnc}^0 + (3V_e + V_c) t_3. \end{aligned} \quad (10)$$

Динаміка абсолютної організації підсистеми «водій»:

$$Q_e = Q_e^0 - \Delta Q_e = Q_e^0 - (V_e - V_c) t_3, \quad (11)$$

і нового середовища:

$$Q_{nc} = Q_{nc}^0 + \Delta Q_{nc} = Q_{nc}^0 + (V_c - V_e) t_3. \quad (12)$$

Динаміка максимальної ентропії підсистеми «водій»:

$$H_{me} = H_{me} + Q_e = H_{me}^0 + 2(V_e + V_c) t_3, \quad (13)$$

і нового середовища:

$$H_{mnc} = H_{mnc} + Q_{nc} = H_{mnc}^0 + 2(V_e - V_c) t_3. \quad (14)$$

Поточне значення відносної організації підсистеми «водій»:

$$R_e = 1 - \frac{H_{\text{пв}}^0 + (3V_e + V_c)t_3}{H_{\text{мв}}^0 + 2(V_e + V_c)t_3}, \quad (15)$$

нового середовища:

$$R_{nc} = 1 - \frac{H_{\text{пнс}}^0 + (3V_e + V_c)t_3}{H_{\text{мнс}}^0 + 2(V_e + V_c)t_3}. \quad (16)$$

Згідно (6) у момент установлення адекватності між підсистемою «водій» і новим середовищем $Q_e = 0$, $Q_{nc} = 0$, $R_e = 0$, $R_{nc} = 0$. Тому інтервали часу встановлення адекватності для підсистеми «водій» і нового середовища визначаються рівняннями:

$$\begin{aligned} t_3^e &= \frac{Q_e^0}{V_e - V_c}, \\ t_3^{nc} &= \frac{Q_{nc}^0}{V_e - V_c}, \end{aligned} \quad (17)$$

де t_3^e - час установлення адекватності для підсистеми «водій»; t_3^{nc} - час установлення адекватності для нового середовища.

Підстановка (17) в (13) дає

$$H_{m6}^* = H_{m6}^0 + 2Q_e^0 \frac{V_e + V_c}{V_e - V_c}. \quad (18)$$

Розділивши (18) на H_{m6}^0 , отримаємо коефіцієнт приросту максимальної ентропії підсистеми «водій»:

$$K_1 = 1 + 2 \frac{Q_e^0}{H_{m6}^0} \cdot \frac{V_e + V_c}{V_e - V_c}. \quad (19)$$

Аналогічні перетворення дозволяють одержати коефіцієнт приросту поточної ентропії:

$$K_2 = 1 + \frac{Q_e^0}{H_{m6}^0} \cdot \frac{3V_e + V_c}{V_e - V_c}. \quad (20)$$

Для того, щоб користуватися лінеаризованими рівняннями, необхідно накласти обмеження на швидкості зміни стану частин системи «водій – нове середовище».

При встановленні динамічної рівноваги, також як і у випадку замкнутого стану системи, установлюється оптимальне співвідношення між поточною ентропією та абсолютною організацією системи:

$$G = G_{opt}. \quad (21)$$

Через те, що в розімкнутому стані поточна ентропія підсистеми «водій» збільшується за рахунок руйнування детермінованих зв'язків, а абсолютна організація зменшується, тоді коефіцієнт стохастичності змінюється від 0 до G_{opt} . Зростання випадкових зв'язків при $G < G_{opt}$ свідчить про прогресивність процесу. Як тільки коефіцієнт стохастичності системи стає більше G_{opt} , прогресивним стає процес збільшення детермінованих зв'язків, тобто процес накопичення інформації. Це призводить до замикання системи. Замикання системи свідчить про перехід її на більш високий структурний рівень.

Момент замикання системи може бути визначений із співвідношення

$$G_{opt} = \frac{H_{ne}}{Q_{ne}} = \frac{H_{ne}^0 + (3V_e + V_c)t_k}{Q_{ne}^0 - (V_e - V_c)t_k}. \quad (22)$$

Тому

$$t_k = \frac{G_{opt}Q_{ne}^0 - H_{ne}^0}{4V_e}. \quad (23)$$

Інтервал t_k визначає інтервали розімкнутого стану першого циклу еволюції (час формування детермінізму в системі).

В інтервалах розімкнутого стану другого циклу еволюції (час руйнування детермінізму в системі) змінюється співвідношення між швидкостями здобуття і вилучення ентропії. Тому

$$\begin{aligned} Q_e &= Q_e^0 + (V_e - V_c)t_3, \\ Q_{nc} &= Q_{nc}^0 - (V_c - V_e)t_3, \\ H_{me} &= H_{me}^0 + 4V_e t_3, \\ H_{mnc} &= H_{mnc}^0 + 4V_e t_3. \end{aligned} \quad (24)$$

Тривалість інтервалів другого циклу дорівнює тривалості інтервалів першого циклу еволюції.

Висновки

Запропонований підхід до моделювання еволюції ергономічної системи «водій – транспортний засіб – транспортна мережа – середовище» (ВТМС) дозволяє прогнозувати стан компонентів системи не тільки для першого циклу еволюції (на етапах формування детермінізму), що було розглянуто у роботах Е. В. Гаврилова, Н. В. Яреценко, І. В. Мусієнко та інших авторів, але і на другому циклі (на етапах руйнування детермінізму, декомпозиції відносин у системі). Цей підхід відрізняється від відомих раніше тим, він дозволяє прогнозувати стан не тільки окремих компонентів, але і всієї системи в цілому.

Список литератури: 1. Прогнозирование расчетных характеристик для проектирования и эксплуатации автомобильных дорог / [Григоров М. А., Гаврилов Э. В., Григорова Т. М., Доля В. К.]. – Херсон: Надднепряночка, 2006. – 192 с. 2. Гаврилов Э. В. Долгосрочное прогнозирование расчетных характеристик на автомобильном транспорте / Э. В. Гаврилов, Н. В. Яреценко, И. В. Мусиенко // Вестник ХГАДТУ. – 2000. – Вып.12 – 13. – С. 23 – 30. 3. Гаврилов Э. В. Модель эволюции системы «человек-автомобиль-среда» / Э. В. Гаврилов, Н. В. Дацко // Вестник ХГАДТУ. – 1995. – Вып.1. – С. 27 – 30. 4. Мусиенко И. В. Долгосрочное прогнозирование расчетных нагрузок на автомобильных дорогах: дис. ... канд. техн. наук : 05.22.11 / И. В. Мусиенко. – Х., 2004. – 155 с. 5. Атомонов Ю. Г. Принципы нейродинамики / Атомонов Ю. Г. – К. : Наукова думка, 1974. – 200 с. 6. Ферстер Г. О. О самоорганизующихся системах и их окружении / Г. О. Ферстер // Самоорганизующиеся системы. - М. : Мир, 1964. 7. Теория моделей в процессах управления / [Б. Н. Петров Б. Н., Г. М. Уланов Г. М., И. И. Гольденблат И. И., С. В. Ульянов С. В.]. – М. : Наука, 1978. – 242 с. 8. Коган А. В. Биологическая кибернетика / А. В. Коган. – М. : Высшая школа, 1972. – 382 с.

УДК 656.135.073

Модель эволюции системы «ВТСС» в разомкнутом состоянии / Линник И. Э.//
Вестник НТУ «ХПИ». Серия «Новые решения в современных технологиях». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2012. – № 44(950) . С. 36 - 41

Рассмотрена модель эволюции системы «водитель – транспортное средство – транспортная сеть – среда» в разомкнутом состоянии. Определены продолжительности интервалов приобретения и удаления из структуры системы различных компонентов и время детерминированного состояния. Библиогр.: 8 назв.

Ключевые слова: эволюция, разомкнутое состояние, детерминированное состояние.

UDK 656.135.073

Model of evolution system «DVNE» in the opened condition/ Lynnyk I. E.// Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2012. - №44(950). P. 36 – 41.

The model of evolution system «the driver – e vehicle – a transport network – environment» in the opened condition. Durations intervals of acquisition and removal from structure of system various components and time of the determined condition. . Bibliogr.: 8

Keywords: the evolution, the opened condition, the determined condition.

Надійшла до редакції 30.07.2012

УДК 656.13:625.7

Л. С. АБРАМОВА, канд. техн. наук, доц., ХНАДУ, Харьков;

Г. Г. ПТИЦА, ассис, ХНАДУ, Харьков

МЕТОД КЛАССИФИКАЦИИ ЧАСТНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АВАРИЙНОСТИ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ КАТЕГОРИЙ

Предложен метод классификации частных коэффициентов аварийности для оценки уровня безопасности дорожного движения. Обосновано применение методов многомерного статистического анализа при объединении частных коэффициентов аварийности по однородности признаков. Получены устойчивые классы частных коэффициентов аварийности по техническим категориям дорог для оценки влияния условий движения на уровень безопасности дорожного движения. Из.: 3. Библиогр.: 12 назв.

Ключевые слова: итоговый коэффициент аварийности, частные коэффициенты аварийности, кластерный анализ, технические категории автомобильных дорог

Введение

Режим и безопасность движения автомобилей в значительной степени зависят от совокупности параметров, которые осуществляют позитивное или негативное влияние на дорожное движение. Для оценки условий движения, проф. В.Ф. Бабковым был предложен метод построения графиков итоговых коэффициентов аварийности [1]. Этот метод нашел широкое практическое применение для оценки влияния условий движения (УД) на безопасность дорожного движения (БДД), определения наиболее опасных участков и сравнения вариантов схем организации дорожного движения.

Значение частных коэффициентов аварийности K_1-K_{18} , входящих в определение итогового коэффициента аварийности, зависят от различных параметров условий движения и выбираются в Украине по М218-03450778-652:2008 [2]. Автор метода «итогового коэффициента аварийности», профессор В.Ф. Бабков, ранее указывал, что было бы ошибочным считать разработку метода завершенной. Установленный перечень частных коэффициентов аварийности не

© Л.С. АБРАМОВА, Г.Г. ПТИЦА, 2012

является исчерпывающим, а их значения окончательными. Дорожные организации, которые проводят учет и анализ ДТП, могут устанавливать дополнительные коэффициенты, которые учитывают местные условия движения. Все это обуславливает достоинства и, в то же время, ограничения в применении данного метода, а именно:

- количество и разнообразие параметров условий движения требуют больших временных и физических затрат на их определение;
- каждая дорожная организация, каждый инженер могут свободно трактовать различные условия движения по своему при определении значения частных коэффициентов аварийности, поскольку в методике В.Ф. Бабкова даются лишь некоторые промежуточные значения диапазона изменения параметров дорожных условий.

Выявленные особенности применения существующего метода позволили сформулировать цель данного исследования, которая состоит в формировании групп частных коэффициентов аварийности по однородным признакам, что влияет на определение итогового коэффициента аварийности.

Подобные цели в своих исследованиях ставили как ученые ближнего и дальнего зарубежья [3,4], так и отечественные ученые [5]. В работе [3] авторы определили значения частных коэффициентов аварийности для современных транспортно-эксплуатационных качеств дорожной сети и состояния транспортных потоков, при этом количество частных коэффициентов аварийности не изменяли. В работе [4] авторы провели упорядочивание параметров инфраструктуры дороги двумя методами многомерного статистического анализа для расчета «Коэффициента инфраструктуры», который является аналогом итогового коэффициента аварийности в нашей стране. В работе [5] обоснована возможность объединения параметров условий движения методами кластерного анализа для определения итогового коэффициента аварийности, но результаты работы [5] были получены в основном на основании метода экспертных оценок, что есть выражением субъективных взглядов на исследуемые параметры отдельно взятых людей.

Таким образом проблема усовершенствования определения итогового коэффициента аварийности, как основного показателя безопасности дорожного движения, актуальна.

Постановка задачи исследования

Каждый из частных показателей оценки безопасности движения на автомобильных дорогах связан с определенными параметрами транспортных потоков и транспортной сети (интенсивность, ширина обочин и проезжей части, продольный профиль дороги, радиус кривых в плане). Их можно рассматривать как отдельные элементы, обладающие своими классификационными признаками, его определяющими, т.е. можно сформировать отдельные группы показателей безопасности.

Для подобной процедуры применяют методы многомерного статистического анализа: кластерный и дискриминантный анализ [6].

В области дорожного движения применение кластерного анализа известны работы Кочерги В.Г. с целью построения классификации различных типов

распределения скоростей при оценке и прогнозировании параметров дорожного движения [7], Корчагина В.А. и Кадасева Д.А. для классификации регулируемых перекрестков [8], Гюлева Н.У. для исследований влияния транспортного затора на состояние водителей [9].

Для классификации исследуемых параметров, частных коэффициентов аварийности (X_1, X_2, \dots, X_n), каждый из которых описывается набором классификационных признаков $X_i = \{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im}\}$, $i=1,n$, необходимо провести разбиение на отдельные классы с учетом всех группировочных признаков одновременно [10]. При этом, на начальном этапе не указываются четкие границы класса и не известно, сколько же классов целесообразно выделить в исследуемой совокупности. Следовательно, необходимо выявить образование одинаковых по классификационным признакам классов частных коэффициентов аварийности.

Основная часть

Для проведения кластеризации методами многомерного статистического кластерного анализа, необходимо определить признаки частных коэффициентов аварийности. Выбор признаков в кластерном анализе является одним из наиболее важных этапов в исследовательском процессе, но, к сожалению, одним из наименее разработанных. Основная проблема состоит в том, чтобы найти такую совокупность признаков, которая наилучшим образом отобразит сходство. В идеальном случае, признаки должны выбираться в соответствии с ясно сформулированной теорией, которая лежит в основе классификации.

В качестве целевой функции кластеризации выбрана степень влияния частных коэффициентов аварийности на уровень безопасности дорожного движения. Тогда набором классификационных признаков частных коэффициентов аварийности будет: минимальная степень влияния на уровень БДД (x_1), максимальная степень влияния на БДД (x_2), арифметическое среднее диапазона изменения частного коэффициента аварийности (x_3).

Для проведения процедуры кластеризации частных коэффициентов аварийности введены следующие условные обозначения:

X_1, X_2, \dots, X_n – совокупность частных коэффициентов аварийности.

$X_i = \{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im}\}$ – i -й частный коэффициент аварийности с его классификационными признаками ($i=1,n$);

m – количество классификационных признаков частных коэффициентов аварийности;

n – количество частных коэффициентов аварийности, принимающих участие в классификации;

D – матрица расстояний между элементами совокупности.

Перед проведением кластеризации была выявлена необходимость в выявлении классификации частных коэффициентов аварийности с учетом особенностей значений параметров УД для различных технических категорий автомобильных дорог. При оценке параметров условий движения на автомобильных дорогах согласно ДБН – В.2.3-4:2007 «Сооружения транспорта. Автомобильные дороги» [11] по методике проф. В.Ф. Бабкова был произведен

выбор частных коэффициентов аварийности, влияющих на итоговый коэффициент аварийности для каждой категории дорог в отдельности (табл. 1).

Таблица 1- Значения исходных данных проведения кластеризации частных коэффициентов аварийности по категориям дорог для Ia категории дороги

Показатель совокупности	Обозначение по методике Бабкова В.Ф.	Условное обозначение	Классификационный признак		
			x ₁	x ₂	x ₃
1	2	3	4	5	6
интенсивность на четырёхполосной дороге и более	K ₁	X4	1	3,4	2,2
ширина проезжей части при укрепленных обочинах	K ₂	X5	0,5	0,5	0,5
продольный уклон	K ₄	X9	1	1,25	1,125
радиус кривых в плане	K ₅	X10	1	1,25	1,125
видимость в плане	K ₆	X11	1	2	1,5
ширина проезжей части мостов в отношении к ширине проезжей части	K ₇	X13	1	6	3,5
длина прямых участков	K ₈	X14	1	2	1,5
тип пересечения	K ₉	X15	0,35	0,35	0,35
количество основных полос на проезжей части для прямых направлений движения	K ₁₂	X18	0,65	0,65	0,65
коэффициент сцепления	K ₁₆	X22	0,75	2,5	1,625
ширина разделительной полосы	K ₁₇	X23	0,4	1	0,7
расстояние от кромки проезжей части до обрыва с ограждением	K ₁₈	X25	1	2,2	1,6

Аналогичным образом были сформированы исходные данные кластеризации частных коэффициентов аварийности для автомобильных дорог всех технических категорий.

Перед началом кластеризации все признаки были подвергнуты процедуре нормирования (табл. 2):

$$c_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_{x_{ij}}} , \quad (1)$$

где c_{ij} - значение признака кластеризации после нормировки;

x_{ij} - значение j -го признака кластеризации i -го частого коэффициента аварийности;

\bar{x}_j - среднее значение j -го признака кластеризации по всем частным коэффициентам аварийности;

$\sigma_{x_{ij}}$ - среднеквадратическое отклонение значение j -го признака кластеризации i -го частого коэффициента аварийности.

Таблица 2- Результаты нормировки значений исходных данных для Ia категории дороги

Условное обозначение	Классификационный признак		
	x_1	x_2	x_3
1	2	3	4
X4	0,74636518	0,939688012	0,963965602
X5	-1,15924804	-0,907834181	-0,997620261
X9	0,74636518	-0,430026717	-0,276448988
X10	0,74636518	-0,430026717	-0,276448988
X11	0,74636518	0,0477807464	0,156253776
X13	0,74636518	2,59608722	2,46400185
X14	0,74636518	0,0477807464	0,156253776
X15	-1,73093201	-1,00339567	-1,17070137
X18	-0,587564077	-0,812272688	-0,824539156
X22	-0,206441433	0,366319055	0,30048803
X23	-1,54037069	-0,589295872	-0,766845454
X25	0,74636518	0,17519607	0,27164118

Исходные данные кластеризации частных коэффициентов аварийности для различных категорий дорог нормировались аналогично.

Полученные в результате нормировки переменные имеют нулевое среднее значение и единичную дисперсию, что уменьшает различие между классами по тем классификационным признакам, по которым наилучшим образом обнаруживались групповые различия.

Сходство или различие между классифицируемыми показателями устанавливается на основании метрической меры сходства, которая определяется расстояниями между ними. Проблема измерения близости частных коэффициентов аварийности возникает при любых трактовках кластеров и различных методах классификации. Если каждый объект описывается x_m признаками, то он может быть описан точкой в m -мерном пространстве, и сходство с другими объектами будет представлено как соответствующее расстояние (рис. 1).

Расстоянием (метрикой) между частными коэффициентами аварийности в пространстве называется такая величина d_{ab} , которая удовлетворяет аксиомам:

- 1) $d_{ab} > 0$, $d_{aa} = 0$;
- 2) $d_{ab} = d_{ba}$, симметрия;
- 3) $d_{ab} + d_{bc} \geq d_{ac}$, неравенство треугольника.

Выбор меры расстояния для признаков классификации – очень важный этап классификации частных коэффициентов аварийности, так как от этого выбора зависит состав и количество получаемых классов, а так же степень сходства

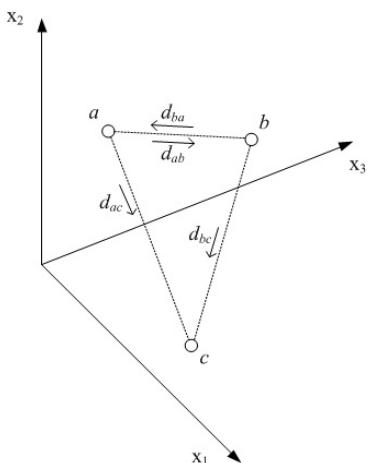


Рис. 1. Расстояния между частными коэффициентами аварийности в пространстве

внутри кластеров. В качестве меры сходства выбрано евклидово расстояние, как мера точного отображения геометрического положения частных коэффициентов аварийности.

После выбора меры сходства был произведен анализ возможности применения методов кластеризации и последовательность действий для классификации частных коэффициентов аварийности. Все методы кластерного анализа можно разбить на два основных типа:

- иерархический. Последовательное объединение меньших кластеров в большие или разделение больших на меньшие;

- не иерархический. Итеративный метод k-средних эталонного типа.

Эти методы позволяют решать следующие задачи:

- проведение многомерной классификации частных коэффициентов аварийности с учетом их классификационных признаков;

- проверку предположения о наличии структуры в изучаемой совокупности коэффициентов аварийности, т.е. поиск существующей структуры.

Методы иерархического кластерного анализа различаются не только используемыми мерами сходства, но и алгоритмами классификации. Наибольшее распространение получили: метод одиночной связи, полной связи, метод попарного среднего (взвешенного, не взвешенного), метод Варда. Для анализа возможности применения методов иерархического агломеративного кластерного анализа были проанализированы четыре наиболее распространенных в теории классификации метода. Для проведения кластеризации иерархическими агломеративными методами совокупности частных коэффициентов аварийности применимы все четыре метода. Но использование различных алгоритмов объединения приводит к различным классовым структурам и сильно влияет на качество проведения кластеризации. В результате анализа был выбран метод Варда, поскольку элементы совокупности (частные коэффициенты аварийности) по признакам классификации являются близко расположеными объектами, а данный метод позволяет формировать отдельные друг от друга шаровидные кластеры, которые снижают вероятность появления спорных объектов. Так же метод Варда приводит к получению однородных кластеров близко расположенных объектов (частных коэффициентов аварийности) с наименьшим внутриклассовым среднеквадратическим отклонением (рис.2).

Так же были построены дендрограммы кластеризации частных коэффициентов аварийности по автомобильным дорогам различных технических категорий.

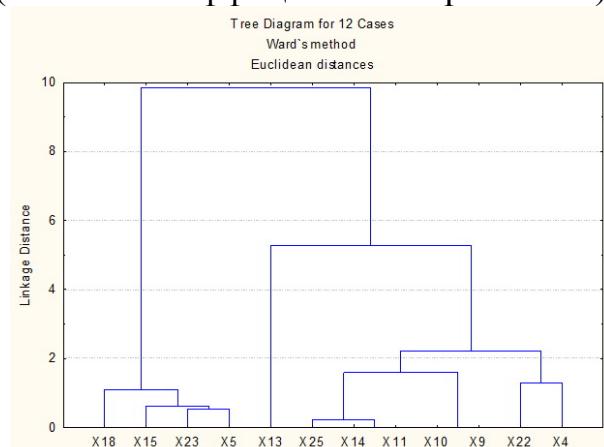


Рис. 2. Дендрограмма классификации частных коэффициентов аварийности по категориям дорог для Ia категории дороги методом Варда

Для анализа корректности иерархической классификации был применен метод k -средних, который относится к итеративным методам эталонного типа. Сущность этого метода заключается в том, что процесс классификации начинается с задания некоторых начальных условий (количество образуемых кластеров, порог завершения процесса классификации и т.д.).

Существует две модификации метода k -средних.

1) первая предполагает пересчет центра тяжести кластера после каждого изменения его состава;

2) вторая предполагает пересчет центра тяжести кластера лишь после того, как будет завершен просмотр всех данных.

В обоих случаях итеративный алгоритм этого метода минимизирует дисперсию внутри каждого кластера. Для дальнейших исследований выбрана первая его модификация, на основании которой получаем меньшее значение среднеквадратического внутриклассового отклонения и большую плотность точек X_i в кластере.

Оценку проведения кластеризации производили с помощью определения функционалов качества. Наилучшим по выбранному функционалу следует считать такое разбиение, при котором достигается экстремум (\min или \max) значения целевой функции. В большинстве случаев алгоритмы кластеризации и критерии качества связаны между собой, т.е. определенный алгоритм обеспечивает получение экстремума значения соответствующего функционала качества. Известные функционалы качества были проанализированы для применения при оценке качества классификации частных коэффициентов аварийности [12].

1. Сумма квадратов расстояний до центров кластеров.

$$F_1 = \sum_{k=1}^p \sum_{i \in S_k} d^2(x_i, \bar{x}_k) , \quad (2)$$

где k - номер кластера ($k=1, 2, \dots, p$);

\bar{x}_k - центр k -го кластера;

x_i - вектор значений переменных для i -го элемента совокупности (K_i), входящего в k -й кластер;

$d(x_i, \bar{x}_k)$ - расстояние между i -м элементом совокупности (K_i) и центром k -го кластера.

При применении этого критерия необходимо получить такое разбиение совокупности элементов (K_i) на k -кластеры, при котором значение F_1 стремится к минимуму.

2. Сумма внутри кластерных расстояний между элементами совокупности (K_i).

$$F_2 = \sum_{k=1}^p \sum_{j \in S_k} d_{ij}^2 . \quad (3)$$

В этом случае наилучшим принимается такое разбиение, при котором достигается минимальное значение F_2 , т.е. получены кластеры большей плотности.

3. Суммарная внутри кластерная дисперсия.

$$F_3 = \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^r \sigma_{ij}^2 , \quad (4)$$

где σ_{ij}^2 - дисперсия j -й переменной в k -м кластере.

В этом случае необходимо стремиться к минимизации суммы внутрикласовых дисперсий.

Также можно применять для оценки качества разбиения некоторые простейшие примеры:

- сравнение средних значений признаков в отдельных кластерах со средними значениями в целом по всей совокупности. Если отличие групповых средних от общего среднего существенное, то это может являться признаком хорошего разбиения.

- по типу образования кластеров. Если среди полученных кластеров основная масса кластеров типа сгущение или «сильных» классов, то лучше качество разбиение.

Таким образом кластеризация проведена по алгоритму, приведенному на рис.3.

Полученные значения частных коэффициентов аварийности по категориям дорог были классифицированы методами кластерного анализа (рис.2).

Кластеризацию проводили с помощью программного продукта, для обработки статистических данных методами статистического анализа, STATISTICA-7. Для анализа корректности результатов кластеризации иерархическими методами был применен итеративный метод k-средних эталонного типа. Так как результаты кластеризации методом Варда не дает точного определения количества

кластеров, то кластеризация частных коэффициентов аварийности по категориям дорог методом k-средних был проведен для различного возможного количества кластеров. Возможное количество кластеров определялось на основании дендрограммы, полученной методом Варда (диапазоны изменения количества кластеров от 2 до 6). Рассматривать меньшее или большее возможное количества кластеров нет необходимости, поскольку при рассмотрении большего или меньшего количества кластеров происходит потеря наглядности классификации. По результатам проведенной кластеризации рассчитаны критерии качества разбиения для различного количества кластеров (табл. 3). В качестве критериев

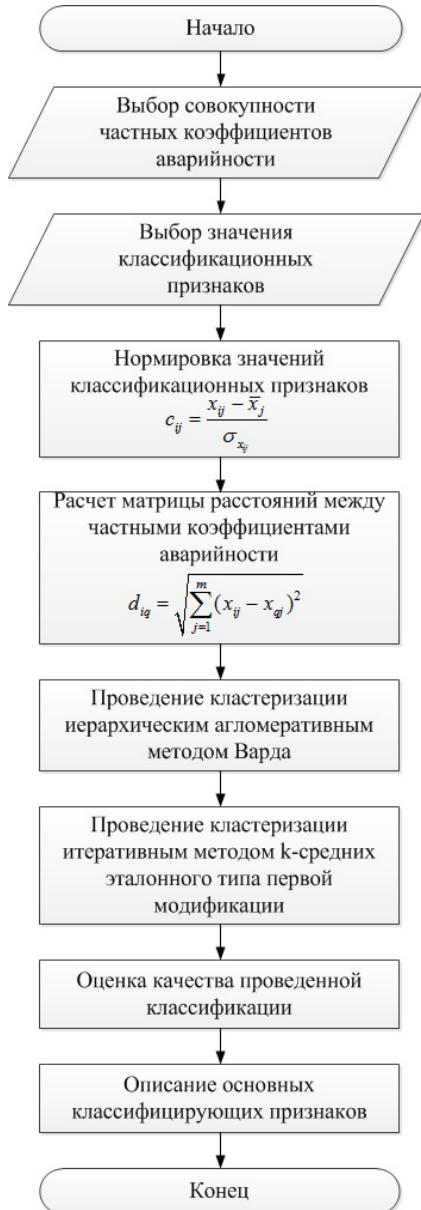


Рис. 3. Алгоритм
кластеризации частных
коэффициентов аварийности

качества разбиения на кластеры были проанализированы:

- внутригрупповая дисперсия;
- межгрупповая дисперсия;
- F-статистика;
- расстояния между средними по кластерам;
- сумма расстояний от элементов кластера до его центра.

Соотношение внутригрупповой и межгрупповой дисперсии показывают качество разбиения. Если разница между этими дисперсиями существенная, то разбиение на кластеры качественное. По полученным результатам видно, что только разбиение на два кластера для всех категорий дорог не удовлетворяет критерию качества внутригрупповой и межгрупповой дисперсии.

F-статистика, основываясь на дисперсионном анализе, дает возможность определять признаки не влияющие на результат разбиения. При этом следует стремиться к получению наибольших значений F и наименьших значений p. При $p>0,05$ признак не принимает участия в разбиении, а следовательно результаты кластеризации при таких значениях p следует считать не корректными. Значения $p>0,05$ наблюдаются при разбиении на два кластера.

Сумма расстояний от элементов кластера до его центра является одним из основных критериев качества разбиения. Значение данного критерия должно стремиться к минимуму. Полученные результаты показывают, что при росте количества кластеров сумма расстояний от элементов кластера до его центра уменьшается, а следовательно полностью опираться на данный критерий невозможно, поскольку минимизация суммы расстояний от элементов кластера до его центра приведет к разрушению кластерной структуры.

Таблица 3- Результаты расчетов критериев качества разбиения на кластеры частных коэффициентов аварийности по категориям дорог для Ia категории дороги

k-клас те ров	Приз нак	Внутри групповая дисперсия	Межгруп повая дисперсия	F-статистика		расстояния между средними значениями признаков по кластерам	сумма расстояний от элементов кластера до его центра
				F	p		
2	x1	1,556947	9,443053	60,65110	0,000015	1,511327567	5,72504836
	x2	6,884512	4,115488	5,97789	0,034554		
	x3	5,699228	5,300772	9,30086	0,012257		
3	x1	1,540735	9,459265	27,62752	0,000144	1,962024311	3,2973546
	x2	1,443291	9,556709	29,79663	0,000107		
	x3	1,155011	9,844989	38,35673	0,000039		
4	x1	0,947613	10,05239	28,28831	0,000131	1,689317733	2,85555894
	x2	1,442953	9,55705	17,66201	0,000689		
	x3	1,137259	9,86274	23,12635	0,000269		
5	x1	0,895736	10,10426	19,74071	0,000649	1,456414547	2,139987
	x2	0,649252	10,35075	27,89951	0,000214		

Продолжение таблицы 3

	x3	0,540780	10,45922	33,84673	0,000114		
6	x1	0,798900	10,20110	15,32273	0,002312	1,422103816	1,8689551
	x2	0,605960	10,39404	20,58362	0,001030		
	x3	0,485305	10,51470	25,99940	0,000536		

Расчет функционалов качества кластеризации для автомобильных дорог различной технической категории проводились аналогично.

В результате анализа основным показателем качества разбиения было выбрано расстояние между средними по кластерам. Наилучшим разбиением считается совокупность кластеров у которых расстояния между средними значениями признаков по кластерам наибольшее, т.е. геометрическое положение центров кластеров в пространстве максимально.

Полученные результаты наилучшего разбиения имеют вид:

- для категории дороги Ia – 3 кластера;
- для категории дороги Ib – 5 кластера;
- для категории дороги II – 3 кластера;
- для категории дороги III – 4 кластера;
- для категории дороги IV – 4 кластера;
- для категории дороги V – 4 кластера;

Состав кластеров, согласно критериям качества, по категориям дорог приведен в таблицах 4 – 9.

Таблица 4- Результаты кластеризации методом k-средних по категориям дорог для Ia категории дороги

Кластер	Содержание кластера
1	ширина проезжей части мостов в отношении к ширине проезжей части
2	интенсивность движения на четырёхполосной дороге и более продольный уклон радиус кривых в плане видимость в плане длина прямых участков коэффициент сцепления расстояние от кромки проезжей части до обрыва с ограждением
3	ширина проезжей части при укрепленных обочинах тип пересечения количество основных полос на проезжей части для прямых направлений движения ширина разделительной полосы

Таблица 5- Результаты кластеризации методом k-средних по категориям дорог для Iб категории дороги

Кластер	Содержание кластера
1	пересечение в одном уровне при интенсивности движения по главной дороге
2	расстояние проезжей части от застройки
3	ширина проезжей части мостов в отношении к ширине проезжей части тип пересечения видимость пересечения в одном уровне с второстепенной дороги
4	интенсивность движения на четырехполосной дороге и более продольный уклон радиус кривых в плане видимость в плане длина прямых участков длина населенного пункта длинна участков на подходе к населенному пункту коэффициент сцепления расстояние от кромки проезжей части до обрыва с ограждением
5	ширина проезжей части при укрепленных обочинах количество основных полос на проезжей части для прямых направлений движения ширина разделительной полосы

Таблица 6- Результаты кластеризации методом k-средних по категориям дорог для II категории дороги

Кластер	Содержание кластера
1	интенсивность движения на двухполосной дороге интенсивность движения на трехполосной дороге интенсивность движения на трехполосной дороге при разметке осевой ширина проезжей части при укрепленных обочинах ширина обочины на двухполосной дороге ширина обочины на трееполосной дороге продольный уклон радиус кривых в плане видимость в плане длина прямых участков тип пересечения количество основных полос на проезжей части для прямых направлений движения длина населенного пункта длинна участков на подходе к населенному пункту коэффициент сцепления расстояние от кромки проезжей части до обрыва с ограждением

Продолжение таблицы 6

2	пересечение в одном уровне при интенсивности движения по главной дороге
3	ширина проезжей части мостов в отношении к ширине проезжей части видимость пересечения в одном уровне с второстепенной дороги расстояние проезжей части от застройки

Таблица 7 - Результаты кластеризации методом k-средних по категориям дорог для III категории дорог

Кластер	Содержание кластера
1	ширина проезжей части мостов в отношении к ширине проезжей части тип пересечения видимость пересечения в одном уровне с второстепенной дороги
2	интенсивность движения на двухполосной дороге интенсивность движения на трехполосной дороге ширина проезжей части при укрепленных обочинах ширина обочины на двухполосной дороге ширина обочины на трёхполосной дороге продольный уклон радиус кривых в плане видимость в плане длина прямых участков количество основных полос на проезжей части для прямых направлений движения длина населенного пункта длина участков на подходе к населенному пункту коэффициент сцепления расстояние от кромки проезжей части до обрыва с ограждением
3	пересечение в одном уровне при интенсивности движения по главной дороге
4	длина участков на подходе к населенному пункту

Таблица 8 - Результаты кластеризации методом k-средних по категориям дорог для IV категории дорог

Кластер	Содержание кластера
1	расстояние проезжей части от застройки
2	ширина проезжей части мостов в отношении к ширине проезжей части тип пересечения видимость пересечения в одном уровне с второстепенной дороги расстояние от кромки проезжей части до обрыва без ограждения

Продолжение таблицы 8

3	интенсивность движения на двухполосной дороге ширина проезжей части при укрепленных обочинах ширина обочины на двухполосной дороге продольный уклон радиус кривых в плане видимость в плане длина прямых участков количество основных полос на проезжей части для прямых направлений движения длинна населенного пункта коэффициент сцепления расстояние от кромки проезжей части до обрыва с ограждением
4	пересечение в одном уровне при интенсивности движения по главной дороге длинна участков на подходе к населенному пункту

Таблица 9 - Результаты кластеризации методом k-средних по категориям
дорог для V категории дороги

Кластер	Содержание кластера
1	расстояние проезжей части от застройки
2	ширина проезжей части мостов в отношении к ширине проезжей части тип пересечения видимость пересечения в одном уровне с второстепенной дороги расстояние от кромки проезжей части до обрыва без ограждения
3	интенсивность движения на двухполосной дороге ширина проезжей части при укрепленных обочинах ширина обочины на двухполосной дороге продольный уклон радиус кривых в плане видимость в плане длина прямых участков количество основных полос на проезжей части для прямых направлений движения длинна населенного пункта коэффициент сцепления расстояние от кромки проезжей части до обрыва с ограждением
4	пересечение в одном уровне при интенсивности движения по главной дороге длинна участков на подходе к населенному пункту

Выводы

В результате анализа методов оценки уровня БДД на автомобильных дорогах был выявлен метод разработанный проф. В.Ф. Бабковым, который получил

наибольшее применение на практике. При этом были определены преимущества и недостатки данного метода, которые состоят в том, что при определенных значениях частных коэффициентов аварийности исследователь самостоятельно выбирает как их количество так и значения на интуитивном уровне. В связи с этим, в статье проведены исследования по классификации частных коэффициентов аварийности по признаку однородности и описаны методы проведения классификации.

В качестве метода исследования был выбран кластерный анализ, который позволяет корректно сгруппировать известные частные коэффициенты аварийности в отдельные классы по признаку однородности. Решена проблема выбора совокупности признаков, которые наилучшим образом отображают сходство частных коэффициентов аварийности. Кластерный анализ проведен методом Варда, который позволил сформировать отдельные шаровидные близко расположенные кластеры с наименьшим значением внутриклассового среднеквадратического отклонения.

Анализ корректности иерархической классификации был проведен с помощью метода k-средних с оценкой функционалов качества разбиения на кластеры.

В статье приведены результаты определения наилучшего разбиения частных коэффициентов аварийности на кластеры для различных технических категорий автомобильных дорог: для категории дороги Ia – 3 кластера; для категории дороги Ib – 5 кластера; для категории дороги II – 3 кластера; для категории дороги III – 4 кластера; для категории дороги IV – 4 кластера; для категории дороги V – 4 кластера.

Полученные результаты имеют значение для дальнейших исследований по усовершенствованию методики определения итогового коэффициента аварийности.

Список литературы: 1. Бабков, В. Ф. Дорожные условия и безопасность движения: Учебник для вузов. [Текст]/ В. Ф. Бабков. – М.: Транспорт, 1993 г. – 271 с. 2. М 218-03450778-652:2008. МЕТОДИКА оцінки рівнів безпеки руху на автомобільних дорогах України 3. Чванов, В. В. Нормирование итогового коэффициента аварийности. [Текст]/ В. В. Чванов, И. Ф. Живописцев.// «Дороги и мосты». Сборник ст. / ФГУП РосдорНИИ. – М.: 2009, вып. № 3. – с. 12–16. 4. Haneen Farah, Abishai Polus, Moshe A. Cohen. Multivariate analyses for infrastructure-based crash-prediction models for rural highways //R&TR. – 2007. – Vol. 16. – № 4. ARRB Group Ltd. – p. 26–41. 5. Абрамова, Л. С. Птиця Г. Г. Дослідження показників безпеки руху на дорогах [Текст]/ Л. С. Абрамова, Г. Г. Птиця.// Вісник ДІАТ: науковий журнал, №1 / ПП «Рекламо-виробнича фірма «Молнія». – Донецьк, 2009, с.20-26. 6. Мандель, И. Д. Кластерный анализ. [Текст]/ И. Д. Мандель.— М.: Финансы и статистика. 1988.—176 с: ил. 7. Кочерга, В. Г. Оценка и прогнозирование параметров дорожного движения в интеллектуальных транспортных системах [Текст] / В. Г. Кочерга, В. В. Зырянов. — Ростов н/Д: Рост. гос. строит, ун-т, 2001. — 130 с. 8. Кадасев, Д. А. Повышение системной безопасности транспортных потоков оптимизацией светофорного регулирования их движения. [Текст]/ автореф. дис. ... канд.. техн. наук: 05.22.10 / Кадасев Д. А.. Липецк - 2008. 9. Гюлев, Н. У. Кластерный анализ исследования влияния транспортного затора на состояние водителей. [Текст]/ Н.У. Гюлев.// Информационные управляющие системы. Сборник статей. 3/9 (51) - 2011. 59-61 с. 10. Ким, Дж.-О., Мьюллер, Ч. У., Клекка, У. Р. и др.; под ред. И. С. Енюкова. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ [Текст]: пер. с англ. — М.: Финансы и статистика,

1989.— 215 с: ил. 11.ДБН В.2.3-4:2007. Споруди транспорту. Автомобільні дороги. Чинні від 2008-03-01. 12. Жамбю, М. Иерархический кластер-анализ и соответствия [Текст] / М. Жамбю. — М.: Фінанси и статистика, 1988. - 344 с.

УДК 656.13:625.7

Метод класифікації приватних коефіцієнтів аварійності для автомобільних доріг різних технічних категорій/ Абрамова Л. С., Птиця Г. Г. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - № 44(950). С.41 – 55.

Запропоновано метод класифікації приватних коефіцієнтів аварійності для оцінки рівня безпеки дорожнього руху. Обґрунтовано вживання методів багатовимірного статистичного аналізу при об'єднанні приватних коефіцієнтів аварійності по однорідності ознак. Отримані стійкі класи приватних коефіцієнтів аварійності по технічних категоріях доріг для оцінки впливу умов руху на рівень безпеки дорожнього руху. Із.: 3. Бібліогр.: 12 назв.

Ключові слова: підсумковий коефіцієнт аварійності, приватні коефіцієнти аварійності, кластерний аналіз, технічні категорії автомобільних доріг

UDK 656.13:625.7

Method of classification of private factors of breakdown rate for highways of various technical categories / Abramova L., Ptitsa G. // Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - №44(950). P. 41 – 55.

The method of classification of private factors of breakdown rate for an assessment of level of safety of traffic is offered. Application of methods of the multidimensional statistical analysis at association of private factors of breakdown rate on uniformity of signs is proved. Steady classes of private factors of breakdown rate on technical categories of roads for an assessment of influence of traffic conditions on level of safety of traffic are received. . Im.: 3: Bibliogr.: 12

Keywords: total factor of breakdown rate, private factors of breakdown rate, klasterny analysis, technical categories of highways

Надійшла до редакції 20.08.2012

УДК 656.072

Є. В. ЛЮБИЙ, асис., ХНАДУ, Харків;

С. В. СВІЧИНСЬКИЙ, асис., ХНАДУ, Харків

ОСНОВИ ТЕОРІЇ ТРАНСПОРТНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ: МОДЕЛЮВАННЯ МАРШРУТНИХ СИСТЕМ ПАСАЖИРСЬКОГО ТРАНСПОРТУ МІСТ

У статті описаний процес та представлені результати моделювання маршрутних систем пасажирського транспорту міст Куп'янськ і Балаклія Харківської області, міста Свердловськ Луганської області, міста Кривий Ріг Дніпропетровської області, а також міст Суми, Харків та Київ в програмному середовищі PTV VISION VISUM. Іл. 1. Бібліогр.: 10 назв.

Ключові слова: міський пасажирський транспорт, моделювання, маршрутна система, VISUM.

Вступ

При розв'язанні задач у галузі організації пасажирських перевезень і дорожнього руху в містах значну роль відіграє наявність моделі транспортної системи, оскільки вона дає можливість оцінити певні зміни, що рекомендуються до впровадження, без їх застосування на реальному об'єкті.

Отримання точних результатів потребує перегляду значної кількості станів транспортної системи, причому кожному стану властивий свій варіант розвитку подій. Виконати такі розрахунки без моделювання транспортних систем міст на ЕОМ практично неможливо. Саме тому таке моделювання залишається актуальним при виконанні транспортних розрахунків у сфері міських пасажирських перевезень.

Аналіз літературних джерел

Однією з головних проблем при створенні моделей транспортних мереж міст є виділення транспортних районів (ТР). Виходячи з того, що кінцевою метою моделювання транспортних мереж є отримання максимально достовірних результатів вибору оптимального стану системи дослідження, необхідним є врахування наступних вимог [1, 2]: коректність представлення реальних об'єктів вершиною графа транспортної мережі, тобто центром ТР; можливість отримання об'єктивної інформації про ТР; стабільність характеристик ТР при зміні структури об'єктів.

Для виконання першої вимоги кількість ТР має прагнути до максимуму. Друга вимога пов'язана з необхідністю проведення досліджень для визначення характеристик вершин графа. За великих розмірів ТР їхні характеристики підпорядковуються закону великих чисел. Зі зменшенням розмірів ТР, тобто збільшенням їхньої кількості, дія закону великих чисел послаблюється і для отримання об'єктивної інформації про вершини необхідне проведення великої кількості досліджень. Наприклад, при зменшенні розмірів ТР і, відповідно, кількості жителів у ньому, може знадобитися перехід від середньої величини як характеристики місткості району з відправлення до закону розподілу через значні коливання обсягів пасажирів, які виїжджають у період проведення обстежень. Крім того, діє ще одна, більш проста лінійна залежність: чим більше ТР, тим більше необхідно досліджень для визначення їхніх характеристик. Звідси виходить, що для виконання другої вимоги кількість ТР має прагнути до мінімуму.

Третя вимога визначає необхідність використання такої моделі, вихідні дані якої не змінюються внаслідок вирішення завдання, тобто мають забезпечуватися достатньо чіткі межі системи, за яких характеристики зовнішнього середовища не залежать від стану системи. Наприклад, місткості зупиночних пунктів (ЗП) з відправлення і прибуття можуть змінитися внаслідок вирішення завдання маршрутизації через перехід пасажирів на нові варіанти шляхів пересування. В якості іншого прикладу можна звернути увагу на те, що чим більше ЗП входитимуть до ТР, тим менше його місткості піддаватимуться змінам, оскільки новий для пасажира ЗП навряд чи буде розміщуватися далеко від колишнього. Таким чином, третя вимога також визначає зворотній зв'язок між кількістю районів і стабільністю їхніх характеристик: чим менше ТР, тим стабільніші його характеристики і тим більше вони придатні для використання під час моделювання [1, 2].

Отже, існуючі вимоги до моделювання транспортних мереж є суперечливими, про що свідчать вищезгадані приклади. Звідси випливає, що кількість ТР залежить від поставленої мети моделювання та можливостей

інструментів, з використанням яких воно проводиться.

Для вирішення питань побудови транспортної моделі міста на сьогодні розроблена велика кількість програмних продуктів, серед яких найбільш відомими є CUBE-CARGO, TSIS, TRANSCAD, EMME, RAPIDIS TRAFFIC ANALYST (RTA), TRIPS, TRANZI [3, 4]. Більшість з них призначені для вирішення локальних задач організації дорожнього руху на окремих елементах транспортної мережі. Окремо слід відзначити програмний пакет VISEM/VISUM, розроблений фірмою PTV Карлсруе ФРН як найбільш придатний для моделювання транспортних ситуацій в умовах перенасичення перехресть і вуличних перегонів, а також для охоплення досить великого фрагменту пасажирської транспортної системи міста [5].

VISUM – це пакет комп'ютерних програм, який дозволяє відображати всі види індивідуального і суспільного транспорту в єдиній моделі. Він доповнюється програмами розрахунку попиту на транспорт VISEM і VISEVA, а також системою для мікромоделювання дорожнього руху VISSIM. Разом з програмою планування експлуатації суспільного транспорту INTERPLAN вони утворюють систему PTV VISION. VISUM надає можливості для побудови моделей "користувача" та "підприємства", які дають змогу якісно оцінити пропозиції транспортних послуг на перевезення населення. Модель "користувача" відображає характер руху пасажирів або водіїв. При цьому можуть бути обчислені різні навантаження і параметри, наприклад, час в дорозі, частота пересадок і т.д. В моделі "підприємства" розраховуються виробничі параметри громадського транспорту, наприклад, пробіг транспортного засобу в кілометрах, число одиниць громадського транспорту, години експлуатації або експлуатаційні витрати. Okрім цього, можна оцінити рентабельність маршруту за допомогою зміни вартості оплати за проїзд [7, 8].

Подібні до програмного продукту VISEM/VISUM функціональні можливості має програма TRANSCAD [4]. Також серед програмних засобів моделювання транспортної системи міста варто відзначити рішення RTA, який включає солідний набір інструментів для планування руху, спеціалізованих засобів редактування для роботи з маршрутами й розкладами міського пасажирського транспорту (МПТ) [6].

Необхідно відзначити, що сучасні програмні пакети, які використовується для транспортного планування міст, у багатьох випадках дають можливість створення ТР навколо кожного ЗП [7], але така повна деталізація для транспортних систем міст є недоцільною, виходячи з відносно великих масштабів об'єктів. Тому перед початком моделювання транспортної мережі необхідно провести дослідження для з'ясування необхідності об'єднання декількох ЗП до ТР.

Мета та задачі

Метою даної роботи є аналіз порядку побудови моделей маршрутних мереж міського пасажирського транспорту міст Куп'янськ, Балаклія, Свердловськ, Суми, Харків, Кривий Ріг та Київ.

Для досягнення мети необхідно виконати наступний комплекс операцій: зібрати масив вихідної інформації про характеристики транспортних і

маршрутних мереж міст; провести дослідження порядку побудови моделей маршрутних мереж зазначених міст; оцінити якість побудованих моделей.

Хід рішення

На основі зібраної вихідної інформації про маршрутні мережі міст за допомогою програмного продукту VISUM розроблено їх моделі (рис.) [9, 10].

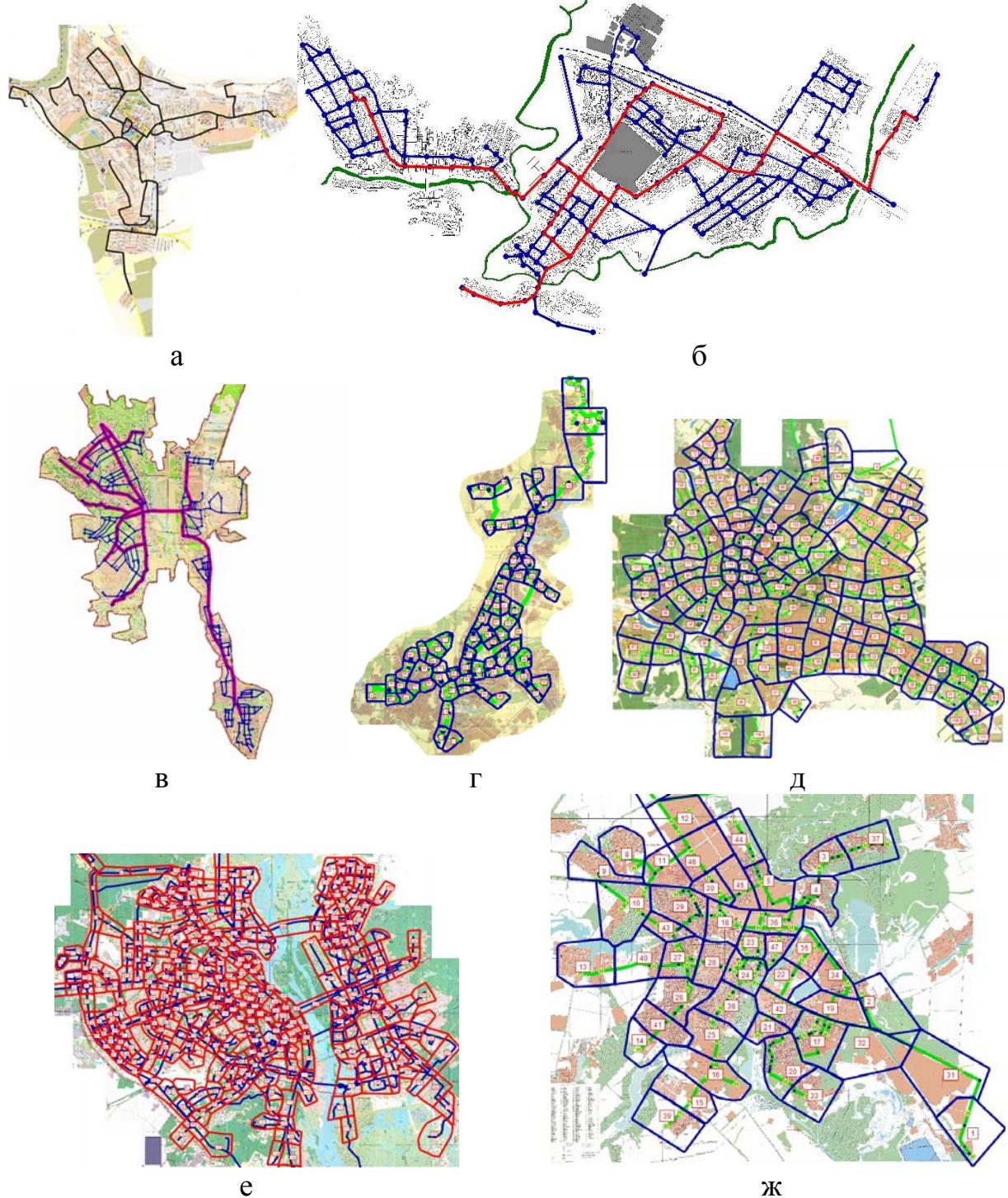


Рис. Моделі маршрутних систем міст (а – м. Свердловськ, б – м. Балаклія, в – м. Куп’янськ, г – м. Кривий ріг, д – м. Харків, е – м. Київ, ж – м. Суми)

Слід зазначити, що при побудові моделей маршрутних мереж необхідно, щоб система відображала просторову й часову структуру пропозиції транспортних послуг. Узагальнений порядок дій при побудові маршрутних систем

досліджуваних міст був наступний: 1) були визначені вузли вулично-дорожньої мережі (ВДМ) міста; 2) визначені ланки ВДМ та кількість смуг для руху транспортних засобів для кожної з них, а також ланки з однобічним та двобічним рухом і види МПТ, які здійснюють рух ним; 3) визначені зупинки МПТ; 4) визначені шляхи проходження маршрутів МПТ; 5) територію міста розділено на вищі (Суми, Харків) та транспортні райони.

Саме тому розроблені моделі складаються з безлічі об'єктів, які містять всі релевантні дані, такі як мережі транспортних шляхів, дані маршрутів, ТР, транспортні вузли і ЗП. Кожний з перерахованих вище об'єктів мережі описується відповідними атрибутами. Так, наприклад, ланка транспортної маршрутної системи описується довжиною і порядковим номером, кількістю смуг руху та його напрямленістю, дозволеними для руху видами транспорту тощо.

В результаті мікрорайонування міст отримано ТР, які відрізняються між собою за призначенням. Кожен ТР одержує свій полігон, що представляє його просторове розташування. Також кожен ТР поєднується через примикання як мінімум з одним вузлом ВДМ, щоб учасники руху могли покинути й дістатися цього району. Примикання відповідає кінцевому й початковому пішохідному підходу, для якого вказується час і відстань прямування пішки.

Необхідно зазначити, що моделювання ТР кожного міста проводилося відповідно до існуючих вимог щодо моделювання транспортних систем міст [1]. Характеристикаожної з розроблених моделей наведена в таблиці.

Таблиця - Характеристика моделей маршрутних систем міст

Характеристика моделі	Місто						
	Свердловськ	Ку-п'янськ	Бала-клія	Суми	Харків	Кривий Ріг	Київ
Кількість вузлів, од.	368	247	178	315	650	462	1453
Кількість ланок, од.	988	423	387	670	1634	1012	4048
Кількість ЗП, од.	62	30	26	166	495	338	1416
Кількість маршрутів МПТ, од	12	9	6	61	215	124	377
Кількість ТР, од.	23	20	21	47	140	73	330

Провести оцінювання якості моделей маршрутних систем міст можна за рахунок використання достатньо великої кількості підходів: порівняння реальних та модельних довжин трас кожного з маршрутів; порівняння середнього часу пересування пасажирів на маршрутній мережі (можливо за наявності матриці пасажирських кореспонденцій) та інших. В даній роботі оцінювання було здійснене за рахунок порівняння довжин трас міських маршрутів. Отримані результати свідчать про незначні відхилення між змодельованими та реальними довжинами маршрутів МПТ для різних міст, що в кінцевому випадку не вплине на якість розрахунків за моделями.

Висновки

Застосований порядок моделювання маршрутних систем МПТ дозволяє отримати достатньо точні та якісні моделі громадського транспорту міст, особливо у відношенні транспортної пропозиції. Проведення оцінювання

моделей маршрутних систем МПТ в середовищі PTV VISUM шляхом порівняння довжин трас маршрутів не є вичерпним, тому що, наприклад, відсутня можливість визначення ефективності обслуговування пасажирів. Для подолання такого роду недоліків обов'язковим є використання матриці пасажирських кореспонденцій, за рахунок чого існує можливість визначення комплексу показників оцінювання ефективності транспортного процесу перевезення пасажирів у містах.

Список літератури: 1. Горбачев П.Ф. Основы теории транспортных систем [Текст] / П. Ф. Горбачев, И. А. Дмитриев. – Харьков : Изд-во ХНАДУ, 2002. - 202 с. 2. Луб'яний П. В. Ефективність пасажирської маршрутної мережі міст [Текст] : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.22.01 "Транспортні системи" / П. В. Луб'яний. – Х. : ХНАДУ, 2005. - 20 с. 3. Движение все [Электронный ресурс] / И. Мельникова // Журнал "Итоги", №18 (360) от 06.05.2003 г. : Режим доступа : \www/ URL: http://itogi.ru/Paper2003.nsf/Article/Itogi_2003_05_06_11_1040.html. - 10.06.2011 г. – Загл. с экрана. 4. Презентація програмного продукту TRANSCAD [Электронный ресурс] / Офіційний сайт корпорації "Caliper" : Режим доступа : \www/ URL: <http://caliper.com/tcovu.html>. - 10.06.2011 г. – Загл. с экрана. 5. Проектирование комплексных транспортных систем в условиях ограниченного финансирования [Электронный ресурс] / Проблемы развития транспортных систем городов и зон их влияния : Режим доступа : \www/ URL: http://towntraffic.narod.ru/Russian/Streets_net/Klibavichus2.htm. – 10.06.2011 г. – Загл. с экрана. 6. Растворители пробок [Электронный ресурс] / Р. Насакин // Журнал "Компьютерра" №29 от 16 августа 2007 г. : Режим доступа : \www/ URL: <http://offline.computerra.ru/2007/697/329408.html>. - 10.06.2011 г. – Загл. с экрана. 7. Швецов В.Л. Управление транспортной системой на основе компьютерной модели PTV VISION® VISUM [Текст] / В. Л. Швецов, Е. А. Андреева // Сборник докладов 7-й междунар. конф. "Организация и безопасность дорожного движения в крупных городах". – СПб: СПб гос. Архитектурно – строительный университет. – 2006. – с. 190 – 192. 8. Руководство Visum 9.3 Анализ и планирование транспортных потоков. – 80 min / 700 MB. – Дрезден, Санкт-Петербург, 2007. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) : 12 см. 9. Горбачов П. Ф. Аналіз відстаней між зупинками міського пасажирського транспорту як фактору впливу на розселення населення [Текст] / П. Ф. Горбачов, С. В. Свічинський // Автомобільний транспорт – 2010. – №26. – С. 101–104. 10. Любий Є. В. Визначення попиту на пересування населення малих міст маршрутним пасажирським транспортом [Текст] : дис. ... канд.. техн. наук : 05.22.01 / Євген Володимирович Любий . - Х., 2012. – 191 с.

УДК 656.072

Основы теории транспортных процессов и систем: моделирование маршрутных систем пассажирского транспорта городов/ Любый Е. В., Свичинский С. В. // Вестник НТУ «ХПИ». Серия «Новые решения в современных технологиях». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2012. - №44(950). С. 55 – 61.

В статье описан процесс и представлены результаты моделирования маршрутных систем пассажирского транспорта городов Купянск и Балаклея Харьковской области, города Свердловск Луганской области, города Кривой Рог Днепропетровской области, а также городов Сумы, Харьков и Киев в программной среде PTV VISION VISUM. Из.: 1. Библиогр.: 10 назв.

Ключевые слова: городской пассажирский транспорт, моделирование, маршрутная система, VISUM

UDK 656.072

Theory of transport processes and systems: modelling of route systems of city public transport/ Lubyi E., Svichinsky S.// Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2012. - №44(950). P. 55 – 61.

The article deals with modelling process and results of modelling the route passenger transport systems of the cities of Kupyansk and Balakliya in Kharkiv region, city of Sverdlovsk in Lugansk region, city of Kriviy Rig in Dnipropetrovsk region and cities of Sumy, Kharkiv and Kyiv. . Im.: 1: Bibliogr.: 10

Keywords: city public transport, modelling, route system, VISUM.

Надійшла до редакції 20.08.2012

УДК 621.396:006; 620.179.15:004.421.2

С. Л. ВОЛКОВ, канд. техн. наук, зав.каф., ОДАТРтая, Одеса;

О. О. СКОПА, д-р техн. наук, зав.каф., ОНЕУ, Одеса

АЛГОРИТМ ТАКТОВОЇ СИНХРОНІЗАЦІЇ ЦИФРОВОГО РАДІОМОДЕМА НА ОСНОВІ ШПФ

У статті показана доцільність використання принципів ШПФ при розробці ефективних обчислювальних алгоритмів, які засновані на принципі мінімуму перехідних завад у вільних каналах, для розробки систем тактової синхронізації цифрових багатоканальних радіомодемів. Іл.:1. Бібліогр.: 13 назв.

Ключові слова: синхронізація, modem, ШПФ, завада, канал.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок з важливими науковими та практичними завданнями. Для забезпечення правильного прийому переданих інформаційних сигналів в захищених телеметричних системах доводиться вирішувати різноманітні завдання синхронізації. Так, при використанні радіозв'язку, який у ряді випадків є єдиним засобом передачі телеметричної інформації, доводиться вирішувати задачу встановлення та підтримки певних фазових співвідношень між сигналами що виробляються на передачі та прийомі. При цьому, якщо повідомлення має цифрову структуру, найбільш доцільним є застосування багаточастотних (багатоканальних) модемів з двократною відносною фазовою модуляцією та ортогональними канальними сигналами [1...4]. Разом з тим, саме радіоканал понад усе схильний до впливу як випадкових, так і навмисних зосереджених або широкосмугових завад та перешкод. У зв'язку з цим, достатньо часто, в багатоканальних модемах з метою поліпшення ряду їх технічних характеристик, наприклад, швидкості входження демодулятора в синхронний стан, по несучих частотах на межах посилок вводиться додаткова фазова маніпуляція на 45° [4]. Хоча вказана додаткова різниця фаз інформації не несе, спектральні властивості групового сигналу модему поліпшуються, позитивно впливаючи на роботу допоміжних пристройів демодулятора [4...6]. Проте зазначене не дозволяє успішно боротися з впливом шумів та навмисних перешкод в каналі зв'язку телеметричної системи як на якість інформаційного сигналу [7...9], так і на забезпечення достатньо надійної роботи систем синхронізації в багатоканальних модемах [10, 11]. Виходячи з цього, **постановкою завдання та метою статті є впровадження ідеї використання принципів швидкого перетворення Фурье (ШПФ) при розробці ефективних обчислювальних алгоритмів, заснованих на принципі мінімуму перехідних завад**

© С.Л. ВОЛКОВ, О.О. СКОПА, 2012

у вільних каналах, для побудови систем тактової синхронізації цифрових багатоканальних радіомодемів, що, в принципі, може вирішити вище вказані проблеми. Зазначена ідея була вперше запропонована Байковою А.Т. в [12].

Невирішена частина загальної проблеми. На сьогодні відомо достатньо багато робіт, які присвячені проблемам синхронізації цифрових багатоканальних радіомодемів по частоті несучого коливання, але більшість з них не враховує повною мірою характерних особливостей певних радіоканалів (наприклад таких, які використовуються у захищених телеметричних системах) як по енергетиці, так і по частотній невизначеності сигналу, що приймається. Вплив «сусідніх радіоканалів» на процедури синхронізації у відомих роботах, як правило, не розглядається. Т.ч. використання принципів ШПФ при розробці систем тактової синхронізації з врахуванням інформації, яку несе вільні канали у вигляді перехідних завад, є достатньо актуальним.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Як показав аналіз доступних літературних джерел, питанням побудови ефективних методик та алгоритмів обробки радіосигналів, з метою отримання оцінок їх параметрів, присвячені роботи Д.Д. Кловського, В.Г. Карташевського, А.І. Тяжева, Б.І. Миколаєва. Слід також відзначити роботи С.Н. Елісєєва, А.І. Тяжева, Е.А. Акчуріна та ін., які присвячені питанням мінімізації обчислювальної складності алгоритмів. У працях В.В. Шахгильдяна, В.Л. Карякина та інших вчених розроблені теоретичні основи побудови систем синхронізації імпульсних сигналів на основі систем фазового автопідстроювання частоти. Проте отримані ними результати не можуть бути безпосередньо застосовані до задачі, яка винесена в заголовок статті. Ідея пошуку алгоритмів, які дозволяють формувати незалежні (інваріантні) по відношенню один до одного оцінки частотного зрушення та тактової синхронізації висловлювалися в роботах П.О. Боргессона, Дж. Санделла, Дж. Ван де Біка, У. Тьюрелі, Х. Ліу, М. Злотовського, Р. Регіаніні та М. Луїса, проте вони припускають використання спеціалізованих сигналів або «порожніх» каналів, які мають піднесучу частоту у складі OFDM сигналу (від англ. Orthogonal frequency-division multiplexing – Мультиплексування з ортогональним частотним розділенням каналів).

Виклад основного матеріалу. Розглянемо формування вимірювальних даних у сучасних цифрових телеметричних системах. Загалом існують три технології: по запиту з пункту управління; за наперед заданим часом; по зміні вимірювальної величини більш ніж задане значення [13]. Таким чином, канали зв'язку телеметричної системи не задіяні постійно, тобто деякий час дані по ним не передаються і канали стають вільними. Наявність таких каналів дає можливість використання відомого методу тактової синхронізації багатоканальних модемів за принципом мінімуму перехідних завад у вільних каналах [7...11]. Цей метод полягає в обчисленні в кожному такті перехідних завад, рівних по величині функції кореляції групового сигналу з відповідними синфазними і квадратурними опорними сигналами на двох інтервалах інтеграції, рівних по величині інтервалу ортогональності і зрушених один щодо одного на величину захисного інтервалу, і зрушенні в наступному такті інтервалу інтеграції у напрямі того інтервалу, де було обчислено менше значення перехідних завад.

Розглянемо випадок Q -канального модему. При цьому нехай з Q каналів інформаційними є тільки S , а останні $Q-S$ каналів – вільні. Множину вільних каналів позначимо через E_{Q-S} .

Нехай опорними сигналами є відрізки гармонійних коливань, що є гармоніками основної частоти Ω . Припустимо, що частота дискретизації групового сигналу дорівнює F_d . На інтервалі ортогональності, який дорівнює періоду основної частоти, уміщається $R = \frac{F_d}{\Omega}$ відліків групового сигналу.

Значення перехідних завад, які виникають в результаті розсинхронізації модему, обчислюватимемо у M вільних каналах з номерами, рівними $P_k = \frac{kR}{N}$, де: N – ціле та кратне R ; k – приймає такі M значень з множини цілих $(0, 1, \dots, N-1)$, щоб виконувалася умова: $P_k \in E_{Q-S}$.

Перехідна завада в каналі з номером P_k , обчислювана на інтервалі, рівному інтервалу ортогональності, дорівнює сумі абсолютних значень функції кореляції або скалярних творів R -точкової послідовності групового сигналу $\{x_n\}$ з послідовностями відліків синфазної та квадратурної складових P_k -канального опорного сигналу. Т.ч., потрібно обчислити:

$$\left. \begin{aligned} X_{P_k}^{\text{сінф}} &= \sum_{n=0}^{R-1} x_n \cos \frac{2\pi \cdot \Omega}{F_d} P_k \\ X_{P_k}^{\text{квадр}} &= \sum_{n=0}^{R-1} x_n \sin \frac{2\pi \cdot \Omega}{F_d} P_k \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

де: $2\pi \cdot \Omega P_k$ – кругова частота несучої P_k -го каналу; $\frac{n}{F_d}$ – дискретний час, кратний періоду частоти дискретизації групового сигналу.

Тоді перехідна завада в P_k -му каналі буде дорівнювати: $Y_{P_k} = |X_{P_k}^{\text{сінф}}| + |X_{P_k}^{\text{квадр}}|$.

Зауважимо, що тут не розглядається статистичне усереднювання та усереднювання по каналах, оскільки для виведення бажаного алгоритму це не є принциповим.

Представимо пару чисел $X_{P_k}^{\text{сінф}}$ і $X_{P_k}^{\text{квадр}}$ у вигляді вектора:

$$X_{P_k} = X_{P_k}^{\text{сінф}} + jX_{P_k}^{\text{квадр}}. \quad (2)$$

Підставляючи (1) у (2), отримуємо:

$$X_{P_k} = \sum_{n=0}^{R-1} x_n \cos \frac{2\pi \cdot \Omega}{F_d} P_k n + j \sum_{n=0}^{R-1} x_n \sin \frac{2\pi \cdot \Omega}{F_d} P_k n = \sum_{n=0}^{R-1} x_n e^{j \frac{2\pi \cdot \Omega}{F_d} P_k n} = \sum_{n=0}^{R-1} x_n e^{j \frac{2\pi \cdot kn}{N}}.$$

Враховуючи періодичність функції $e^{j \frac{2\pi i}{N}}$ з періодом у N відліків, можемо записати:

$$X_{P_k} = \sum_{n_1=0}^{R-1} \left(\sum_{n_2=0}^{\frac{R}{N}-1} x_{\frac{R}{N}(n_1+n_2)} \right) + e^{j \frac{2\pi \cdot kn_1}{N}}.$$

Т.ч., як бачимо, обчислення скалярних добутків (1) звелося до обчислення N -точкового дискретного перетворення Фур'є послідовності:

$$z_{n_1} = \sum_{n_2=0}^{\frac{R}{N}-1} x_{\frac{R}{N}(n_1+n_2)}, \quad n_1 = 0, 1, \dots, N-1. \quad (3)$$

Підрахуємо кількість арифметичних операцій, потрібних для реалізації отриманого алгоритму на тривалості однієї посилки. Ця кількість визначається числом операцій, потрібних для формування N -точкової послідовності відповідно до виразу (3) і обчислення N -точкового ШПФ дійсної послідовності. Формування послідовності (3) вимагає виконання $\left(\frac{R}{N}-1\right)N = R - N$ операцій складання. Нехай алгоритм ШПФ вимагає виконання $Y_{ШПФ}$ множень та $C_{ШПФ}$ додавань. Тоді шукане число операцій буде:

$$C_n = R - N + C_{ШПФ} \quad (4)$$

додавань та

$$Y_n = Y_{ШПФ} \quad (5)$$

множень.

З [8, 12] та інших джерел відомий алгоритм обчислення перехідних завад в цифровому багатоканальному модемі. Він припускає представлення групового сигналу у вигляді синфазної та квадратурної послідовностей по L відліків, де L – ціле число на яке ділиться без остачі число R . Формування квадратурної та синфазної послідовностей відліків вимагає виконання $2\left(\frac{R}{L}-1\right) = 2(R-L)$ операцій складання. Обчислення коефіцієнтів кореляції реалізується перемножуванням відліків цих послідовностей з M косинусними та M синусними опорними сигналами, представленими також L відліками. Це вимагає виконання $2ML$ множень та $2M(L-1)$ складань. Звідси, для реалізації алгоритму, потрібно

$$C_u = 2(R + ML - L - M) \quad (6)$$

додавань та

$$Y_u = 2ML \quad (7)$$

множень.

Для прикладу (див. [12]) розглянемо багатоканальний модем з $Q=72$ стосовно вище викладених міркувань. У цьому випадку отримаємо: $S=45$, $E_{Q-S} = \{0...12, 30...32, 40...42, 64...71\}$, $\Omega=4$ кГц, $F_d=576$ кГц, $M=3$, $L=9$, $R=144$.

Як вільні канали, в яких обчислюється перехідна завада, виберемо канали з

номерами $P_k = \frac{144}{N}k$, де покладемо $N = 9$, $k = 0, 2, 4$. Відзначимо, що $P_k \in E_{Q-S}$.

Для реалізації 9-точкового ШПФ використовуємо алгоритм L_1 (рис.), що вимагає всього 8 множень та 36 складань. Перевага розглянутого алгоритму тактової синхронізації, що використовує принцип ШПФ, очевидна.

Застосування ШПФ для побудови ефективних обчислювальних алгоритмів тактової синхронізації багатоканальних радіомодемів з вільними каналами, не обмежується каналами зв'язку телеметричних систем, і може бути розповсюджене на багатоканальний радіозв'язок як спеціального так і загального призначення при передаванні різноманітної інформації.

Висновок. У статті показана доцільність використання принципів ШПФ для побудови ефективних обчислювальних алгоритмів тактової синхронізації заснованих на принципі мінімуму перехідних завад у вільних каналах цифрових багатоканальних modemів, при їх використанні в захищених телеметричних системах. Розглянуті алгоритми можуть бути використані в більшості існуючих каналах радіозв'язку при передаванні різноманітної інформації.

Список літератури: 1. Скопа, А. А. Синтез помехоустойчивых модемов при совместном воздействии в канале аддитивных шумов и преднамеренных помех [Текст] / В. И. Панфилов, А. А. Скопа // Наукові записки УНДІЗ. – К. : УНДІЗ. – 2008. – №6(8). – С. 72-80. 2. Петрович, Н. Т. Передача дискретной информации в каналах с фазовой манипуляцией [Текст] : монография / Н. Т. Петрович. – М. : Сов. радио, 1965. – 253 с. 3. Окунев, Ю. Б. Теория фазоразностной модуляции [Текст] : монография / Ю. Б. Окунев. – М.: Связь, 1979. – 215 с. 4. А. с. СССР. Устройство для детектирования фазоманипулированных сигналов [Текст] / И. П. Панфилов (СССР). – №1042203 ; опубл. 1983. – Бюл. №34. 5. Помехоустойчивость и эффективность систем передачи информации [Текст] : учебник для студ. ВУЗов / А. Г. Зюко, А. И. Фалько, И. П. Панфилов и др. ; под ред. А. Г. Зюко. – М. : Радио и связь, 1985. – 271 с. 6. Евсиков, М. Ю. Методы вычисления дискретных преобразований Фурье при распознавании многочастотных сигналов, передаваемых в цифровом виде [Текст] / М. Ю. Евсиков // Электросвязь. – М. : ООО «Инфо-Электросвязь». – 2000. – № 5. – С. 30-32. 7. Балашов, В. А. Алгоритмы оптимизации спектра группового сигнала в многоканальных модемах [Текст] / В. А. Балашов, Л. М. Ляховецкий // О. : УДАЗ. – Наукові праці УДАЗ ім. О.С. Попова. – 1999. – №1. – С. 37-43. 8.

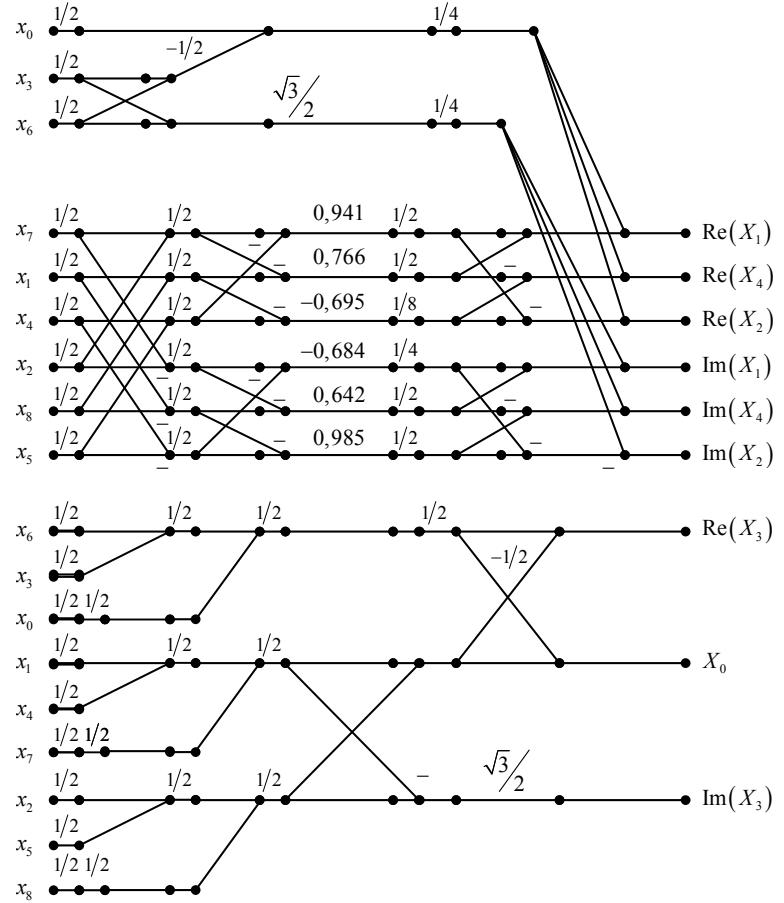


Рис. Граф алгоритму 9-точкового ШПФ для дійсної послідовності

Разработка методов повышения скорости передачи ЦС по стволам аналоговых РРСП [Текст] : отчет о НИР (промежуточ.) / УНИИРТ ; рук. Б. В. Одинцов. – №01881061343. – О., 1988. – 315 с.

9. *Дидковский, Р. М.* Оптимальные кодовые последовательности в задачах тактовой синхронизации систем связи с фазовой манипуляцией шумового сигнала [Текст] / *Р. М. Дидковский, Ю. Г. Лега, С. М. Первунинский* // К. : КПИ. – 2012. – Т. 55, № 4. – С. 11-19. – (Известия вузов). **10.** *Заездный, А. М.* Фазоразностная модуляция [Текст] : монография / *А. М. Заездный, Ю. Б. Окунев, Л. М. Рахович*. – М. : Связь, 1967. – 304 с. **11.** *Гинзбург, В. В.* Теория синхронизации демодуляторов [Текст] : монография / *В. В. Гинзбург, А. А. Кацкас*. – М. : Связь, 1974. – 216 с. **12.** *Байкова, А. Т.* Синтез эффективных алгоритмов быстрого преобразования Фурье и циклической свертки и их применение в устройствах сопряжения аналоговых и цифровых систем передачи [Текст] : Дис. ... канд. техн. наук : 05.12.13 / *А. Т. Байкова*. – Л., 1984. – (Из фондов Рос. гос. библ.). – РГБ ОД 61:85-5/2137. – Режим доступа : <http://www.lib.ua-ru.net/diss/cont/168012.html>, условно-свободный. – 260 с. **13.** *Раннев, Г. Г.* Измерительные информационные системы [Текст] : учебн. для студ. ВУЗов / *Г. Г. Раннев*. – М. : Издательский центр «Академия», 2010. – 336 с.

УДК 621.396:006; 620.179.15:004.421.2

Алгоритм тактовой синхронизации цифрового радиомодема на основе БПФ/ Волков С. Л., Скопа А. А./ Вестник НТУ «ХПИ». Серия «Новые решения в современных технологиях». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2012. - №44(950) . С. 61 – 66.

В статье показана целесообразность использования принципов БПФ при разработке эффективных вычислительных алгоритмов, основанных на принципе минимума переходных помех в свободных каналах, для построения систем тактовой синхронизации цифровых многоканальных радиомодемов. Из.: 1. Библиогр.: 13 назв.

Ключевые слова: синхронизация, modem, БПФ, помеха, канал

UDK 621.396:006; 620.179.15:004.421.2

Algorithm for clock synchronization between digital radio modems based FFT/ Volkov S, Skopa O./ Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2012. - № 44(950). P. 61 – 66.

It is rotined in the article, that at development of effective computational algorithms of time synchronization for multichannel radiomodems, it is possible to apply principles FFT. These principles utilized an idea about a minimum of crosstalks in the free ductings. . Im.: 1: Bibliogr.: 13

Keywords: synchronization, modem, FFT, hindrance, channel

Надійшла до редакції 10.08.2012

I. V. МОСКАЛЮК, канд.техн.наук, доц., ОДАУ, Одеса

ПРИЧИНИ ПОЖЕЖ В ПОБУТІ ТА ЇХ НАСЛІДКИ

Наведено аналіз стану пожеж у побуті в Україні по областям та соціальному становищу особи, яка винна у виникненні пожежі. Розглянуто причини пожеж у побуті та проведено аналіз їх виникнення. Іл.: 0. Бібліогр.: 3 назв

Ключові слова: пожежі в побуті, травматизм.

Вступ

Дослідження, які наведені в статті, відносяться до галузі охорони праці та безпеки життєдіяльності. Реальні житлові умови є причиною виникнення пожеж у побуті, наслідком яких є загибель людей, нещасні випадки та травматизм, які призводять до матеріальних і моральних втрат та негативно позначаються на рівні життя населення. Пожежі у побуті – це загальнодержавна проблема. Проведення аналізу виникнення пожеж у побуті на території України по областям та соціальному становищу особи, яка винна у виникненні пожежі та визначення проблем щодо профілактики пожеж, являється актуальним. Охорона матеріальних цінностей, життя і здоров'я людей, усіх форм власності від пожеж у сучасних умовах належить до актуальних завдань держави і суспільства.

Аналіз даних відносно пожеж у побуті за останні роки на території України свідчить, що існує проблема підвищеного рівня пожеж, які призводять до загибелі людей, травматизму та значних матеріальних збитків. Тому звертання до проблем боротьби з пожежами у побуті та їх наслідками є актуальними і має величезне соціально-економічне значення і становить загальнолюдський і науково-дослідний інтерес.

Проведення аналізу причин пожеж у побуті дозволить виявити напрямки профілактики для попередження пожеж, збереження здоров'я, життя людей та матеріальних цінностей.

Метою роботи є проведення статистичного аналізу стану пожеж у побуті, з'ясуванні їх причин та умов виникнення, а також розробці рекомендацій з профілактики пожеж такого характеру.

Завдяки сучасним досягненням науки і техніки створено багато різноманітних засобів запобігання пожежам в побуті та їх гасіння. Однак кількість пожеж у житловому секторі рік у рік зростає, основною причиною яких є порушення встановлених законодавством вимог пожежної безпеки. Більше того, в умовах науково-технічного прогресу проблема боротьби з пожежами стає гострішою, оскільки в руки людини потрапляють нові могутні джерела енергії, а кількість потенційних джерел підвищеної небезпеки зростає темпами, за яких шкода від їхнього необережного використання стає значнішою.

Стан, який склався сьогодні з пожежами, свідчить про наявність складних

проблем в протипожежному захисті житлового сектору. Насичення квартир різноманітними газовими, електропобутовими пристроями і хімічними препаратами представляє значну небезпеку виникнення пожежі в квартирі у разі навіть найменшого порушення встановлених правил пожежної безпеки. Це призводить до того, що у житлових будинках пожежі виникають значно частіше, ніж у громадських або виробничих будівлях.

Пожежі, які викликані непогашеною сигаретою, є найбільш розповсюдженими. Більшість пожеж, спричинених курінням, пов'язана з курінням у нетверезому стані у ліжку.

Не менш пошироюючи причиною пожеж в побуті є порушення правил користування електричними пристроями. Аналіз таких пожеж показує, що вони відбуваються, в основному, з двох причин: у разі порушення правил пожежної безпеки під час користування електропобутовими пристроями і прихованої несправності цих пристрій [1].

Крім того, пожежі можуть виникати і від несправної електропроводки або неправильної експлуатації електромережі. Це може статися, наприклад, якщо в одну розетку включити декілька побутових пристрій водночас. Виникає перевантаження, проводи можуть нагрітися, а ізоляція - спалахнуті. Якщо в місці короткого замикання виявляється горючі матеріали і конструкції, вони миттєво займаються. Тому необхідно стежити за справністю ізоляції проводів, не допускати кріплень їх цвяхами, які можуть порушити ізоляцію [2].

До причин пожеж та загибелі людей внаслідок впливу соціального чинника відносять підпали, порушення правил пожежної безпеки при проведенні електрогазозварювальних робіт, порушення правил експлуатації побутових газових, гасових та інших пристрій і засобів, недбале поводження з вогнем, пустощі дітей з вогнем; техногенного фактору - несправність виробничого обладнання, порушення технологічного процесу виробництва, порушення правил підготовки і експлуатації електроустановок, вибухи, порушення правил підготовки і експлуатації пічного опалення, порушення правил підготовки і експлуатації теплогенеруючих агрегатів та установок; природного фактору - самозаймання предметів і матеріалів, розряди блискавки.

Загибель людей за часом доби залишається незмінною протягом багатьох років. Найбільша кількість загиблих вночі спостерігається з 22 до 6 годин ранку і складає 29%. Кількість загиблих від пожеж у побуті вдень з 10 до 18 годин знижується до 22%. Найменша кількість загиблих від пожеж у побуті спостерігається ввечері з 18 до 22 годин.

Результати статистичного аналізу пожеж у побуті в залежності від соціального становища особи, яка винна у виникненні пожежі, наведено у таблиці 1.

Таблиця 1- Статистика пожеж у побуті в залежності від соціального становища особи, яка винна у виникненні пожежі

Особа, винна у виникненні пожежі	Кількість пожеж та загорянь		
	2010	2011	%%
Робочий	3646	3906	-6,7
Працівник КСГП, КСП, сільських кооперацій, фермер	646	776	-16,8
Службовець	287	355	-19,2
Військовослужбовець і співробітник інших силових структур	38	39	-2,6
Пенсіонер	6424	6266	2,5
Керівник об'єкта	722	799	-9,6
Студент, учень	219	254	-13,8
Домогосподарка	1486	1616	-8,0
Інвалід	340	333	2,1
Дитина дошкільного віку	580	814	-28,7
Дитина молодшого шкільного віку	580	814	-28,7
Дитина середнього та старшого шкільного віку	231	241	-4,1
Психічнохворий і розумововідсталих	107	111	-3,6
Людина без певного роду занять (безробітний)	5354	5222	2,5
Людина, що знаходиться в місцях позбавлення волі	7	7	0,0
Іноземець	14	7	100,0
Працівник торгівлі	77	88	-12,5
Підприємець	485	522	-7,1
Інші винні особи	784	546	43,6
Винуватця не встановлено	26263	24079	9,1

Аналіз пожежної небезпеки показує, що основну частину загиблих складають наступні соціальні групи: пенсіонери до 42%, особи без певних занять - 37%, працівники - 13%. Дуже велика кількість людей гине в стані алкогольного сп'яніння. Найбільша кількість летальних випадків внаслідок пожеж у побуті спостерігається у людей віком від 40 до 60 років і складає майже 44%. Незначне зниження загиблих відбувається у мешканців у віці старше 69 років - до 36%. Найменша кількість загиблих внаслідок побутових пожеж спостерігається у людей віком від 21 до 40 років і складає 16%.

У 61% випадків виникнення пожеж від необережного поводження з вогнем винна особа не встановлена. В інших випадках винними, найчастіше, є безробітні - 10% та пенсіонери - 9%. Більшість з них - це чоловіки, віком від 30 до 50 років, які в момент порушення правил пожежної безпеки перебували в стані алкогольного сп'яніння.

Результати аналізу обліку кількості пожеж у побуті по областях України наведені у таблиці 2 [3].

Таблиця 2- Стан пожеж у побуті по областях України за 2010 – 2011 роки

Назва області	Кількість пожеж			Загинуло людей			Врятовано людей		
	2011	2010	%	2011	2010	%	2011	2010	%
АР Крим	1213	1031	17,7	74	67	10,4	59	55	10,4
Вінницька	1489	1390	7,1	68	72	-5,6	171	55	-5,6
Волинська	850	841	1,1	40	38	5,3	59	31	5,3
Дніпропетровська	3645	3948	-7,7	165	209	-21,1	92	150	-21,1
Донецька	6111	8543	-28,5	294	305	-3,6	119	62	-3,6
Житомирська	1794	1757	2,1	86	75	14,7	43	32	14,7
Закарпатська	927	670	38,4	29	26	11,5	22	22	11,5
Запоріжська	2958	2972	-0,5	109	99	10,1	86	113	10,1
Ів.Франківська	1335	941	41,9	60	41	46,3	46	45	46,3
Київська	2233	2402	-7,0	118	97	21,6	63	41	21,6
Кіровоградська	1029	1187	-13,3	58	55	5,5	12	12	5,5
Луганська	2576	4451	-42,1	129	151	-14,6	199	155	-14,6
Львівська	1826	1737	5,1	73	85	-14,1	218	335	-14,1
Миколаївська	1657	1142	45,1	56	55	1,8	104	199	1,8
Одеська	3033	2242	35,3	109	111	-1,8	229	104	-1,8
Полтавська	944	1017	-7,2	74	76	-2,6	213	89	-2,6
Рівненська	1190	895	33,0	67	41	63,4	53	40	63,4
Сумська	1423	1964	-27,5	44	60	-26,7	86	68	-26,7
Тернопільська	1019	745	36,8	44	47	-6,4	95	83	-6,4
Харківська	3199	4359	-26,6	116	107	8,4	147	184	8,4
Херсонська	2208	1339	64,9	64	55	16,4	128	125	16,4
Хмельницька	769	778	-1,2	35	40	-12,5	59	43	-12,5
Черкаська	909	1205	-24,6	64	62	3,2	29	30	3,2
Чернівецька	524	480	9,2	34	36	-5,6	24	22	-5,6
Чернігівська	1110	1307	-15,1	64	57	12,3	121	126	12,3
м. Київ	3558	3812	-6,4	33	56	-41,1	229	197	-41,1
м. Севастополь	755	725	4,1	18	14	28,6	36	19	28,6
Всього по Україні	50284	53880	-6,7	2125	2137	-0,6	2742	2437	-0,6

Результати аналізу кількості пожеж у побуті у 2010 році, порівняно з 2011 роком, свідчить, що кількість пожеж зменшилась майже на 6,7 %.

Особлива увага приділяється летальним випадкам, які виникли внаслідок пожежі. Збільшення кількості загиблих у побуті за 2010 – 2011 роки на Україні спостерігається у таких регіонах, як АР Крим – на 10,4 %, Житомирська область – на 14,7 %, Закарпатська – на 11,5 %, Запоріжська – на 10,1 %, Івано-Франківська – на 46,3%, Київська – на 21,6 %, Рівненська – на 63,4 %, Херсонська – на 6,4 %, Чернігівська – на 12,3 %, м. Севастополь – на 28,6 %.

Проте, в деяких регіонах спостерігається явне зниження загиблих, зокрема, у Дніпропетровській області – на 21,1 %, Луганській – на 14,6 %, Львівській – на 14,1 %, Сумській – на 26,7 %, Хмельницькій – на 21,5 %, м. Київ – на 41,1 %.

Загальна кількість загиблих по Україні від пожеж у побуті за 2010 – 2011 роки знизилась на 0,6 %.

Для забезпечення пожежної безпеки необхідно запобігти утворенню джерел запалювання. Також для профілактики пожежної безпеки приміщення, в якому є потенційне джерело запалювання, повинно бути надійно захищено автоматичними засобами захисту (аварійним відключенням, сигналізацією або гасінням). Із засобів пожежогасіння найбільш ефективними і безпечними є вогнегасники.

Вимоги пожежної безпеки також направлені на забезпечення надійної евакуації людей з будівель і приміщень при пожежі. Розміщені на шляхах евакуації пожежні крани та протидимова вентиляція повинні перебувати в справному стані.

Отже, пожежна безпека – стан об'єкта, при якому з регламентованою ймовірністю виключається можливість виникнення та розвиток пожежі і вплив на людей її небезпечних факторів, а також забезпечується захист матеріальних цінностей.

Висновки

Таким чином, пожежі у побуті залишаються загальнодержавною проблемою. Цілеспрямована робота центральних і місцевих органів виконавчої влади та місцевого самоврядування, підприємств, установ та організацій спроможна зменшити кількість пожеж у побуті, сприяти технічному переоснащуванню будинків і споруд протипожежним оснащенням та зменшити відсоток загибелі та травматизму людей на пожежах.

Список література: 1. Шебеко Ю. Н. Оценка риска эслакации пожара в производственных зданиях и сооружениях / Ю. Н. Шебеко, Д. М. Гордиенко, А. Е. Дроздов, Д. С. Кириллов, Ю. И. Дешевых, А. Н. Гилетич // Пожарная безопасность. — 2010. — № 4. — С. 46 — 47. 2. <http://forinsurer.com/public/09/07/07/3825/> 3. <http://blog.kp.ua/users/2756060/post149332301/>

УДК 614.841.2

Причины пожаров в быту и их последствия/ Москалюк И. В. // Вестник НТУ «ХПИ».

Серия «Новые решения в современных технологиях». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2012. - №44(950) . С. 66 – 71.

Приведен анализ состояния пожаров в быту в Украине по областям и социальной принадлежности людей, которые виноваты в возникновении пожара. Рассмотрены причины пожаров в быту и проведен анализ их возникновения. . Из.: 0 Библиогр.: 3 назв

Ключевые слова: пожары в быту, травматизм.

UDK 614.841.2

Causes of fires in the home and their implications / Moskaliuk I.// Bulletin of NTU “KhPI”.

Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2012. - №44(950). P. 66 – 71.

An analysis of the status of domestic fires in Ukraine by region and social status of people who are to blame in case of fire. The causes of fires in the home and the analysis of their occurrence. . Im.: 0 Bibliogr.: 3

Keywords: fires in the home, injuries.

Надійшла до редакції 25.08.2012

ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕООРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 579.61

О. С. ХИЖНЯК, асп., НТУ «ХПІ», Харків;

Ю. М. КРАСНОПОЛЬСЬКИЙ, д-р фарм. наук, проф., НТУ «ХПІ», Харків

БІОТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СТВОРЕННЯ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ПРОБІОТИКІВ

Розглянута класифікація пробіотичних і пребіотичних препаратів, наведено перелік препаратів, представлених на українському ринку пробіотиків. Показана роль пробіотичних препаратів, яку вони виконують в організмі. окремо представлена характеристики біфідобактерій та лактобацил. Розглянуті аспекти створення препаратів на основі безклітинних компонентів пробіотиків. Доведена необхідність розробки комбінованих препаратів на основі місцевих біоваріантів. Іл.: 0. Бібліогр.: 21 назв.

Ключові слова: пробіотики, пребіотики, симбіотики.

Вступ. В останні роки на організм людини постійно впливає цілий комплекс несприятливих факторів, які змінюють нормальну функціонування основних систем життєдіяльності. З одного боку, вплив екологічного стану, який постійно погіршується, зростання кількості стресових ситуацій, а з іншого – масове неконтрольоване застосування хіміотерапевтичних препаратів, у тому числі антибіотиків. У зв'язку з цим постало питання про способи конструювання і відновлення оптимальної мікрофлори, тобто мікроекології та ендоекології макроорганізму [1].

Аналіз останніх досліджень та літератури. В науковій літературі та офіційних документах, які мають відношення до проблем мікроекології, а також у повсякденному житті широку популярність отримала біотерапія. Теоретично це поняття існувало вже досить давно і вперше було описано І.І. Мечниковим [2], який виявив позитивний ефект, що мають молочнокислі бактерії на організм людини.

Взагалі біотерапія включає поняття «пробіотики» (ПР), «пребіотики», «симбіотики». Не слід ототожнювати ці поняття, адже кожне з них включає різні за походженням і функціональною активністю компоненти.

«Пробіотики» – природні ад’юванти, живі мікроорганізми, введення яких в організм людини сприяє підтриманню і відновленню біологічного балансу його нормофлори і має позитивний ефект [3,4,5].

«Пребіотики» – представляють собою речовини або дієтичні інгредієнти, які вибірково стимулюють ріст і біологічну активність мікроорганізмів у кишечнику [6,7].

«Симбіотики» – комбінація пробіотичного та пребіотичного компонентів з метою інтенсифікації позитивного ефекту на організм [8].

За деякими літературними даними до біотерапії також відносять «пробіотичні

продукти» (ПР-продукти) – ферментовані за допомогою бактерій кисломолочні продукти [9,10]. Відповідно ДСТУ 2212-93 «Молочна промисловість. Молоко і кисломолочні продукти. Терміни та визначення», кисломолочний продукт – це молочний продукт, який утворюється сквашуванням молока чи вершків, пахти, сироватки чистими культурами молочнокислих бактерій з можливим додаванням культур дріжджів, оцтовокислих чи пропіоновокислих бактерій, харчових добавок [11]. Ведення в склад кисломолочних продуктів спеціально селекціонованих штамів молочнокислих бактерій, біфідобактерій сприяє кращому засвоєнню кальцію в організмі людей різних вікових груп, зниженню рівня холестерину в крові, забезпечує фізіологічну необхідність у вітамінах, амінокислотах, антиоксидантіах, активізує утворення мікробної лактази [12,13]. Але на наш погляд останній клас можна віднести лише до засобів профілактики розладів шлунково-кишкового тракту.

Коротко охарактеризувавши нові терміни та визначення, які з'явилися в області застосування мікробітерапії, розглянемо класифікацію кожного класу речовин.

Класифікація пробіотиків. ПР представлені п'ятьма поколіннями: I покоління – монокомпонентні препарати. Містять один штам бактерій (біфідобактерій, лактобактерій та ін..); II покоління – антагоністи, що самостійно елімінуються з організму. Складаються зі спорових бацил та дріжджеподібних грибів; III покоління – комбіновані препарати. Містять кілька штамів бактерій. Бактерії, що входять до його складу можуть відноситись до одного або різних видів та посилюють дію один одного; IV покоління – синбіотики – комбінація пробіотичного і пребіотичного компоненту; V покоління – рекомбінантні або генно-інженерні ПР створені на основі генно-інженерних штамів мікроорганізмів, їх структурних компонентів та метаболітів, мають задані характеристики [14].

На фармацевтичному ринку України ПР представлені доволі широко. Переважно це препарати, які містять біфідо-, колі- та лактобактерії, дріжджі. На сьогодні широкому колу споживачів доступні сотні ПР-продуктів харчування, харчові добавки, та їх кількість, зареєстрованих в Україні, постійно зростає. В наш час на українському ринку лікарських препаратів переважають імпортні ПР. Закордонні фірми займають біля 90% українського фармацевтичного ринку в цій області.

Класифікація пребіотиків. Аналіз речовин, що здатні стимулювати ріст нормальної мікрофлори привів до класифікації пребіотичних компонентів на наступні групи: моносахариди і спирти (ксилоза, ксилобіоза, рафіноза, сорбіт); олігосахариди (лактулоза, фруктоолігосахариди, галактоолігосахариди, ксилоолігосахариди); полісахариди (пектині, декстрин, інулін); ферменти (β -галактозидаза мікробного походження, протеази сахароміцетів); пептиди (соєві, молочні); антиоксиданти (вітаміни групи В, вітамін Е, аскорбінова кислота) [6,7].

Серед пребіотиків, зареєстрованих на території України виділяють: Дуфалак, лактулоза (Solvay Pharma); Лактувит, лактулоза (Юрія-фарм); Нормазе, лактулоза (Moltenis); Лактулакс, лактулоза (Genom Biotech) [15,16].

Перелік найпопулярніших препаратів-ПР, зареєстрованих в Україні представлено у таблиці [15,16]:

Таблиця – Перелік пробіотиків, зареєстрованих в Україні

Монокомпонентні препарати	Лактобактерин (суха речовина), Росія, Україна
	Біфідумбактерин (суха речовина), Росія
	Біо-Гая (каплі)
	Колібактерин (суха речовина), Україна
	А-Бактерин (суха речовина), Україна
Полікомпонентні	Біфіформ-бебі (каплі), Данія
	Лінекс (капсули), Словенія
	Біфіформ (капсули), Данія
	Біфікол (флакони), Україна
Комбіновані (симбіотики)	Лактовіт форте (капсули), Великобританія
	Лацидофіл (капсули), Україна
	Біфіформ дитячий (порошок)
	Лактив-ратіофарм (капсули, порошок, флакони), Італія
	Біфіформ комплекс (таблетки), Данія
Рекомбінантні	Субалін (суха речовина), Україна
	Хілак, хілак-форте (каплі), Германія
Самоелімінуючі	Бактисубтіл (капсули), Югославія
	Ентерожерміна (питні ампули), Франція
	Біоспорин (суха речовина), Росія
	Ентерол (суха речовина), Франція

Методика отримання ПР препарату поєднує в собі простоту технології і складність її виконання. ПР випускаються в чотирьох основних формах – суха речовина, рідка форма, капсули, супозиторії. Початком будь-якого продукту є постадійне культивування: відновлення та накопичення маточної культури, виробничий посів, додавання середовища висушування. Далі залежно від майбутньої форми препарат розливають у флакони або висушують. Висушенну культуру вводять у желатинову капсулу або використовують у складі супозиторію. Полікомпонентні препарати та симбіотики об'єднують перед додаванням середовища висушування. На кожній стадії препарат проходить контроль на чистоту, кількість живих бактерій, та у ряді препаратів здібність до кислотоутворення.

Наведений перелік препаратів є не повним, але вже на його основі можна зробити висновок про велику увагу, яка зараз надається ПР. Враховуючи вище зазначені причини, ПР набирають нової сили і ХІІ століття прийнято оголосити ерою ПР. Але чому саме вони? Це пов’язано з тим, що пробіотикотерапія має беззаперечні переваги, до яких, перш за все, слід віднести те, що за суміщенням ознак мікроекологічної відповідності і лікувально-профілактичної ефективності вона не має пріоритетної альтернативи у порівнянні з іншими препаратами [17]. Цей вибір також залежить від великого переліку функцій, які вони виконують в організмі. Зупинимося докладніше на цьому питанні.

Основна маса ПР препаратів основана на різних штамах біфідобактерій та лактобацил. Біфідо- та лактобактерії займають провідне місце, підтримуючи баланс та стабілізуючи гомеостаз за рахунок надійної адгезії до слизової оболонки кишечника, визначаючи основні локуси існування для інших мікроорганізмів. Обидва види бактерій продукують молочну кислоту, визначаючи стан кислотності у шлунково-кишковому тракті та на слизових оболонках статевих шляхів. Вони продукують бактеріоцини, які мають антимікробну дію проти потенційно патогенних штамів кишкової мікрофлори, мають сильні антигелептичні властивості по відношенню до багатьох умовно патогенних і патогенних мікроорганізмів, попереджають колонізацію і розвиток патологічних процесів; відповідають за теплове забезпечення організму та енергозабезпечення епітелію; регулюють перистальтику кишечника, підтримують іонний гомеостаз; виводять екзогенні та ендогенні субстрати з організму; стимулюють імунну систему та місцевий імунітет; підтримують фізико-хімічні параметри гомеостазу при епітеліальної зони; приймають участь у протипухлинному нагляді та синтезі вітамінів, ферментів, антибіотиків, гормоноподібних субстанцій, незамінних амінокислот, низькомолекулярних жирних кислот, пептидів, сигнальних молекул, у тому числі нейротрансмітерів [8].

Кожен вид бактерій також виконує специфічні функції. Так біфідобактерії регулюють морфофункциональний стан слизової оболонки каналу травлення і його моторно-евакуаторну функцію, перешкоджають проникненню мікробів у верхні відділи та інші внутрішні органи (за рахунок колонізаційної резистентності). Молочна та оцтова кислоти, які продукують біфідобактерії створюють у кишечнику кислу реакцію, яка попереджає розмноженю патогенної, гнилісної та газоутворюючої мікрофлори [18]. Біфідобактерії здатні виділяти бактеріоцини (біфідин та біфілонг), які проявляють антимікробну активність по відношенню до багатьох видів ентеробактерій, вібріонів, стрептококів та стафілококів [19].

Лактобактерії приймають участь у гідролізі вуглеводів, продукують лізоцим, лактоцидин, ацидофілін, перекиси, антибіотики та бактеріоцини [18]; пригнічують розвиток синьогнійної палички, стафілококів, ешерихій, протею, деяких видів шигел, серацій, сальмонел, стрептококів; перетворюють холестерин у копростанол [20].

Мета досліджень, постанова проблеми. Провівши аналіз останніх досліджень та літератури, можна зробити висновок, що в сучасних умовах життя ПР є важливим та необхідним інструментом захисту здоров'я людини. У зв'язку з цим виникає необхідність створення комплексу заходів направлених на забезпечення населення ефективними, безпечними та доступними засобами корекції мікробіоценозу, створеними на основі місцевих біоваріантів; розробку концепції використання ПР у харчуванні людей та профілактиці захворювань шлунково-кишкового тракту в масовому масштабі.

Приймаючи закордонні препарати-ПР слід враховувати, що найбільш високу ефективність мають ПР, основу яких складають «місцеві» штами мікроорганізмів. Принциповою перевагою вітчизняних ПР є адаптованість

штамів, які є їх основою, до української популяції населення. Тому недостатня кількість вітчизняних препаратів є великим недоліком української біотехнологічної промисловості.

Слід зупинитися ще на одній формі випуску ПР. В останній час достатньо широко представлені препарати ПР, зокрема, лактобактерій та біфідобактерій у рідкому вигляді. Дані форма має ряд переваг: в більш короткий термін комплекс бактерій пригнічує активність патогенної мікрофлори; попереджає проникненню в організм ендотоксинів, відновлюючи захисну біоплівку на всіх слизових. Ефект пов'язаний з тим, що біфідобактерії та лактобацилі потрапляють в організм людини в «нативному» стані і не підлягають змінам у процесі технологічної обробки, наприклад, ліофільного висушування. Бактерії при ліофілізації значно змінюють свою активність, знаходячись у стані анабіозу і відновлення активності наступає лише після 3 – 5 розмножень, потрапляючи у сприятливе для розмноження середовище. Доволі часто бактерії просто не встигають це зробити, потрапивши, у сухому вигляді, у кишечник, та виводяться з каловими масами. Їм необхідно 8 – 10 годин для переходу в активний фізіологічний стан, що не потрібно при використанні рідкої форми ПР. За нашими даними, при прийомі біфідобактерій вони зберігають життєздатність, проходячи через шлунок в кишечник, і визначаються через 8 годин після прийому у дистальних відділах повзальної кишки у кількості, яка складає 35 – 40% від загальної кількості бактерій. Однак недоліком такої форми є невеликий термін збереження препарату.

Матеріали досліджень. Не можливо не звернути увагу ще на один напрямок – створення препаратів на основі безклітинних компонентів ПР. Деякі виробники препаратів ПР передбачають очищення від середовища культивування і метаболітів, що дозволяє, на їх думку, уникнути неприємного запаху та смаку, який притаманний ПР. Однак висока концентрація біологічно активних компонентів, до числа яких відносяться бактеріоцини, протеази та ін. дозволяють розглядати культуральну рідину ПР як перспективний матеріал для розробки на його основі лікарських препаратів та біологічно активних добавок. Безклітинні продукти на основі ПР-бактерій можна оцінювати як різновидність ПР-препаратів. Безклітинний мікробний ПР-продукт – нове покоління препаратів на основі метаболітів і структур ПР-штамів та ізолятів. Розроблюються принципово нові метаболіти для ПР, наприклад, при одночасній участі лактобацил та біфідобактерій і людини.

Метою наших дослідів є вивчення антибактеріальної та імуностимулюючої активності продуктів метаболізму бактерій. У роботі був досліджений стерильний фільтрат культуральної рідини (СФКР) *B.bifidum* 1 і *L.plantarum* 8P-A3 у співвідношенні 1:2. Кислотність фільтрату 228⁰T. У роботі було проведено дві групи експериментів.

1. При вивчені імуностимулюючої активності мишам одноразово підшкірно вводили анатоксин стовбняку у дозі 0.2 мл (2 ЕС). Тваринам протягом 21 доби вводили (СФКР) внутрішньочеревно (в/ч) чи рег ос у дозі 0.5 мл. Контрольні групі мишей (50 тварин) СФКР не вводили. Далі тваринам в/ч вводили анатоксин стовбняку у дозі 50 dlm і спостерігали за виживанням тварин

протягом 7 діб. Виявлено, що у контрольній групі виживання мишей становило 62%. У той же час, у групі тварин, які отримували СФКР виживання було вище: 76% при введенні per os та 88% при введенні в/ч. Продукти життєдіяльності бактерій при введенні тваринам, імунізованим вакциною, підвищують імунну відповідь на введений антиген.

2. При вивченні антибактеріальної активності у якості тест-штаму використовували культуру *Sh.Flexneri* у дозі 200 млн. Дослідження проводили за двома напрямками: мишам вводили суміш культури і СФКР у співвідношенні 1:1 чи в/ч заражували тварин у дозі 0.1 мл, з послідувочим введенням СФКР в/ч у дозі 0.5 мл протягом 7 діб. Контрольній групі вводили лише культуру *Sh.Flexneri*. Виявлено, що використання СФКР приводить до зниження летальності у мишей при інкубації патогенних бактерій і СФКР. У порівнянні з контролем летальність була знижена на 25 – 30%. На нашу думку, продукти, які накопичуються у середовищі культивування, бактеріоцини, кислоти, адгезини, ферменти, блокують патогенну мікрофлору, захищаючи таким чином організм заражених тварин від загибелі.

Результати досліджень. Проведені дослідження демонструють високу біологічну активність продуктів життєдіяльності штамів ПР і можливість створення препарату, який матиме імуностимулюючу та антибактеріальну дію на основі біологічно активних сполук, які секретують мікроорганізми. Крім того, не доцільно при отриманні препаратів ПР проводити відокремлення бактерій від культуральної рідини, звільнюючи їх від продуктів метаболізму.

Висновки. Створення та широке впровадження в медицину високоякісних ПР на основі українських біоваріантів фізіологічної мікрофлори, споріднених до біоценозів жителів України є актуальним та важливим завданням. У зв'язку з цим важливим є розробка комбінованих ПР, що містять різні види бактерій, у першу чергу, біфідобактерії та лактобацили. У багатьох клінічних дослідженнях наведено ефективність комбінацій, що мають комплексний механізм дії, на відміну від монопрепаратів, які дуже часто виявлялися неефективними. ПР-препарати, що містять біфідобактерії та лактобацили, надаватимуть виражений лікувальний ефект по всій довжині кишечника, оскільки вони концентруються, в основному, у товстому відділі кишечника, а лактобактерії – у тонкому [21]. Саме тому метою нашої подальшої роботи є створення високоефективного полікомпонентного ПР-препаратору з додаванням пробіотичного компоненту.

Список літератури: 1. Уголев А. М. Теория адекватного питания и трофология. – Санкт-Петербург, 1991. – 305 с. 2. Мечников И. И. Этюды оптимизма. – М., 1988. – 327 с. 3. Parker R. Amin. Nutr. Health. – 1974. – 29. – Р. 4 – 8. 4. Fuller R. Probiotics in man and animals // J. Appl. Bacteriol. 1989. – 66. – Р. 365 – 378. 5. Gibson G. R., Robefroid M. B. Dietary modulation of the human colonic microbiota: Introducing the concept of prebiotics // J. Nutr. – 1995. – 125, №6. – Р. 1401 – 1412. 6. Шендеров Б. А. Микроэкологическая токсикология: Реальность, проблемы и перспективы // Антибиотики и микроэкология человека и животных. – М., 1988. – С. 32 – 40. 7. Шендеров Б. А., Манвелова М. А., Степанчук Ю. Б. и др. Пробиотики и функциональное питание // Антибиотики и химиотерапия. – 1997. – 42, №7. – С. 30 – 34. 8. Дехтяренко Н. В., Шинкаренко Л. М., Дуган О. М. Критерії відбору пробіотичних штамів мікроорганізмів // Наукові записки. Біологія та екологія. 2007. Т 67. С. 30 – 36. 9. Смирнов В. В., Коваленко Н. К., Подгорский В. С., Сорокулова И. Б. Пробиотики на основе живых культур микроорганизмов.

Микробиол. журн. 2002. – 64, №4. – с. 62 – 80. **10.** Коваленко Н.К. Кисломолочные продукты, их качество и влияние на здоровье человека. Проблеми харчування. 2003. - №1. – с. 78 – 81. **11.** ДСТУ 2212-93 «Молочна промисловість. Молоко і кисломолочні продукти. Терміни та визначення». // Держстандарт України. Київ; 1993. – с 2. **12.** Григоров Ю. Г., Коркушко О. В., Семесько Т. М. и др. Влияние нового кисломолочного продукта «Лактогеровит» на показатели здоров'я людей старших возрастов // Проблемы старения и долголетия. – 1994. – 4. – С. 105 – 113. **13.** Коваленко Н. К., Касумова С. А., Тинянова Н. З. и др. Использование селекционированных штаммов молочнокислых бактерий для получения лечебно-профилактических продуктов // Антибиотики и колонизационная резистентность: Труды ВНИИА. – М., 1990. – Вып XIX. – С. – 182 – 185. **14.** Бондаренко В. М., Грачева Н. М. Пробиотики, пребиотики и синбиотики в терапии и профилактике кишечных дисбактериозов // Фарматека. 2003. № 7. С. 56-63. **15.** Охотникова Е. Н. Микробиоценоз кишечника: Основные понятия, нарушения и их коррекция // Фах педіатрія. 2010. №7. С. – 28 – 36. **16.** Смирнов В. В., Коваленко Н. К. и др. Пробиотики на основе живых культур микроорганизмов // Мікробіологічний журнал. 2002, Т.64, №4. С. – 62 – 80. **17.** Н. І. Філімонова, О. М. Дика та ін.. Основні властивості пробіотиків та жовчорезистентність // Клінічна фармація. 2011. – Т.15, №2. С. 38 – 40. **18.** Шендеров Б. А. Медицинская микробная экология и функциональное питание. Т. 1, Т. 3.: Пробиотики и функциональное питание. — М.: ГРАНТЬ, 2001. **19.** Бондаренко В. М., Грачева Н. М., Мацулевич Т. В. Дисбактериозы кишечника у взрослых. — М.: КМК Scientific Press, 2003. — 224 с. **20.** Христич Т. Н. Микробиоценоз кишечника: механизмы развития, клиника дисбиоза и возможная коррекция его нарушений // Сучасна гастроenterологія. 2010. №1(51). С. 86 – 91. **21.** Гордієнко П. А., Чуєшов В. І. Розробка складу та технології таблеток-ядер комбінованого пробіотика // Фармаком. 2009, №3. С. 19 – 23.

УДК 579.61

Биотехнологические аспекты создания препаратов на основе пробиотиков / Хижняк О. С., Краснопольский Ю. М.// Вестник НТУ «ХПИ». Серия «Новые решения в современных технологиях». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2012. - № 44(950). С. 72 – 78.

Рассмотрена классификация пробиотических и пребиотических препаратов, приведен перечень препаратов, представленных на украинском рынке пробиотиков. Показана роль пробиотических препаратов, выполняемая ими в организме. Отдельно представлены характеристики бифидобактерий и лактобацилл. Рассмотрены аспекты создания препаратов на основе бесклеточных компонентов пробиотиков. Доказана необходимость разработки комбинированных препаратов на основе местных биовариантов. Из.: 0. Библиогр.: 21 назв.

Ключевые слова: пробиотики, пребиотики, симбиотики.

UDC 579.61

Biotechnological aspects of creating drugs based on probiotics/ Khizhnyak O., Krasnopolsky Y. // Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - № 44(950). P. 72 – 78.

Reviewed the classification of drugs, a combination of prebiotic and Probiotic is a list of the products presented on the Ukrainian market of probiotics. The role of probiotic preparations carried out by them in the body. Separately considered characteristics of bifidobacteria and Lactobacilli. Reviewed aspects of production drugs on basis of noncellular components of probiotics. Demonstrated the need to develop combined preparations on the basis of local biovariants. . Im.: 0: DBMS is drawn is developed.: 21

Keywords: probiotics, prebiotics, simbiotiks.

Надійшла до редакції 31.07.12

УДК 504.054;502.34;504.064;504.4.054;351.777.6;628.312.3;349.6

В. И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, вед.. научн. сотр., УкрНИИЭП, Харьков;
Л. А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доц., НТУ "ХПИ", Харьков

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СВЕРХНОРМАТИВНЫХ СБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Рассматривается способ включения в действующую методику расчета размеров возмещения убытков, причиненных государству сверхнормативными сбросами, характеристик опасности веществ, содержащихся в возвратной воде. Предлагаются подходы, концептуальные модели и расчетные процедуры количественного определения опасности для водопользования многокомпонентных сбросов, соответствующие современным представлениям и повышающие эффективность государственного контроля сбросов возвратных вод. Ил.: 0. Библиогр.: 14 назв.

Ключевые слова: возвратная вода, сбросы, нормативы, убытки, штрафы.

Общая задача исследования и ее актуальность. Заключительным звеном системы государственного регулирования сбросов загрязняющих веществ является установление факта нарушения законодательства об охране и рациональном использовании водных ресурсов и определение размеров возмещения убытков, нанесенных государству в соответствии с Методикой [1]. Методика используется для установления фактов сверхнормативных сбросов загрязняющих веществ, квалификации соответствующих правонарушений и преступлений, обоснования исков о возмещении убытков и др. В частности, на основании Методики только за последние два года различными формами и уровнями судопроизводства Украины принято около 650 решений и постановлений. Однако их анализ показал, что значительная часть исков к водопользователям не получает судебного удовлетворения и государству не возмещаются убытки, связанные с нарушением нормативов сбросов загрязняющих веществ. Это свидетельствует о низком арбитражном эффекте государственного экологического контроля. В связи с этим исследования, направленные на повышение арбитражной эффективности государственного контроля соблюдения установленных нормативов сброса загрязняющих веществ, являются актуальными и практически значимыми.

Общая задача исследования заключается в определении причин низкого арбитражного эффекта экологического контроля сбросов загрязняющих веществ и разработке путей его повышения.

Нерешенные части общей проблемы. Около 90 % нарушений, обнаруженных контролирующими органами, составляют сверхнормативные сбросы загрязняющих веществ с возвратными водами. Они подлежат оценке в соответствии с Методикой. Ее структура включает эколого-контрольную и эколого-экономическую части. Первая часть и связанные с ней проблемы рассматривались в [2]. Основная цель эколого-экономической части – определение размеров возмещения убытков, нанесенных государству вследствие сброса загрязняющих веществ в водный объект с возвратными водами с

превышением предельно допустимого сброса (ПДС). Центральным пунктом в этой части является эколого-экономический эквивалент, который определяется для каждого загрязняющего вещества и обозначается «(гамма) – удельный экономический убыток от загрязнения водных ресурсов, отнесенный к 1 тонне условного загрязняющего вещества, грн/т». Этот эквивалент определяется специфическим для каждого вещества «показателем относительной опасности», вводимым простым соотношением $A_i = 1/\text{ПДК}_i$, где « ПДК_i – безразмерная величина, численно равная ПДК_{*i*} загрязняющего вещества в воде водного объекта соответствующей категории». При дальнейшем использовании каждое A_i умножается на сверхнормативную массу вещества *i*, а произведения суммируются. Таким образом, относительные опасности всех веществ в составе суммы рассматриваются как однородные (одноприродные).

Наибольшее количество возражений водопользователей в рамках судебных исков, связанных с возмещением убытков, нанесенных государству, концентрируется вокруг указанного эквивалента. Обоснованность, правомерность, научное содержание, методическая и техническая корректность показателя A_i являются наиболее спорными и принадлежат к нерешенным частям указанной проблемы.

Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы. Предшественником и прототипом современной Методики является [4]. Именно там содержалось понятие об A_i – показателе относительной опасности веществ, который определяется из соотношения $1/C_{\text{пдк}}$, где $C_{\text{пдк}}$ – предельно допустимая концентрация этого вещества в соответствии с СанПиН N 4630-88 и Обобщенным перечнем ПДК вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. Такой подход игнорирует различную природу и объектную направленность опасности различных загрязняющих веществ. В соответствующих документах Российской Федерации [5,6] экологическая опасность веществ в виде специального отдельного показателя не представлена. Она учитывается иным образом: через таксы для исчисления размера вреда от сброса *i*-го вредного (загрязняющего) вещества в водные объекты, определяемые в тыс. руб./т в соответствии со специальной таблицей с дифференциацией для определенных интервалов ПДК_{р/х} веществ. Кроме того используется коэффициент, учитывающий интенсивность воздействия вредных (загрязняющих) веществ на водный объект, устанавливаемый в зависимости от кратности превышения фактической концентрации вредного (загрязняющего) вещества при сбросе над его ПДК_{р/х}. Методика направлена на реализацию директивы Европейского Парламента и Совета [3], однако в тексте последней соответствий не прослеживается.

Цель и задачи исследований. Целью данной работы является обоснование путей и разработка методов улучшения и коррекции эколого-экономической части Методики [1], учитывающих существующие и широко используемые в экологической практике представления об экологической опасности загрязняющих веществ. К основным задачам работы относятся: 1) анализ правомерности, обоснованности и адекватности использованных в Методике понятий и аппарата опасности на основании ПДК веществ; 2) разработка

концептуальной модели и формального аппарата для учета экологической опасности загрязняющих веществ в эколого-экономической части Методики, пригодных для выполнения расчетных процедур оценки установившихся нарушений сброса. Объектом данного исследования служит эколого-экономическая часть базового и измененного варианта Методики [1], а предметами исследования – экологические концептуальные основы, нормативно-методические требования и расчетные соотношения этой части.

Экологическая опасность загрязняющих веществ. При поступлении загрязняющих веществ в водный объект экологическая опасность возникает в результате нарушения нормативов качества воды – ПДК. В [1] оценка экологической опасности сточных вод проводится исходя из ПДК для соответствующего водопользования. Однако расчеты на основе ПДК, независимо от фактической концентрации вещества в сточной воде, не могут характеризовать возвратную воду, т.к. сфера применения нормативов ПДК – вода водных объектов. Это означает, что в Методике нормативы концентраций веществ в воде водного объекта ошибочно применены к сбрасываемой (возвратной) воде. Научно-методическая ошибка приводит к подмене объектной направленности показателя относительной экологической опасности загрязняющих веществ и к нарушению правомерности расчетов экономических убытков нанесенных государству. В тоже время в российских аналогах [5,6] коэффициент интенсивности негативного воздействия является сравнительной (бинарной) характеристикой двух категорий воды, выраженной в кратностях превышения концентраций.

Кроме того, научное содержание экологической опасности обесценивается ошибкой, связанной с размерностью величин в основной формуле (15) Методики: определением ПДК_i , как безразмерной величины. Эта ошибка присутствовала и в прототипе [4] в течение всего времени его использования. Её природа изложена в работе [7], где было введено понятие «... относительной токсичности загрязняющего вещества i , определяемой по значению коэффициента токсичности A_i . Значение коэффициента токсичности A_i выражалось через токсичность сульфата аммония, для которого значение предельно-допустимой концентрации (ПДК) установлено на уровне 1 мг/л: $A_i = \text{ПДК сульфата аммония (мг/л)} / \text{ПДК}_i (\text{мг/л})$ ». При этом идет речь о ПДК для рыбохозяйственных водных объектов. То есть, ни о какой безразмерности ПДК_i в формуле (15) говорить не приходится. Компонента экологической опасности в формуле (15) Методики состоит из «рассчитываемой» (объективной) и «принимаемой» (субъективной) частей. К последней относятся указания: 1) «для веществ с ПДК равной единице и больше в числителе вводится поправочный коэффициент 10 ($A_i = 10 / \text{ПДК}$)»; 2) «для веществ, по которым отсутствует величина предельно допустимой концентрации, показатель относительной опасности A принимается равным 500, а при ПДК «отсутствие» – 10000». Второе указание арбитражно наиболее уязвимо, так как с ним связано большинство возражений водопользователей.

Практическое применение Методики сопровождалось серией отраслевых писем 2006–2009 гг. [8], в которых контролирующий орган директивно указывал ПДК загрязняющих веществ в воде водного объекта рыбохозяйственного

водопользования, применяющиеся для определения A_i в формуле (15). В действующем на данное время письме [8] содержатся указания о ПДК наиболее распространенных веществ, нормируемых во всех случаях сброса возвратных вод: растворенный кислород, взвешенные вещества, минерализация, сульфаты, хлориды, азот аммонийный, нитраты, нитриты, фосфаты, нефтепродукты, БПК₅, ХПК. Кроме того указывается, что ПДК «не установлено» для трех веществ азот аммонийный, БПК₅, ХПК, для которых принимается $A_i = 500$.

В Методике присутствует терминологическая путаница, связанная с определением «веществ, по которым отсутствует величина предельно допустимой концентрации», что приводит к неверному установлению показателя относительной опасности A_i . При этом возникают две возможности: 1) ПДК для данного вещества необходима в соответствии со ст. 41 ВКУ, но на данный момент ещё не разработана и не установлена; 2) ПДК для данного вещества не является необходимой, т.е. вещество (показатель) не принадлежит к нормируемым на основании системы ПДК. В директивных письмах вторая возможность игнорируется, а отсутствие ПДК рассматривается как «не установлено», что влечет за собою принятие произвольного и нереально большого значения показателя относительной опасности ($A_i = 500$). В этом случае водопользователь экономически наказывается за совершение искусственного нарушения. В российском аналоге [5] оба варианта различаются.

Из определения рассчитываемой части компоненты экологической опасности следует, что её расчет должен основываться на официальной ПДК. В качестве примера нарушения этого требования можно указать на важный показатель «фосфаты», для которого в [8] директивно указана ПДК=0,17 мг/дм³. Проблемы, связанные с этим показателем, исследованы в [9], где показано, что требование о применении ПДК для водных объектов рыбохозяйственного водопользования для фосфатов на уровне 0,17 мг/дм³ неправомерно, не имеет научного обоснования, основывается на принципиальных ошибках и является ведомственным произволом.

Аналогично, значение ПДК_{р/х} = 1000,0 мг/дм³ для показателя «минерализация» также следует рассматривать как неправомерное, т.к. оно не соответствует законодательным требованиям к порядку определения и установления нормативов ПДК: 1) указанный норматив не разрабатывался и не утверждался для целей регулирования сброса возвратных вод; 2) происхождение норматива не связано со специально уполномоченным органом исполнительной власти по вопросам рыбного хозяйства; 3) отсутствует согласование норматива со специально уполномоченным органом исполнительной власти по вопросам экологии и природных ресурсов; 4) норматив появился в результате превышения полномочий контролирующим органом. Этот вывод подтверждается в табл. 4.1, стр. 25, базового нормативно–справочного источника технической информации [10], где для величины показателя «минеральный состав воды» водоемов рыбохозяйственного назначения используется формула требования «не нормируется».

Применение к «азоту аммонийному» показателя относительной опасности $A_i = 500$ противоречит гидрохимической природе этого вещества, научным данным

и является необоснованным. Соответствующая ПДК должна определяться из ПДК = 0,5 мг/дм³, установленной для аммония солевого, по содержанию азота в ионе аммония NH₄⁺. Она равна 0,39 либо приблизительно 0,4 мг/дм³.

Ошибочная директива писем о необходимости принимать показатель относительной опасности для БПК₅ $A_i = 500$, основываясь на том, что ПДК для БПК₅ «не установлена». В приложении 1 к [11] указывается, что для нужд рыбного хозяйства БПК_{полн} = 3 мгO₂/дм³. Из научной и нормативно-технической литературы известно, что БПК₅ является частью БПП_{полн} ≈ БПК₂₀, т.е. БПК₅ < БПК_{полн}. Отсюда следует, что ПДК_{p/x}(БПК₅) < ПДК_{p/x}(БПК_{полн}) = 3 мг/дм³. Таким образом, указанной директивой создается очевидное противоречие: для воды рыбохозяйственного водопользования должно быть $A(\text{БПК}_5) < A(\text{БПК}_{\text{полн}}) = 10 \times 1/3 = 3,333$, тогда как в [9] $A(\text{БПК}_5) = 500$, что невозможно. Поэтому в данной работе предлагается использовать для целей экономического санкционирования $A(\text{БПК}_5) = 3,333$. С указанной выше путаницей в терминах и неоднозначностью их определения связано директивное указание в [8] о принятии показателя относительной опасности для ХПК $A_i = 500$ на основании того, что ПДК для ХПК «не установлена». По своей гидрохимической сути показатель ХПК, также как и БПК, не принадлежит к индивидуальным веществам и не нормируется посредством ПДК веществ. В документе [11] о данном показателе для потребностей рыбного хозяйства указывается «показатель не нормирован», что в соответствии с общепринятым толкованием означает краткую форму от «не нормированный». Отсюда следует, что ХПК для данного вида водопользования нормированию не подлежит. С другой стороны, из научных и технических источников, нормативно-технических и нормативно-методических документов хорошо известно: показатель ХПК учитывает содержание в воде органических веществ, часть которых также определяется и показателем БПК; для одной и той же воды значение показателя ХПК является большим, чем БПК.

В нормативно-правовых документах водопользования установлено следующее отношение к ХПК. В обязательных показателях государственной статистической отчетности по ф. №2ТП-водхоз ХПК не приводится [12] и среди кодов загрязняющих веществ также отсутствует, хотя данный показатель – одна из наиболее распространенных характеристик загрязнения воды. В [13] среди 10 веществ показатель ХПК не содержится. Вместо этого в примечании определяется принадлежность ХПК к физико-химическим показателям, которые обязательно нормируются (установлением ПДС). Наиболее четко противоречия в отношении к ХПК проявились в Налоговом кодексе Украины (НКУ). В его п. 245.1 среди облагаемых налогом наиболее распространенных загрязняющих веществ ХПК не содержится, а сбросы органических веществ облагаются в соответствии с показателем БПК₅ (по ставке 321 грн./т). Налогообложение ХПК по ставкам, приведенным в п. 245.2 для «загрязняющих веществ, которые не вошли в п. 245.1 и на которые установлено предельно допустимую концентрацию либо ориентировочно безопасный уровень воздействия», невозможно, т.к. ПДК или ОБУВ для ХПК при рыбохозяйственном водопользовании отсутствуют. Казалось бы, в таком случае нужно использовать норму п. 245.3 НКУ: за сбросы загрязняющих веществ, на которые не установлено предельно допустимую

концентрацию либо ориентировочно безопасный уровень воздействия, применяются ставки налога с наименьшей величиной предельно допустимой концентрации, приведенной в п. 245.2. Соответствующая ставка составляет 84033 грн./т, т.е. почти в 262 раза больше, чем для БПК₅. Однако применение этого требования приводит к противоречию. Учитывая соотношение БСК<ХСК, следует признать, что в случае использования требований п. 245.3 имеет место: 1) двойное налогообложение сброса одних и тех же органических веществ через БПК₅ и ХПК; 2) неоправданно высокое налогообложение ХПК. Действительно налогообложение сброса одних и тех же органических веществ, определяемых как по БПК₅, так и по ХПК, будет составлять почти $(262+1) \times 341 = 89683$ грн./т. Кроме того, разница ХПК–БПК, суммарно характеризующая непределенную совокупность органических веществ, часть из которой, возможно, учитывается среди других нормированных веществ, будет облагаться по неоправданно высокой ставке 84033 грн./т. К ХПК необходимо относиться аналогично показателю «минерализация». Последний также включен в [13] и содержит в своём составе отдельные показатели (составляющие минерализации) «сульфаты» и «хлориды». В п. 245.1 НКУ «минерализация» налогом не облагается, тогда как её составляющие «сульфаты» и «хлориды» облагаются по ставкам 23 грн./т. Такой же подход следует соблюдать для пары показателей ХПК и БПК₅.

Информация в [8] о показателе ХПК не соответствует требованиям нормативно-правовых источников и здравому смыслу. А именно: 1) показатель состава и свойств воды ХПК в рассматриваемом случае не является загрязняющим веществом, его использование вызывает двойное (через БПК и через ХПК) и не равноценное возмещение убытка от сброса широкого класса органических веществ одновременно по двум различным «шкалам» (по БПК и ХПК); 2) определение для ХПК предельно допустимой концентрации как «не установлена» влечет за собою важные и экономически тяжелые последствия, является неверным и не принадлежит к полномочиям контролирующего органа; 3) показатель $A_i = 500$ не соответствует действительному гидрохимическому и гидробиологическому значению ХПК для водных экосистем.

Принципы учета экологической опасности загрязняющих веществ. Общепринятым способом совместного учета опасности сброса различных веществ при оценке пригодности воды для различных целей водопользования является рассмотрение веществ в рамках лимитирующих признаков вредности (ЛПВ) [11]. Для воды рыбохозяйственных водоемов принято 5 видов ЛПВ, по которым установлены ПДК [14]: 1) «токс» – токсикологический; 2) «сан–токс» – санитарно–токсикологический; 3) «сан» – санитарный; 4) «орг» – органолептический; 5) «рыб/хоз» – рыбохозяйственный. Далее эти ЛПВ указываются своими номерами i , вещества (показатели) – парой (ij) , а их индивидуальные опасности – A_{ij} , $i = 1, 2, \dots, 5$; $j = 1, 2, \dots, n_i$, где n_i – количество отдельных веществ (показателей) в i -м ЛПВ. С учетом изложенного индивидуальные опасности веществ (показателей) предлагается определять следующим образом:

$$A_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{если вещество (показатель) } ij \text{ не нормируется;} \\ 1/\text{ПДК}_{p/x}(ij), & \text{если } \text{ПДК}_{p/x}(ij) < 1; \\ 10/\text{ПДК}_{p/x}(ij), & \text{если } \text{ПДК}_{p/x}(ij) \geq 1; \\ 500, & \text{если } \text{ПДК}_{p/x}(ij) \text{ необходима, но не установлена;} \\ 10000, & \text{если } \text{ПДК}_{p/x}(ij) \text{ установлена как "отсутствие".} \end{cases}$$

Опасности различных веществ в составе одинаковых ЛПВ должны складываться, т.е. однопризнаковая опасность всей массы веществ в составе i -го ЛПВ определяется выражением:

$$GMA_i = (\text{гамма}) \sum_i M_{ij} \times A_{ij}$$

где – M_{ij} масса сверхнормативного сброса вещества (ij) , (гамма) – проиндексированный удельный экономический убыток, грн/т, в измененном варианте Методики. Наиболее проблемным является определение комплексной (интегральной) опасности по совокупности ЛПВ. Для этой цели предлагается комплексный показатель, основанный на векторной модели взаимодействия различных ЛПВ, учитывающей местную специфику водопользования при оценке вредного действия многопризнаковой совокупности веществ набором (p_1, \dots, p_5) значений «важности» отдельных ЛПВ следующим образом:

$$GMA = \left(\sum_{i=1}^5 p_i \times GMA_i^2 \right)^{1/2},$$

где GMA – обозначает последний сомножитель в формуле (12) п. 7.1 измененного варианта Методики. В простейшем случае все «важности» одинаковы ($p_i = 1, i = 1, 2, \dots, 5$).

Выводы и направления дальнейших исследований. Основная государственная Методика, в соответствии с которой устанавливаются экономические санкции за нарушения нормативов сбросов загрязняющих веществ, содержит существенные недостатки. Научные, методические и расчетные ошибки в эколого-экономической части Методики связаны с оценкой опасности сбрасываемых веществ для водопользования. Эти недостатки снижают эффективность использования Методики, фактически уничтожают объективность оценки и обесценивают её значение для определения убытков от сверхнормативных сбросов загрязняющих веществ. Указанные в данной работе принципиальные ошибки могут быть устраниены лишь при коренной переработке Методики. Предложенные подходы, концептуальные модели и расчетные процедуры для учета и количественного определения экологической опасности многокомпонентных сбросов, позволяют объективно и научно обоснованно применять Методику в системе государственного контроля для определения убытков от сброса загрязняющих веществ с возвратной водой. Дальнейшие исследования в направлении совершенствования Методики должны относиться к величине финансового эквивалента сверхнормативных сбросов веществ.

Список литературы: 1. Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів (затв. наказом Мінприроди України 20.07.2009 № 389, зареєстр. в Мінюсті України 14

серпня 2009 р. за № 767/16783) (із змінами). **2.** Уберман В. И. Определение и оценка нарушенний нормативов сброса возвратных вод / В. И. Уберман, Л. А. Васьковец // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – Вип. 34. – С. 131–137. **3.** Directive 2006/11/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community (Codified version) // Official Journal of the European Union. – 4.3.2006. – L 64. – Р. 52–59. **4.** Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів (затв. наказом Міністерства охорони навколошнього природного середовища та ядерної безпеки України від 18 травня 1995 року N 37). **5.** Методика исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства (утв. приказ Минприроды РФ от 30 марта 2007 г., зарегистрир. в Минюсте РФ 15 мая 2007 г., рег. № 9471). **6.** Методика исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства (утв. приказ Минприроды России от 13 апреля 2009 г. № 87). **7.** Идентификация и оценка источников загрязнения водных объектов («горячих точек») в бассейне Днепра на территории Украины / Романенко В.Д., Афанасьев С. А., Васенко А. Г. и др. / Под ред. А. А. Галяпы. – К. : Изд. ПолиграфКонсалтинг, 2004. – 282 с. **8.** Лист Першого заступника головного державного інспектора України з охорони навколошнього природного середовища від 22.02.2010 р. № 3-8/2541/0/8-10, 239ф, 66, 19853/0/8-09 «Щодо застосування Методики». **9.** Уберман В. И. Нормирование сбросов фосфатов на основе экологических ПДК / В. И. Уберман, Л. А. Васьковец // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – Вип. 34. – С. 131–137. **10.** Канализация населенных мест и промышленных предприятий: Справочник проектировщика / Лихачев Н. И., Ларин И. И., Хаскин С. А. и др.; под общ. ред. В. Н. Самохина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1981. – 639 с. **11.** Правила охраны поверхностных вод (типовые положения) (утв. Госкомприроды СССР от 21 февраля 1991 г.). **12.** Інструкція щодо заповнення форми № 2-ТП (водгосп) (затв. наказом Держкомстату України від 30.09.1997 р. № 230, зареєстр. в Міністерстві юстиції України 16 жовтня 1997 р. за № 480/2284). **13.** Перелік забруднюючих речовини, скидання яких нормується (затв. постановою Кабінету Міністрів України від 11 вересня 1996 р. N 1100). **14.** Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов / Минрыбхоз СССР, Главрыбвод. – М.: ВНИИРО, 1990. – 47 с.

УДК 504.054;502.34;504.064;504.4.054;351.777.6;628.312.3;349.6

Екологіко-економічна оцінка наднормативних скидів забруднюючих речовин / Уберман В. І., Васьковець Л. А. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. –Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – №44(950). – С. 79 – 87.

Розглядається спосіб включення у чинну методику розрахунку розмірів відшкодування збитків, спричинених державі наднормативними скидами, характеристик небезпечності речовин у зворотній воді. Пропонуються підходи, концептуальні моделі та розрахункові процедури для кількісного визначення екологічної небезпеки для водокористування багатокомпонентних скидів, що відповідають сучасним уявам та підвищують ефективність державного контролю скидання зворотних вод. Іл.: 0. Бібліогр.: 14 назв.

Ключові слова : зворотна вода, скиди, нормативи, збитки, штрафи.

UDC 504.054;502.34;504.064;504.4.054;351.777.6;628.312.3;349.6

Environmental protection assessment of damages caused by exceedings of limits of polluted substances discharges / Uberman V., Vaskovets L. // Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue : New Decisions of Modern Technologies. – Kharkov : NTU “KhPI”. –2012. – № 44(950)– P. 79 – 87.

Considered the way to include into existing methodology for calculating the size of damages caused to the state from exceedings of limits of polluted substances discharges the characteristics of danger from substances contained in the returned water. Scientific approaches, conceptual models and

computational procedures for quantify risk to waterbody usage caused of multisubstance wastewater discharges, corresponding to modern ideas and improve the efficiency of state control of return water discharges is proposed. Im.: 0. Bibliogr.: 14.

Key words : waste waters, discharges, limits of pollution, damages, penalties.

Надійшла до редакції 15.08.2012

УДК 547.495:547.93

В. Г. ШТАМБУРГ, д-р хим. наук, проф., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск;

О. В. ШИШКИН, д-р. хим. наук, проф, ГНУ НТК «Інститут монокристаллов» НАН України, Харків;

А. В. ЦЫГАНКОВ, канд. хим. наук, доц., Кировоградская летная академия НАУ;

Р. И. ЗУБАТЮК, ст. научн. сотр. ГНУ НТК «Інститут монокристаллов» НАН України, Харків;

Е. А. КЛОЦ, канд. хим. наук, доц., Кировоградский национальный университет им. В. Винниченко;

В. В. ШТАМБУРГ, канд. хим. наук, ст. препод., НТУ «ХПІ», Харків

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛКОКСИГРУППЫ ПРИ АТОМЕ АЗОТА НА ПРОТЕКАНИЕ АЛКОГОЛИЗА N-ХЛОР-N-АЛКОКСИМОЧЕВИН И N-АЦИЛОКСИ-N-АЛКОКСИМОЧЕВИН

Установлено, что природа алcoxигруппы при атоме азота в *N*-ацилокси-*N*-алcoxимочевинах, оказывает заметное влияние на строение этих соединений, в частности на степень пирамидальности и конформацию молекулы, что, соответственно, влияет, в отдельных случаях, на их химические свойства, а именно на возможность протекания нуклеофильного замещения у атома азота при изопропанолизе. Ил.: 10 Библиография : 9.

Ключевые слова: *N*-хлор-*N*-алcoxимочевины, *N*-ацилокси-*N*-алcoxимочевины, нуклеофильное замещение, реакции алкоголиза, *N,N*-диалcoxимочевины.

Вступление: В *N*-хлор-*N*-алcoxимочевинах [1-4] и *N*-ацилокси-*N*-алcoxимочевинах [2] атом хлора и ацилоксигруппа, соответственно, обладают «анионной подвижностью», то есть являются потенциальными нуклеофугами в реакциях данных соединений с нуклеофильными реагентами, например со спиртами. Возможность нуклеофильного замещения как атома хлора, так и ацилоксигруппы обусловлена орбитальным взаимодействием (аномерным эффектом) $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-X}$, где $X = Cl, OC(O)R$ [5, 6], которое дестабилизирует связь N-X (рис 1).

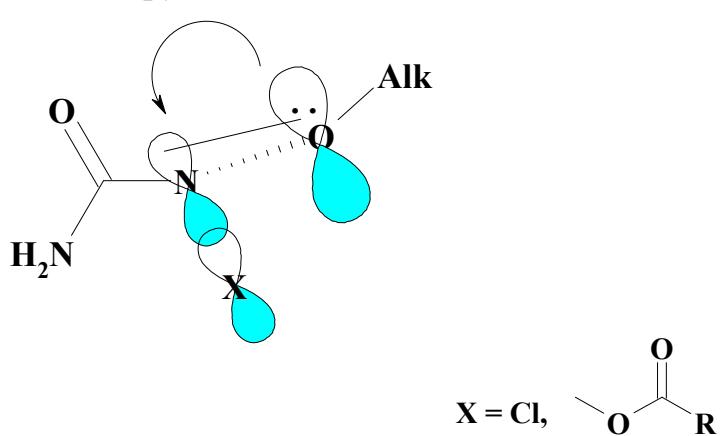


Рис. 1. Аномерный эффект в *N*-X-*N*-алcoxимочевинах [5, 6] $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-Cl}$

Анализ последних исследований и литературы: Продолжая изучение алкоголиза незамещенных *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин с целью установить возможные ограничения этого удобного способа получения *N,N*-диалкоксимочевин [1], мы исследовали протекание метанолиза и изопропанолиза *N*-хлор-*N*-метоксимиочевины **1** и *N*-хлор-*N*-этоксимиочевины **2** в присутствии AcONa. При метанолизе *N*-хлор-*N*-метоксимиочевины **1** селективно образуется *N,N*-диметоксимиочевина **3**, а из *N*-хлор-*N*-этоксимиочевины **2** с высоким выходом получается *N*-этокси-*N*-метоксимиочевина **4** (рис. 2).

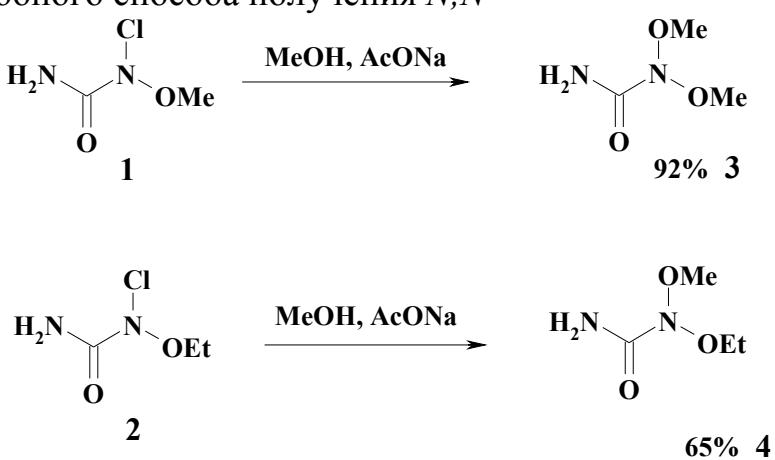


Рис. 2. Метанолиз *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин в присутствии ацетата натрия

Цель исследований и постановка проблемы: Исследовать реакции изопропанолиза для различных *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин и *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин.

Материалы исследований: *N*-хлор-*N*-алкоксимочевины, *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевины, реакции алкоголиза, *N,N*-диалкоксимочевины. Структуры полученных веществ доказаны методами ЯМР ^1H -спектроскопии, масс-спектрометрии, для некоторых веществ – рентгено-структурный анализ.

Результаты исследований: В аналогичных условиях, изопропанолиз *N*-хлор-*N*-этоксимиочевины **2** приводит в основном к образованию *N*-ацетокси-*N*-этоксимиочевины **5**, а *N*-изо-пропилокси-*N*-этоксимиочевина **6** образуется лишь в небольших количествах (рис. 3).

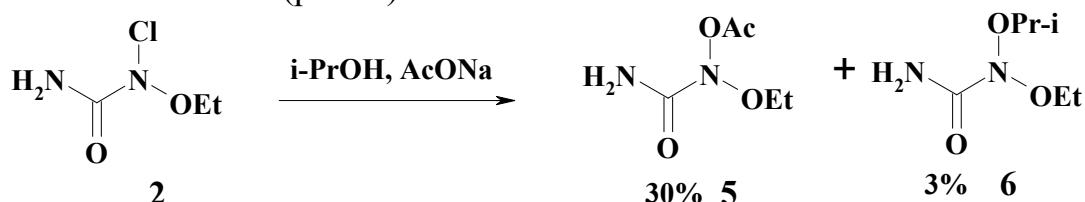


Рис. 3. Поведение *N*-хлор-*N*-этоксимиочевины в среде изопропанола в присутствии ацетата натрия

Преимущественное образование *N*-ацетокси-*N*-этоксимиочевины **5** при изопропанолизе мочевины **2** можно объяснить образованием продуктов нуклеофильного замещения **5** и **6** по S_N2 механизму. Большая нуклеофильная активность аниона AcO^- по сравнению с изопропанолом, являющимся незаряженным и стерически затрудненным нуклеофилом, обуславливает преимущественное образование соединения **5**. В случае протекания нуклеофильного замещения по S_N1 -подобному механизму ожидалось бы преимущественное образование *N*-изо-пропилокси-*N*-этоксимиочевины **6**, поскольку реакция происходит в среде изопропилового спирта.

Образование *N,N*-диалкоксимочевины **6**, предположительно, может происходить путем нуклеофильного замещения у атома азота как из *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **2**, так и из *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5**. Однако, второй путь представляется маловероятным, поскольку выдерживание соединения **5** в изопропаноле в течение 70 часов не приводит к образованию *N,N*-диалкоксимочевины **6** (рис. 4), а из реакционной смеси выделяется только исходная *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5**. Однако, устойчивая к изопропанолизу *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5** в то же время селективно превращается в *N*-этокси-*N*-метоксимочевину **4** при метанолизе [1] и в *N,N*-диэтоксимочевину **7** при этанолизе (рис. 6).

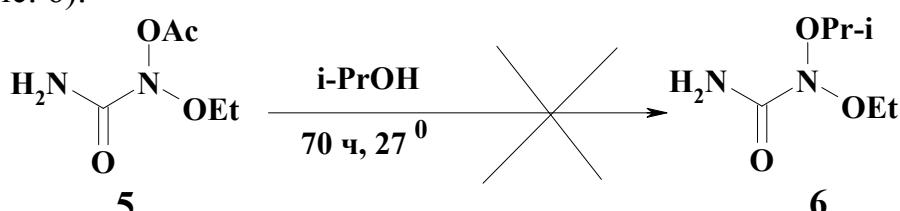


Рис. 4. Выдерживание *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины в изопропанольном растворе

В то же время, при выдерживание *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **1** в изопропанольном растворе в присутствии AcONa происходит селективное образование *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины **8** с высоким выходом (рис. 5); образование *N*-изо-пропилокси-*N*-метоксимочевины **9**, не наблюдается даже в следовых количествах, что свидетельствует также и об индукции метоксимочевины **8**.

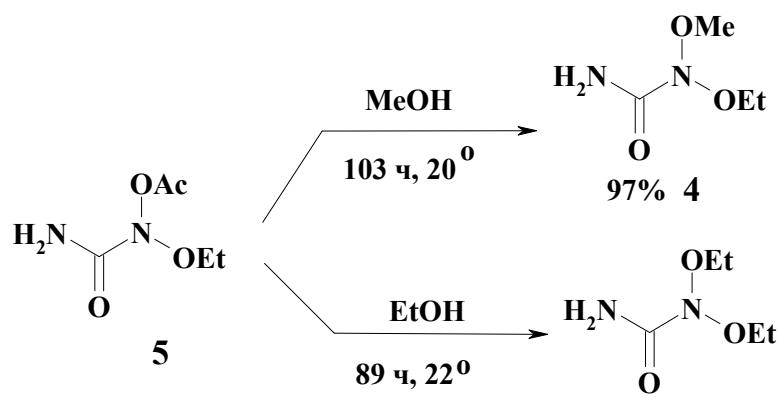


Рис. 5. Метанолиз и этанолиз *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины

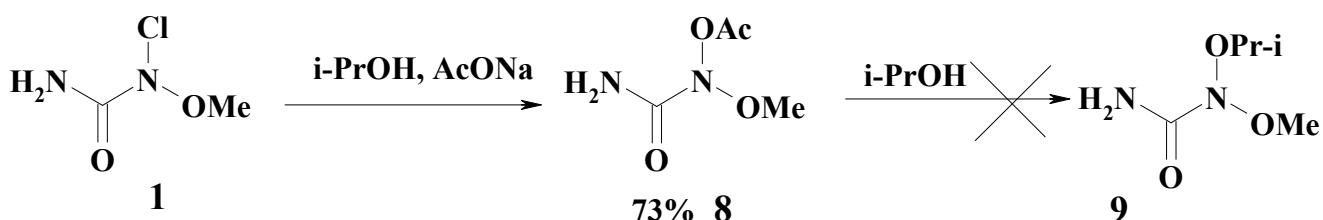


Рис. 6. Поведение *N*-хлор-*N*-метоксимочевины в среде изопропанола в присутствии ацетата натрия

N-Ацетокси-*N*-метоксимочевина **8** может находиться в изопропанольном растворе при комнатной температуре 4 суток без заметного разложения, то есть она еще более инертна к изопропанолу (см. также рис. 5), чем *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевина **5**.

Подобная инертность к изопропанолизу уже отмечалась в случае *N*-ацилокси-*N*-алкокси-*N,N*'-диметилмочевин [1, 7], но она не является общим свойством всех *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин. Найдено, что *N*-ацетокси-*N-h*-бутилоксимочевина **10** в условиях изопропанолиза гладко и селективно превращается в *N-h*-бутилокси-*N*-изо-пропилоксимочевину **11** (рис. 7).

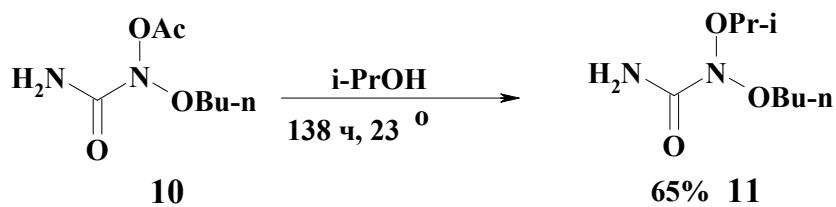


Рис. 7. Изопропанолиз *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевины
10

Данное различие в химических свойствах *N*-ацетокси-*N*-алкоксимочевин **5**, **8** и **10** можно объяснить влиянием природы *N*-алкоксигруппы на конформацию молекулы *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин [6, 8, 9], что, в свою очередь, приводит к различной степени перекрывания орбиталей $n_{O(Alk)}$ и $\sigma^*_{N-OC(O)R}$, то есть влияет на силу аномерного эффекта $n_{O(Alk)} \rightarrow \sigma^*_{N-OC(O)R}$ в геминальной системе O-N-O. Это обуславливает изменение степени дестабилизации связи N-OC(O)R вследствие данного орбитального взаимодействия. Соответственно, происходит варьирование возможности нуклеофильного замещения ацилоксигруппы у атома азота.

Нами ранее было показано [6, 9] показано, что молекулы *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** и *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-этоксимочевины **12** имеют в кристаллах одинаковую конформацию и близкие степени пирамидальности атома азота геминальной системы O-N-O (рис. 8). Конформация молекулы *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины **8** также аналогична конформации *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-этоксимочевины **12** [6].

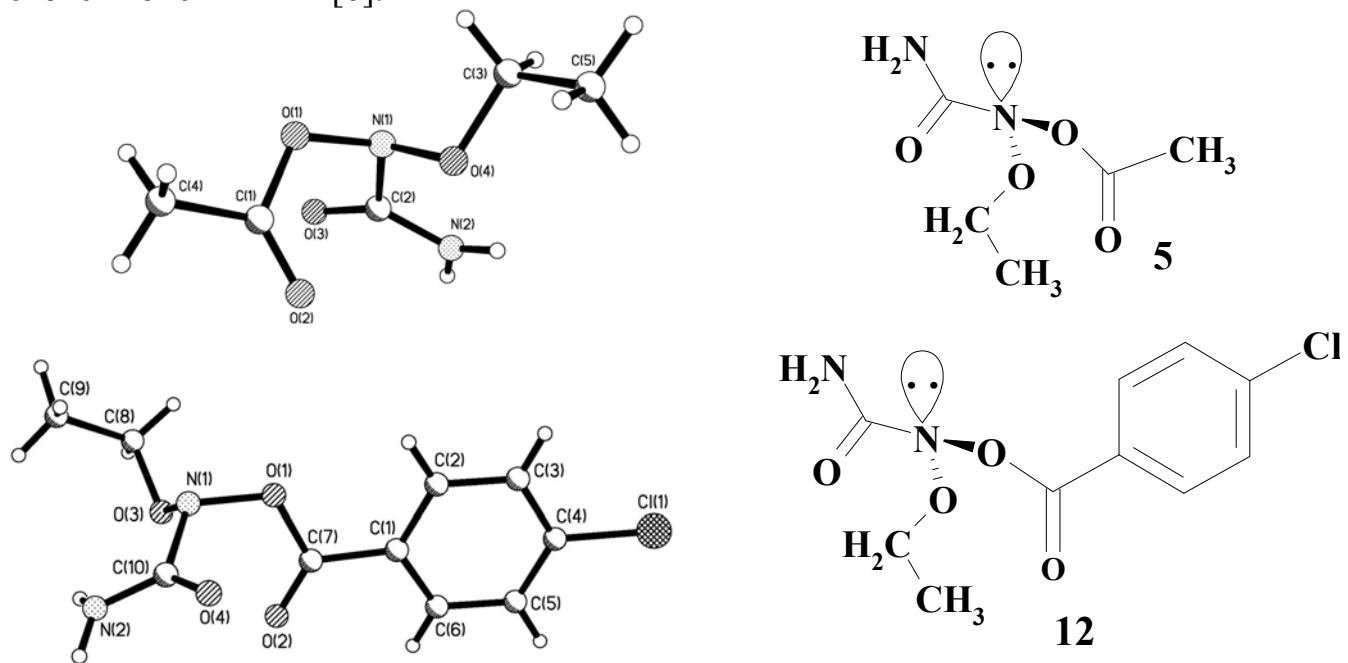


Рис. 8. Конформация *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** [9] и конформация *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-этоксимочевины **12** [6] согласно данным РСА.

Однако, при переходе к *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-*n*-бутилоксимочевине **13** (рис. 9), т. е. при замене *N*-этокси- на *N*-*n*-бутилоксигруппу конформация молекулы *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевины резко меняется и сильно возрастает степень пирамидальности атома азота.

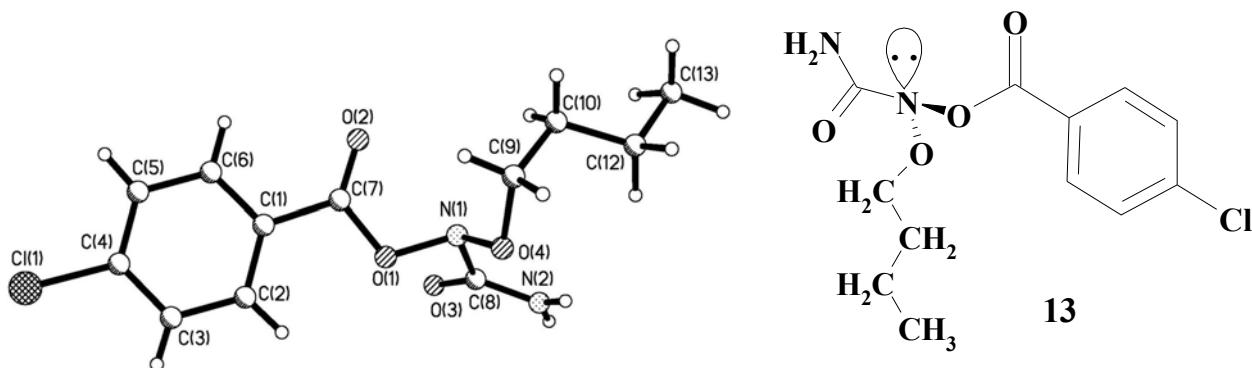


Рис. 9. Конформация *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-*n*-бутилоксимочевины **13** [8] согласно данным PCA

Соответственно, связь $\text{N}-\text{OC(O)R}$ в мочевине **13** длиннее ($1,447 \text{ \AA}$), чем связь $\text{N}-\text{OC(O)R}$ в мочевине **12** ($1,437 \text{ \AA}$) [6, 9], т.е. более дестабилизирована аномерным эффектом $n_{\text{O(Bu)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-OC(O)C}_6\text{H}_4\text{Cl}}$. Вероятно, и конформация весьма термически лабильной *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевины **10** близка к конформации *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-*n*-бутилоксимочевины **13**, тогда как конформация *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** действительно близка к конформации *N*-(4-хлорбензоилокси)-*N*-этоксимочевины **12**. Правомерно ожидать большую дестабилизацию связи N-OAc за счет аномерного эффекта $n_{\text{O(Bu)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-OAc}}$ в мочевине **10**, по сравнению с меньшей дестабилизацией связи N-OAc за счет аномерного эффекта $n_{\text{O(Et)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-OAc}}$ в мочевине **5**. Это позволяет объяснить различное поведение *N*-ацетокси-*N*-алкоксимочевин **5**, **8** и **10** при изопропанолизе. Природа *N*-алкоксигруппы обуславливает различия не только в строении, но и в химических свойствах *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин. Вероятно, в *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевине **10** наличие у атома азота *n*-бутилоксигруппы приводит к повышению степени его пирамидальности, соответственно возрастает степень дестабилизации связи N-OAc вследствие стерического содействия реализации аномерного эффекта $n_{\text{O(Bu)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-OAc}}$. Это создает возможность нуклеофильного замещения ацетокси-группы даже таким слабым и стерически затрудненным нуклеофилом, как изопропанол по S_N2 механизму (в случае S_N1 -подобного механизма алкоголиза стерические затруднения не были бы существенны). Для *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** и *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины **8**, имеющих одинаковую конформацию и близкие степени пирамидальности атома азота [6, 8], но, вероятно, резко отличающихся по конформации от *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевины **10**, связь N-OAc дестабилизирована значительно меньше аномерными эффектами $n_{\text{O(Et)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-OAc}}$ и $n_{\text{O(Me)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-OAc}}$, соответственно. Поэтому для данных *N*-ацетокси-*N*-алкоксимочевин нуклеофильное замещение у атома азота при изопропанолизе не имеет места.

В то же время изопропанолиз *N*-хлор-*N*-*n*-бутилоксимочевины **14** в присутствии AcONa ограниченное время (21 ч при 15°C и 21 ч при 5°C) приводит к образованию смеси *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевина **10** и *N*-*n*-бутилокси-*N*-изо-пропилоксимочевины **11** в мольном соотношении 55:45 (рис. 10). Очевидно, наряду с непосредственным превращением **14**→**11** происходит последовательное образование **14**→**10**→**11**, но превращение **10**→**11** не успевает завершиться, вследствие ограниченного времени алкоголиза.

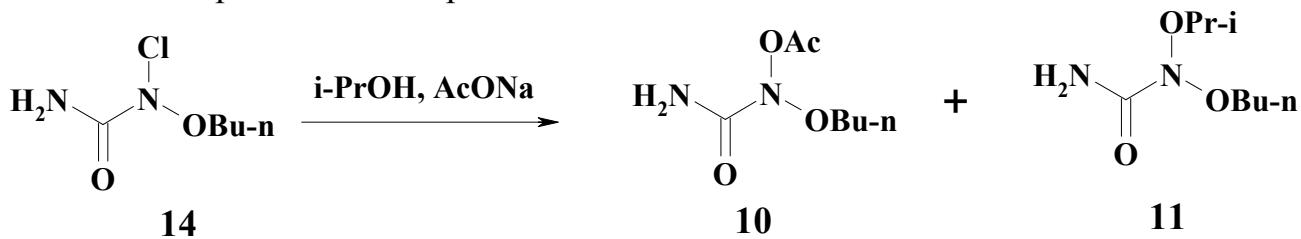


Рис. 10. Поведение *N*-хлор-*N*-н-бутилоксимочевины **14** в среде изопропанола в присутствии ацетата натрия.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Varian VXP-300” (300 МГц, внутренний стандарт – Me_4Si , химические сдвиги в δ -шкале (м.д.), КССВ в Гц). Масс-спектр записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в FAB режиме (FAB). ИК-спектр записывали на спектрометре UR-20. PCA выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре “Xcalibur 3. MeCN и CH_2Cl_2 абсолютизировали кипячением и перегонкой над P_2O_5 , Et_2O абсолютизировали кипячением и перегонкой над Na , MeOH и EtOH абсолютизировали кипячением и перегонкой над Ca .

N-Хлор-N-метоксимочевина (1). К смеси 0,163 г (1,81 ммоль) N-метоксимочевины и 10 мл CH_2Cl_2 добавили 0,460 г (4,24 ммоль) *tert*-BuOCl, выдерживали реакционную смесь 1 ч при 20 °C, затем упарили в вакууме, остаток перекристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 -гексан (-20°C). Получено 0,177 г (79%) N-хлор-N-метоксимочевины 1, бесцветные кристаллы, т.пл. 64-65 °C. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 3,86 (с, 3H, OMe); 5,50 (ущ. с, 1H, NH), 5,89 (ущ. с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1720 (C=O). Найдено (%): N 22,34; Cl 28,31. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_2$. Вычислено (%): N 22,50; Cl 28,47.

N-Хлор-N-этоксимочевина (2). Смесь раствора 0,89 г (8,24 ммоль) *tert*-BuOCl в 10 мл CH₂Cl₂ и 0,57 г (5,49 ммоль) *N*-этоксимочевины выдерживали при 20 °C в течение 1 ч, затем полученный раствор упарили в вакууме и выдержали при 20 °C и 2 мм рт. ст. в течение 0,5 ч. Получено 0,76 г (98%) *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **2**, белое твердое вещество с т.пл. 53 – 54°C (с разл.), после кристаллизации (CH₂Cl₂-C₆H₁₄) бесцветные кристаллы с т.пл. 54 – 55°C (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,26(т, 3H, OCH₂Me, ³J = 7,2 Гц); 4,04 (к, 2H, OCH₂Me, ³J = 7,2 Гц); 6,09 (уш. С, 2H, NH₂). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3420 (NH), 1725 (C=O). Mass-спектр (FAB, H⁺, *m/z*, I_{отн} (%)): 141 [M+H]⁺ (32), 139 [M+H]⁺ (100). Найдено (%): Cl, 25,20. C₃H₇ClN₂O₂. Вычислено, (%): Cl, 25,59.

Синтез *N,N*-диметоксимочевины (3) метанолизом *N*-хлор-*N*-метоксимочевины (1). К раствору 0,93 г (11,34 ммоль) AcONa в 8 мл MeOH при -20°C прибавляли 0,622 г (5,00 ммоль) *N*-хлор-*N*-метоксимочевины 1, за 4 ч

поднимали температуру до 0°C, выдерживали 40 ч при 25°C. Удаляли спирт в вакууме (5 мм рт. ст.), к остатку добавляли 30 мл бензола, 0,5 г NaHCO₃ и 1 мл воды, перемешивали, отделяли бензольную фазу, сушили MgSO₄, упаривали в вакууме. Остаток выдерживали 30 минут при 3 мм рт. ст. и 28°C, получено 0,554 г (92,3%) *N,N*-диметоксимочевины **3**, бесцветные кристаллы, т.пл. 46–48°C (CH₂Cl₂ – C₆H₁₄). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 3,87 (с, 6H, OMe); 5,72 (уш. C, 1H, NH), 5,97 (уш. C, 1H, NH). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3440 (NH), 1720 (C=O). Масс-спектр (FAB, H⁺, m/z, I_{отн.}, %): 241 [2M+H]⁺ (17.2); 121 [M+H]⁺ (100), 89 [M+H-MeOH]⁺ (55,5). Найдено (%): C 30,27, H 6,74, N 23,12. C₃H₈N₂O₃. Вычислено (%): C 30,0, H 6,71, N 23,82.

N-Этокси-N-метоксимочевина (4) получена метанолизом *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **2** в присутствии AcONa (40 ч, 25°C) с выходом 65,1% и метанолизом *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** (103 ч, 20°C) с выходом 97,3% по стандартным методикам [1,7], бесцветная жидкость, n_D²⁰ 1,4493. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,32 (т, 3H, OCH₂Me, J=7); 3,83 (с, 3H, NOME); 4,12 (к, 2H, OCH₂Me, J=7); 5,50 (уш. с, 1H, NH); 5,93 (уш. с, 1H, NH). Найдено (%): C 35,93; H 7,80; N 20,69. C₄H₁₀N₂O₃. Вычислено (%): C 35,82, H 7,51, N 20,88.

N-Ацетокси-N-этоксимочевина (5) получена согласно [1,9] из *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **2** и AcONa в MeCN.

Изопропанолиз *N*-хлор-*N*-этоксимочевины (2). К перемешиваемой смеси 7 мл i-PrOH и 0,185 г (2,259 ммоль) AcONa прибавили 0,209 г (1,506 ммоль) *N*-хлор-*N*-этоксимочевины **2**, перемешивали реакционную смесь 25 ч при 20°C, добавили 10 мл CH₂Cl₂ и 4 мл C₆H₁₄, отфильтровали осадок, промыли 5 мл CH₂Cl₂, упарили в вакууме. Остаток промывали смесью CH₂Cl₂-C₆H₁₄ (1:4). В остатке 0,071 г (29,7 %) *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5**, бесцветные кристаллы, т.пл. 99–100°C, идентифицирован по спектру ЯМР ¹H. Упарили объединенный CH₂Cl₂-C₆H₁₄-экстракт, остаток хроматографировали на колонке (Al₂O₃, CH₂Cl₂). Получено 0,0076 г (3,0 %) *N*-изо-пропилокси-*N*-этоксимочевины **6**, бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,303 и 1,323 (д, 6H, OCH₂Me₂, ³J = 6,0 Гц), 1,306 (т, OCH₂Me, ³J = 7,2 Гц), 4,09 (кв, 2H, OCH₂Me, ³J = 7,2 Гц), 4,32 (септ, 1H, OCH₂Me₂, ³J = 6,0 Гц). Найдено (%): N 17,02. C₆H₁₄N₂O₃. Вычислено (%): N 17,27.

Изопропанолиз *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины (5). К 0,023 г (0,144 ммоль) *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** прибавили 2 мл i-PrOH и выдерживали в течение 70 ч при 27 – 28°C. Реакционную смесь упаривали в вакууме при 20 мм рт. ст. и 20°C, остаток выдерживали 20 мин. при 2 мм рт. ст. и 20°C. Получено 0,021 г (91,3%) исходной *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5**, идентифицированной с заведомым образцом по спектру ЯМР ¹H

N,N-Дизетоксимочевина (7) получена этанолизом *N*-ацетокси-*N*-этоксимочевины **5** (89 ч, 22°C) с выходом 83,8% по стандартным методике [1], бесцветные кристаллы, т.пл. 61 – 63°C. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,30 (т, 3H, OCH₂Me, ³J = 7,2 Гц), 4,09 (к, 2H, OCH₂Me, ³J = 7,2 Гц), 5,58 (уш. с, 1H, NH), 5,95 (уш. с, 1H, NH). Масс-спектр (FAB, H⁺, m/z, I_{отн.}, %): 149 [M+H]⁺ (95), 103 [M+H-EtOH]⁺ (82), 54 (100). Найдено (%): C 40,32; H 8,45; N 18,76. C₅H₁₂N₂O₃. Вычислено (%): C 40,53; H 8,16; N 18,91.

N-Ацетокси-N-метоксимочевина (8). К раствору 0,250 г (3,048 ммоль) AcONa в 10 мл *i*-PrOH прибавили 0,305 г (2,448 ммоль) *N*-хлор-*N*-метоксимочевины 1, перемешивали 18 ч при 17–18°C, выдерживали еще 25 ч при этой температуре, отфильтровали выпавший осадок, промыли его 10 мл Et₂O, объединенный фильтрат упарили в вакууме при 7 мм рт.ст., остаток проэкстрагировали 16 мл CH₂Cl₂, экстракт упарили в вакууме 10 мм рт. ст. Получено 0,266 г (73 %) *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины 8, бесцветные кристаллы, т.пл. 98 – 100°C, идентифицированной с заведомым образцом по спектру ЯМР ¹H [6]. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 2,22 (с, 3H, NOAc), 3,91 (с, 3H, NOME), 5,90 (уш.с, 1H, NH), 6,03 (уш.с, 1H, NH). Масс-спектр (FAB, Na⁺, *m/z*, I_{отн.}, %): 319 [2M+Na]⁺ (17.2), 171 [M+Na]⁺ (100).

Изопропанолиз *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины (8). Раствор 0,0148 г (0,100 ммоль) *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины 8 в 4 мл *i*-PrOH выдерживали 90 ч при 17 - 19°C, затем упарили в вакууме 5 мм рт. ст. Получено 0,0148 г (100 %) исходной *N*-ацетокси-*N*-метоксимочевины 8, идентифицированной с заведомым образцом по спектру ЯМР ¹H.

***N*-Ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевина (10) и *N*-хлор-*N*-*n*-бутилоксимочевина (14)** получены согласно [1].

***N*-Ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевина (10).** Раствор 0,50 г (3,12 ммоль) *N*-хлор-*N*-*n*-бутилоксимочевины 14 в 20 мл MeCN и 0,62 г (7,90 ммоль) AcONa перемешивали при 20 С° в течение 50 ч, затем добавляли 10 мл CH₂Cl₂, отфильтровывали твердую фазу, промывали 15 мл CH₂Cl₂. Объединенный фильтрат упарили в вакууме, остаток экстрагировали 17 мл CH₂Cl₂. Объединенный CH₂Cl₂-экстракт упарили в вакууме, остаток выдерживали при 20 С° и 2 мм рт.ст. в течение 0,5 ч. Получено 0,44 г (77,1%) *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевины 10, бесцветные кристаллы, после перекристаллизации из гексана (-20°C) т.пл. 51С° (с разл.), после второй перекристаллизации т. пл. 54-55С° (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 0,95 (т, 3H, NO(CH₂)₃Me, ³J= 7,5 Гц), 1,38 (секс, 2H, NOCH₂CH₂CH₂Me, ³J= 7,5), 1,67 (квинт, 2H, NOCH₂CH₂CH₂Me, ³J= 7,5 Гц), 4,09 (т, 2H, NOCH₂, ³J= 7,5 Гц), 6,11 (уш. С, 2H, NH₂). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3430 (NH), 1800 (C=O), 1722 (C=O). Масс-спектр (CI, *m/z* (I_{rel} (%)): 191 [M+H]⁺ (11.2); 190 M⁺ (100). Масс-спектр (FAB, Na⁺, *m/z*, I_{отн.}(%)): 403 [2M+Na]⁺ (29,8), 213 [M+Na]⁺ (55,8). Найдено (%): C 44,45, H 7,73, N 14,65. C₇H₁₄N₂O₄. Вычислено (%): C 44,20, H 7,42, N 14,73.

***N*-*n*-Бутилокси-*N*-изо-пропилоксимочевина (11)** получена изопропанолизом *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевина 10 (138 ч, 23°C) по стандартной методике [1] с выходом 65,6%, бесцветная жидкость, *n*_D²² 1,4518. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 0,94 (т, 3H, O(CH₂)₃Me, ³J = 7,2 Гц), 1,29 (д, 6H, OCHMe₂, ³J = 6,3 Гц), 1,42 (секс, 2H, OCH₂CH₂CH₂Me, ³J = 7,2 Гц), 1,65 (квинт, 2H, OCH₂CH₂CH₂Me, ³J = 7,2 Гц), 4,01 (т, 2H, OCH₂CH₂CH₂Me, ³J = 7,2 Гц), 4,30 (септ, 1H, OCHMe₂, ³J = 6,3 Гц), 5,52 (уш. с, 1H, NH); 5,91 (уш. с, 1H, NH). ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3360 (NH), 1720 (C=O). Найдено (%): N 14,38. C₈H₁₈N₂O₃. Вычислено (%): N 14,72.

Изопропаноліз *N*-хлор-*N*-*n*-бутилоксимочевини (14) проводили в присутствії AcONa при перемішуванні 21 ч при 15°C . Видерживали 21 ч при 5°C , упаривали реакціонну смесь в вакууме, екстрагировали остаток CH₂Cl₂, упаривали екстракт в вакууме. Согласно данным спектра ЯМР ¹H получений остаток являється смесью двох соединений, *N*-ацетокси-*N*-*n*-бутилоксимочевина **10** и *N*-*n*-бутилокси-*N*-изо-пропилоксимочевина **11**, в мольном соотношении 55:45.

Выводы: Таким образом, установлено, что природа алcoxигруппы при атоме азота в *N*-ацилокси-*N*-алcoxимочевинах, оказывает заметное влияние на строение этих соединений, в частности на степень пирамідальности и конформацию молекулы, что, соответственно, не может не влиять, в отдельных случаях, на их химические свойства, т. е. на возможность протекания нуклеофильного замещения у атома азота при изопропанолізі.

Список литературы: 1. Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Плешкова А. П., Авраменко В. И., Ивонин С. П., Цыганков А. В, Костяновский Р. Г. / Геминальные системы. Сообщение 50. Синтез и алкоголіз *N*-алcoxи-*N*-ацилоксипроизводных мочевин, карбаматов, бензамидов // Изв. АН. Серия химия. – 2003. – № 10. – С.2132–2140. 2. Рудченко В. Ф., Костяновский Р. Г. / Геминальные системы кислород-азот-галоген. Производные *N*-галогенгидроксиламинов // Усп. химии. - 1998. - Т. 64, вып. 3. - С. 203-218. 3. Рудченко В. Ф., Шевченко В. И., Костяновский Р. Г. / Геминальные системы. Сообщение 28. Алкоголіз *N*-хлор-*N*-алcoxамидов и синтез *N,N*-диалcoxимочевин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 3 – С. 598 – 606. 4. Shtamburg V. G., Shishkin O.V., Zubatyuk R. I., Kravchenko S. V., Tsygankov A. V., Mazepa A. V., Klots E. A., Kostyanovsky R.G / N-Chloro-N-alkoxyureas: synthesis, structure and properties // Mendeleev Commun. – 2006. – № 6. – P. 323 - 325. 5. Glover S.A. / Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity. // Tetrahedron.- 1998.- Vol. 54, № 26. - P. 7229-7271. 6. Shishkin O. V., Shtamburg V. G., Zubatyuk R.I. Olefir D. A., Tsygankov A. V., Prosyaniuk A. V., Mazepa A. V, and R.G. Kostyanovsky / Chiral Ureas with Two Electronegative Substituents at 1-N: an Unusual Case of Coexisting Pyramidal and Almost Planar 1-N Atoms in the Same Crystal // Chirality. – 2009. – Vol. 21. – P.642 – 647. 7. Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Сердюк В. Н., Штамбург В. Г., Ивонин С. П. / Получение и алкоголіз *N*-алcoxи-*N*-ацилоксимочевин // Укр. хим. журн. – 2002. – Т.68, №7. – С. 49-55. 8. Shtamburg V. G., Shishkin O. V., Zubatyuk R. I., Kravchenko S. V., Shtamburg V. V., Distanov V. B., Tsygankov A. V., Kostyanovsky R. G. / Synthesis, structure and properties of *N*-alkoxy-*N*-(1-pyridinium)urea salts, *N*-alkoxy-*N*-acycloxyureas and *N,N*-dialkoxyureas // Mendeleev Commun. – 2007. – № 17. – P. 178 - 180. 9. Shishkin O. V., Zubatyuk R. I., Shtamburg V. G., Tsygankov A. V., Klots E. A., Mazepa A. V., Kostyanovsky R. G. /Pyramidal Amide Nitrogen in *N*-Acyloxy-*N*-alkoxyureas and *N*-Acyloxy-*N*-alkoxycarbamates // Mendeleev Commun. – 2006. – № 4. - P. 222 - 223.

УДК 547.495:547.93

Вплив природи алcoxигрупи при атомі Нітрогену на перебіг реакцій алкоголізу *N*-хлор-*N*-алcoxисечовин та *N*-ацилоксі-*N*-алcoxисечовин / Штамбург В. Г., Шишкін О. В., Циганков О. В. Зубатюк Р. І., Клоц Е. О. Штамбург В. В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - №44(950). С. 87 – 96.

Встановлено, що природа алcoxигрупи при атомі Нітрогену в *N*-ацилоксі-*N*-алcoxисечовинах, суттєво впливає на будову цих сполук, а саме на ступінь пірамідальності і конформацію молекули, що, відповідно, впливає, у окремих випадках, на такі їхні хімічні властивості, як можливість перебігання нуклеофільного заміщення біля атому Нітрогену при реакціях ізопропанолізу. Іл.: 10. Бібліogr.: 9 назв

Ключові слова: *N*-хлор-*N*-алкоксісечовини, *N*-ацилоксі-*N*-алкоксісечовини, нуклеофільне заміщення, реакції алкоголізу, *N,N*-діалкоксісечовини.

UDC 547.495:547.93

The influence of alkoxy group connected with the Nitrogen atom on the possibility of nucleophilic substitution at alcogolylys reaction in *N*-cloro-*N*-alkoxyureas and *N*-acyloxy-*N*-alkoxyureas. / Shtamburg V., Shishkin O., Tsygankov A., Zubatyuk R., Klots E., Shtamburg V. // Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue : New desicions of modern technologies. – Kharkiv: NTU "KhPI". – 2012. – №44(950). P. 87 – 96.

It has been found that the nature of the alkoxy group connected with the Nitrogen atom in *N*-acyloxy-*N*-alkoxyureas, has a profound effect on the structure of these compounds, particularly on the pyramidal degree and conformation of molecule. Due to this in some cases their chemical properties are influenced, for example: the possibility of nucleophilic substitution by Nitrogen atom at isopropanolysis reaction. Im.:10.: Bibliogr.: 9

Keywords: *N*-cloro-*N*-alkoxyureas, *N*-acyloxy-*N*-alkoxyureas, nucleophilic substitution, alcogolylys reaction, *N,N*-dialcoxyureas.

Надійшла до редакції 31.07.2012

УДК 547.495:547.93

В. Г. ШТАМБУРГ, д-р хим. наук, проф., ГВУЗ «УГТУ», Днепропетровск;

В. В. ШТАМБУРГ, канд. хим. наук, ст. препод., НТУ «ХПИ», Харьков;

М. В. ГЕРАСИМЕНКО, науч. научн. сотр., ГВУЗ «УГТУ», Днепропетровск;

А. В. МАЗЕПА, канд. хим. наук, с.н.с., ИФХ им. А.В. Богатского НАН України, Одесса;

О. В. ШИШКИН, д-р. хим. наук, проф., зам. директ., ГНУ «НТК «Інститут монокристаллов», Харьков;

Р. И. ЗУБАТЮК, канд. хим. наук, с.н.с., ГНУ «НТК «Інститут монокристаллов», Харьков;

С. В. КРАВЧЕНКО, канд. хим. наук, доц., ГВУЗ «Днепропетровский государственный аграрный университет», Днепропетровск

УДОБНЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА *N,N*-ДИАЛКОКСИКАРБАМАТОВ И *N,N*-ДИАЛКОКСИМОЧЕВИН

Предложен новый способ синтеза труднодоступных и стерически затрудненных *N,N*-диалкоксикарбаматов и *N,N*-диалкоксимочевин алкоголизом *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов и *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин, соответственно, в присутствии трифторацетата серебра. Ил.: 16. Библиография 24.

Ключевые слова: *N,N*-диалкоксикарбаматы, *N,N*-диалкоксимочевины, *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматы, *N*-хлор-*N*-алкоксимочевины, трифторацетат серебра.

Вступление: Алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов в присутствии оснований не приводит к образованию *N,N*-диалкоксикарбаматов, а образуются, как правило, продукты восстановления (рис. 1)[1-3].

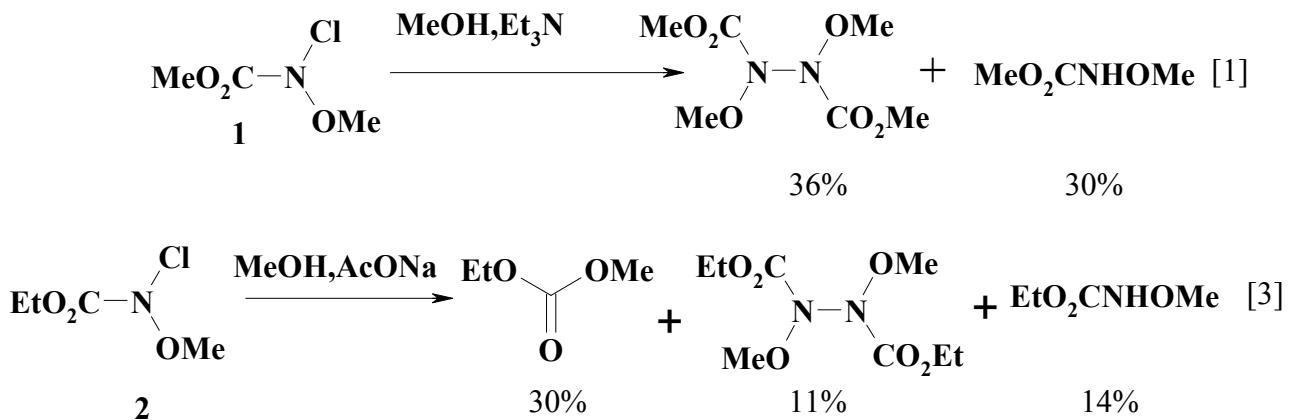


Рис. 1. Взаимодействие *N*-хлор-*N*-алоксикарбаматов в присутствии оснований

Анализ последних исследований и постановка проблемы: С низкими или умеренными выходами *N,N*-диалоксикарбаматы удалось синтезировать непосредственно из *N*-хлор-*N*-алоксикарбаматов только при метанолизе в присутствии ацетата серебра (рис. 2) [2,3]. Следует отметить, что ацетат серебра практически нерастворим в метаноле, что благоприятствует протеканию конкурентных реакций.

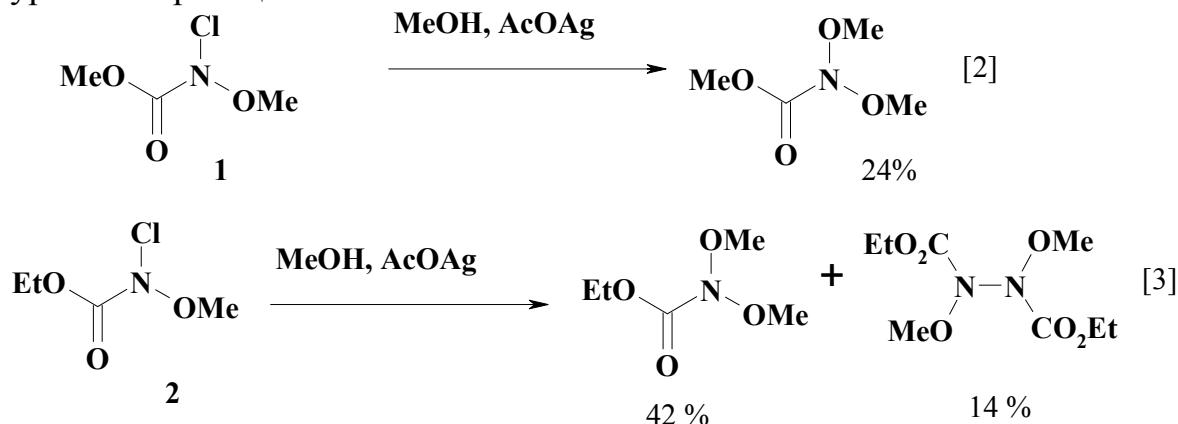


Рис. 2. Получение *N,N*-диалоксикарбаматов из *N*-хлор-*N*-алоксикарбаматов

Поэтому единственным препаративным способом синтеза *N,N*-диалоксикарбаматов до последнего времени считался алкоголиз *N*-ацилокси-*N*-алоксикарбаматов, но только первичными спиртами [2,4-6]. В изопропанольном растворе *N*-ацилокси-*N*-алоксикарбаматы восстанавливаются до *N,N'*-бис(алоксикарбонил)-*N,N'*-бис(алокси)гидразинов, а в *трет*-бутильном растворе термически лабильные *N*-ацилокси-*N*-алоксикарбаматы длительное время остаются неизменными (рис. 3) [6].

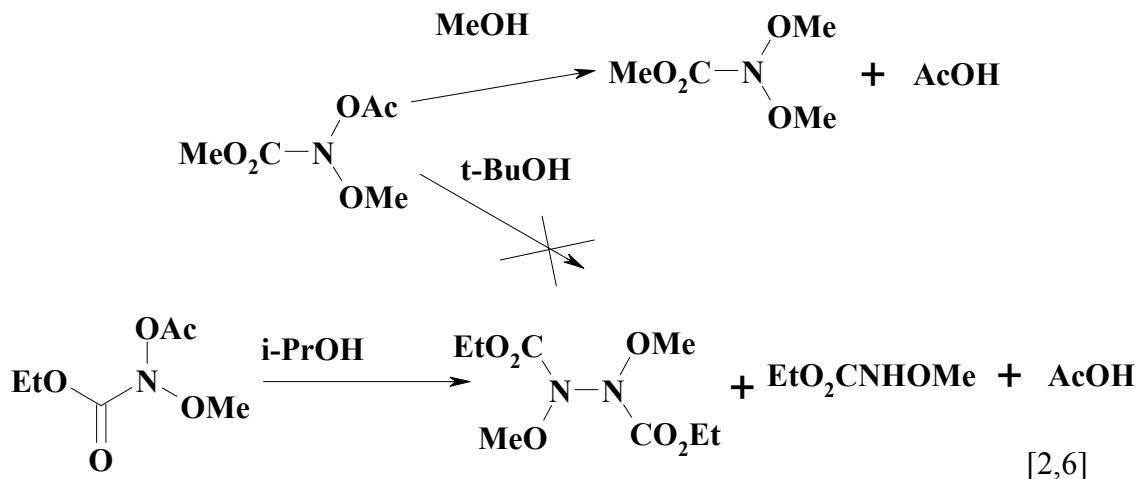


Рис. 3. Алкоголиз *N*-ацилокси-*N*-алкоксикарбаматов

Цель исследований и постановка проблемы: предложить новый способ синтеза труднодоступных и стерически затрудненных *N,N*-диалкоксикарбаматов и *N,N*-диалкоксимочевин.

Материалы исследований: *N,N*-диалкоксикарбаматы, *N,N*-диалкоксимочевины, *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматы, *N*-хлор-*N*-алкоксимочевины. Структуры полученных веществ доказаны методами ЯМР ^1H -спектроскопии, масс-спектрометрии, для некоторых веществ – рентгено-структурный анализ.

Результаты исследований: Поскольку щелочной гидролиз *N,N*-диалкоксикарбаматов является наиболее перспективным способом получения труднодоступных NH-*N,N*-диалкоксиаминов [7], важных синтонов в органическом синтезе, представилось актуальным разработать удобный способ их синтеза непосредственно из *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов. Нами найдено (предварительное сообщение [8]), что проведение алкоголиза *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов в присутствии трифторацетата серебра, хорошо растворимого в спиртах и диэтиловом эфире, позволяет получать *N,N*-диалкоксикарбаматы селективно и с высокими выходами. Таким образом *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматы **3a-c** были превращены в *N,N*-диалкоксикарбаматы **4a-e** (рис. 4)

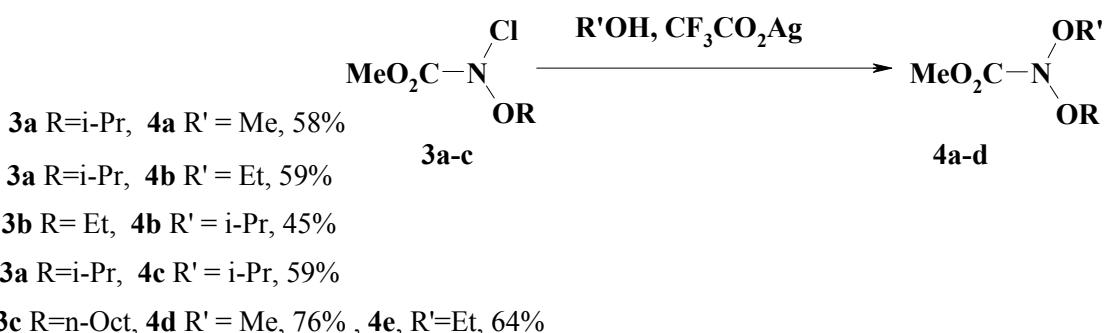


Рис. 4. Алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов в присутствии трифторацетата серебра

Вероятно, как и в случае внутримолекулярной циклизации *N*-хлор-*N*-алкоксиамидов под действием солей серебра [9-13], и при алкоголизе *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов происходит генерация *N*-алкоксинитрениевого катиона **A**, далее реагирующего с молекулами спирта (рис. 5).

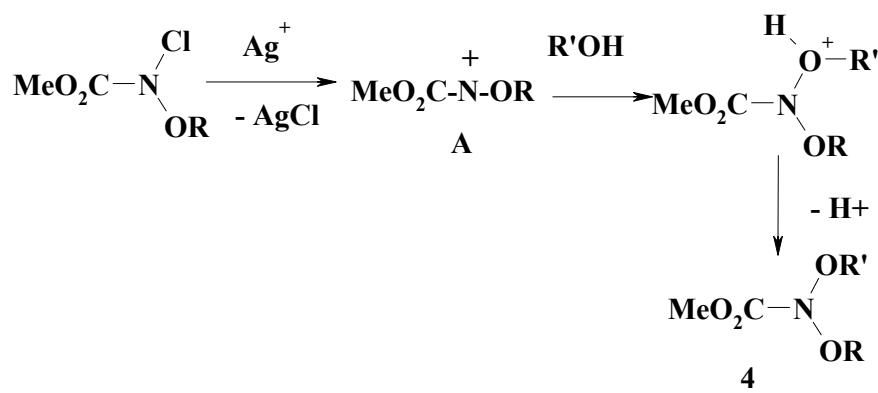


Рис. 5. Предполагаемый механизм алкоголиза *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов в присутствии трифторацетата серебра

Аналогичным образом из метил-*N*-хлор-*N*-метоксикарбамата **1** был получен с умеренным выходом метил-*N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксикарбамат **5**. Метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамат **2** в той же реакции с низким выходом образует метил-*N*-*трет*-бутилокси-*N*-этоксикарбамат **6** наряду со значительными количествами продукта SET- восстановления, *N,N'*-бис(метоксикарбонил)-*N,N'*-бис(этокси)гидразина **7**, (рис. 6)

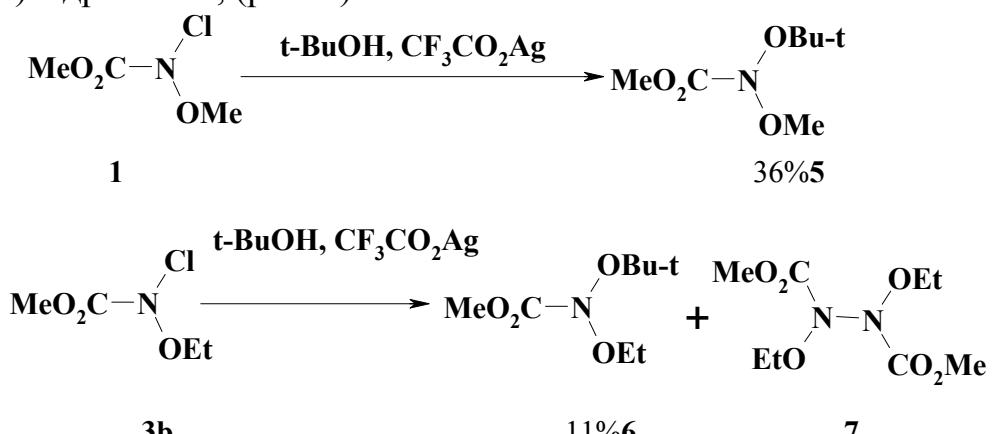


Рис. 6. Получение метил-*N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксикарбамата **5** и метил-*N*-*трет*-бутилокси-*N*-этоксикарбамата **6**

Алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин в присутствие оснований является наиболее удобным способом синтеза *N,N*-диалкоксимочевин [4,6,15-18] (рис. 7). Другим общим способом получения *N,N*-диалкоксимочевин является алкоголиз *N*-ацилокси-*N*-алкоксимочевин [4,6,19,20] (рис. 8). В обоих случаях алкоголиз эффективно протекает при использовании первичных или вторичных спиртов. Однако алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин и *N*-ацилокси-*N*-

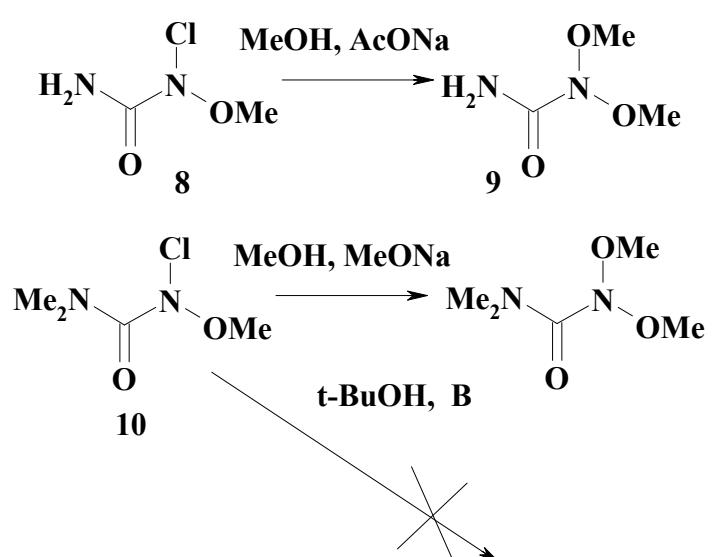


Рис. 7. Алкоголиз *N*-хлор-*N*-метоксимочевин в присутствие оснований

алкоксимочевин *трем*-бутанолом не происходит, что объясняется стерическими затруднениями протеканию нуклеофильного замещения у амидного атома азота по S_N2 механизму [4,6,20] (рис. 8).

Получить стерически затрудненные *N,N*-диалкоксибензамиды *трем*-бутанолизом *N*-хлор-*N*-алкоксибензамидов также не удалось [9]. Как и в предыдущих случаях, это объясняется стерическими затруднениями протеканию нуклеофильного замещения у амидного атома азота по S_N2 механизму.

Алкоголиз в присутствии трифторацетата серебра позволяет

также селективно получить из *N*-хлор-*N*-*n*-додецилоксимочевины **11** *N*-*n*-додецилокси-*N*-метоксимочевину **12** (рис. 9). До сих пор *N,N*-диалкоксимочевины с длиной липофильной алкоксигруппой удавалось получать только алкоголизом в течение длительного времени соответствующих *N*-ацетокси-*N*-алкоксимочевин [6]. Аналогично, из *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **8** при изопропанолизе селективно образуется *N*-метокси-*N*-изо-пропилоксимочевина **13** (рис. 9).

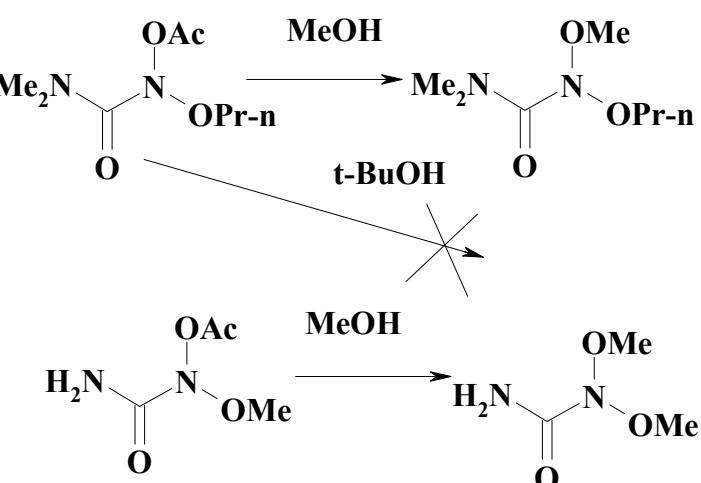


Рис. 8. Алкоголиз *N*-ацетокси-*N*-алкоксимочевин

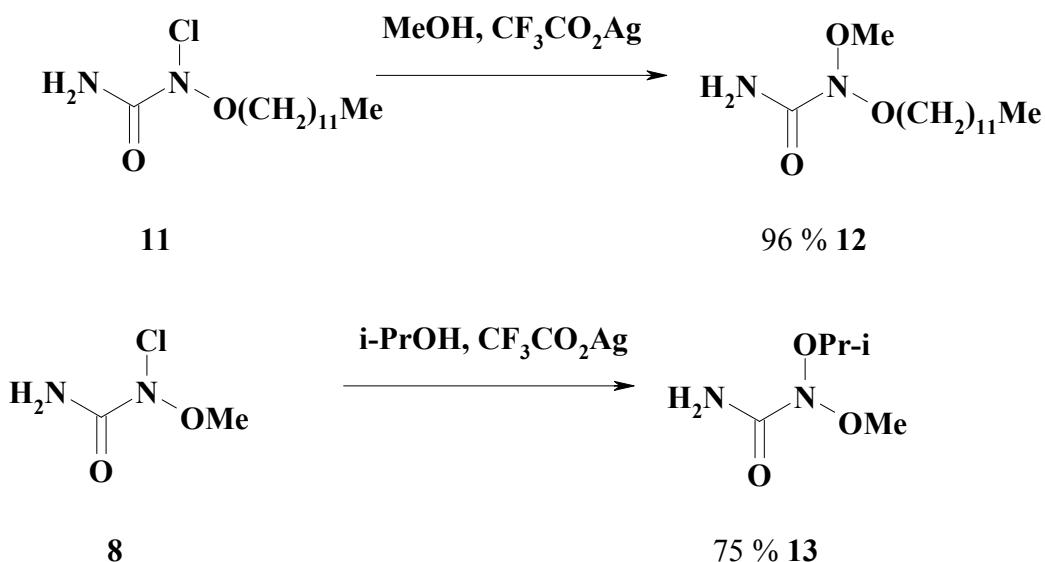


Рис. 9. Получение *N*-*n*-додецилокси-*N*-метоксимочевины **12** и *N*-метокси-*N*-изо-пропилоксимочевины **13**

Нами также осуществлен *трем*-бутанолиз *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **8** и *N*-хлор-*N*-метокси-*N'*,*N'*-диметилмочевины **10** в присутствии трифторацетата серебра и впервые синтезированы с умеренными выходами стерически затрудненные *N*-*трем*-бутилокси-*N*-метоксимочевина **14** и *N*-*трем*-бутилокси-*N*-метокси-*N'*,*N'*-диметилмочевина **15**, соответственно (рис. 10).

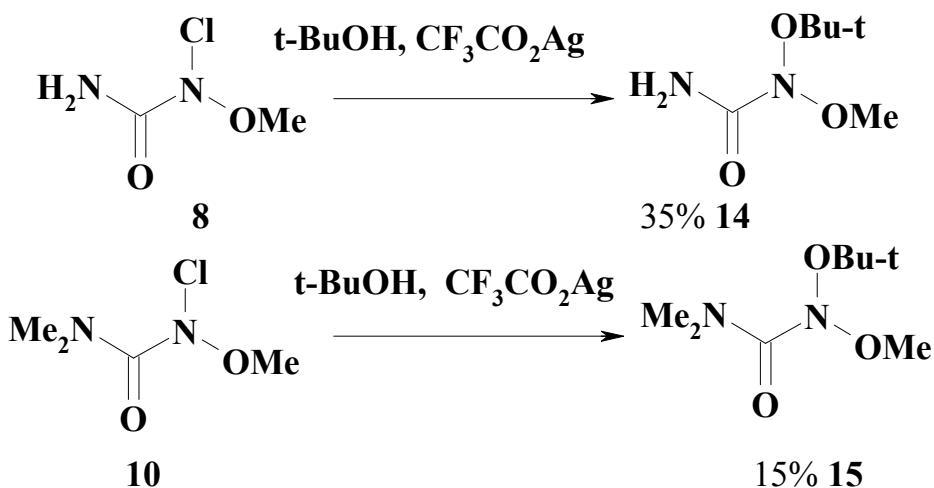


Рис. 10. Синтез стерически затрудненных *N*-*t*-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14** и *N*-*t*-бутилокси-*N*-метокси-*N,N'*-диметилмочевины **15**

В данном случае нуклеофильное замещение происходит, вероятно, по S_N1 механизму через нитрениевый катион **B** и является менее чувствительным к стерическим затруднениям, создаваемым *t*-бутильной группой спирта (рис. 11).

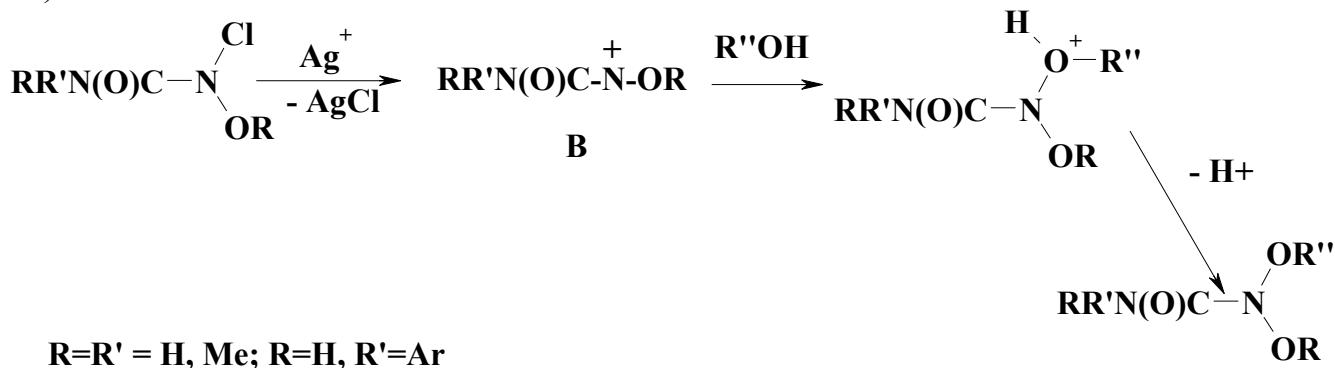


Рис. 11. Предполагаемый механизм образования стерически затрудненных мочевин в присутствии трифторацетата серебра

Строение полученных соединений доказано с помощью ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии, а для *N*-*t*-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14** структура исследована методом PCA (рис. 12, таблицы 1-3).

В соединении **14** атом азота N(1) имеет тригонально-пирамидальную конфигурацию. Сумма валентных углов, центрированных на атоме N(1) ($\Sigma\beta$), составляет $331,6(2)^\circ$, отклонение от плоскости связанных с ним атомов (h_N) равно $0,447(2)$ Å. Метильная и *t*-бутильная группы имеют соответственно *ap* и *spr*-ориентации относительно неподеленной пары электронов (НЭП) атома N(1) (торсионные углы Lp(N1)-N(1)-O(1)-C(1) -178° и Lp(N1)-N(1)-O(2)-C(6) 19° , где Lp(N1) – идеализированное положение НЭП атома N(1)). Амидная группа ориентирована практически перпендикулярно к НЭП атома N(1) (торсионный угол Lp(N1)-N(1)-C(1)-O(3) -83°), что, кроме $\pi-\pi$ сопряжения, стабилизировано образованием укороченного внутримолекулярного аттрактивного контакта

$\text{H}(2\text{b})\dots\text{O}(1)$ 2,21 Å, который нельзя классифицировать как водородную связь из-за малой величины угла $\text{N}(2)\text{-H}(2\text{b})\dots\text{O}(1)$ 105°. *Trem*-Бутильная группа находится в заторможенной конформации относительно связи $\text{N}(1)\text{-O}(1)$ (торсионный угол $\text{N}(1)\text{-O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)$ -61Ю3(2)°). Атом $\text{N}(2)$ имеет плоско-тригональную конфигурацию, как и в *N,N*-диметоксимочевине (III) [21].

Конформация соединения **14** аналогична конформации исследованной нами ранее *N,N*-диметоксимочевины **9** [21] (табл. 3).

Также, степень пирамидальности атома азота $\text{N}(1)$ и длины связей вокруг него в этих двух структурах заметно не отличаются.

В кристалле молекулы мочевины (VIII) связаны в центросимметричные димеры водородными связями $\text{N}(2)\text{-H}(2\text{a})\dots\text{O}(3^i)$ [i : - x , 1- y , - z] ($\text{H}\dots\text{O}$ 2Ю11 Å, $\text{N}\text{-H}\dots\text{O}$ 172°).

Таблица 1- Длины связей в *N-trem*-бутилокси-*N*-метоксимочевине **14** согласно данным РСА

связь	длина, Å	связь	длина, Å
$\text{O}(1)\text{-N}(1)$	1,408(2)	$\text{N}(1)\text{-C}(1)$	1,438(3)
$\text{O}(2)\text{-N}(1)$	1,406(2)	$\text{N}(2)\text{-C}(1)$	1,322(3)
$\text{O}(1)\text{-C}(2)$	1,468(2)	$\text{C}(2)\text{-C}(3)$	1,504(3)
$\text{O}(2)\text{-C}(6)$	1,436(2)	$\text{C}(2)\text{-C}(5)$	1,516(3)
$\text{O}(3)\text{-C}(1)$	1,217(2)	$\text{C}(2)\text{-C}(4)$	1,517(3)

Таблица 2- Валентные углы в *N-trem*-бутилокси-*N*-метоксимочевине **14** согласно данным РСА

угол	град.	угол	град.
$\text{N}(1)\text{-O}(1)\text{-C}(2)$	111,13(15)	$\text{N}(2)\text{-C}(1)\text{-N}(1)$	115,40(18)
$\text{N}(1)\text{-O}(2)\text{-C}(6)$	113,15(16)	$\text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)$	109,72(17)
$\text{O}(2)\text{-N}(1)\text{-O}(1)$	110,11(14)	$\text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(5)$	110,51(18)
$\text{O}(2)\text{-N}(1)\text{-C}(1)$	111,01(15)	$\text{C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(5)$	111,7(2)
$\text{O}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(1)$	110,52(16)	$\text{O}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(4)$	101,42(18)
$\text{O}(3)\text{-C}(1)\text{-N}(2)$	125,5(2)	$\text{C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(4)$	111,4(2)
$\text{O}(3)\text{-C}(1)\text{-N}(1)$	118,7(2)	$\text{C}(5)\text{-C}(2)\text{-C}(4)$	111,6(2)

Для мочевины **14** карбамоильные связи N-C весьма различаются, как и в ее аналогах (III) и (IV) (табл. 3). Связь $\text{N}(1)\text{-C}(1)$ (1,438(3) Å) заметно длиннее связи $\text{N}(2)\text{-C}(1)$ (1,322(3) Å). Вероятно, это обусловлено различной степенью

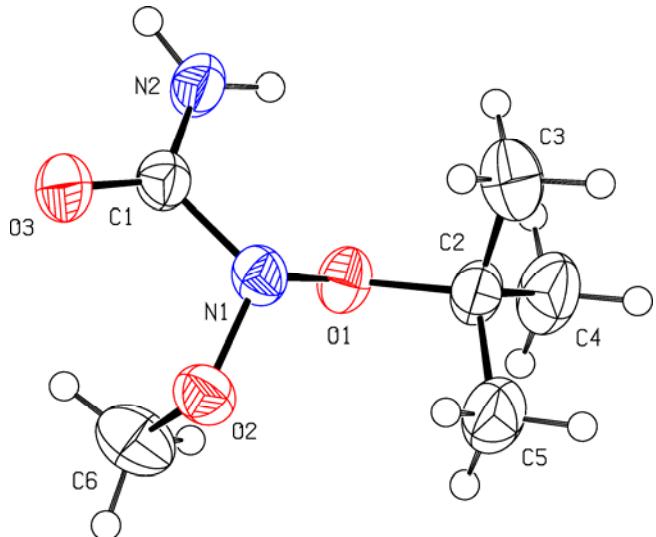


Рис. 12. Строение *N-trem*-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14** согласно данным РСА

сопряжения карбонильной группы C(1)=O(1) с sp^3 -гибридизированным атомом азота N(1) и sp^2 -гибридизированным атомом азота N(2). Данная существенная разница в карбамоильных связях N-C, наряду с различной конфигурацией атомом азота N(1) и N(2), свидетельствует о принадлежности *N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14** к «аномерным» мочевинам [18]

Таблица 3 - Сравнение структурных параметров *N,N*-диалкоксимочевин **12,14** и **17**

Соединение	$\Sigma\beta, ^\circ$	$h_N, \text{ \AA}$	N-OMe, \AA	N-OBu-tert, \AA	N-C(1), \AA	N-C(2), \AA
9 [21]	331,8(2)	0,444(2)	1,401(2), 1,397(2)	-	1,438(2)	1,320(3)
14	331,6(2)	0,447(2)	1,406(2)	1,408(2)	1,438(3)	1,322(3)
17 [8]	324,0(2)	0,508(3)	1,418(3), 1,412(3)	-	1,441(3)	1,357(3)

Следует отметить, что близость значений параметров пирамидальности $\Sigma\beta$ и h_N для *N,N*-диалкоксимочевин **12** и **14** показывает, что значительное возрастание объема одной из *N*-алкоксигрупп не приводит к заметному уплотнению азотной пирамиды.

В ИК-спектре *N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксимочевины **14** поглощение карбонильной группы является «эфироподобным» (1712 cm^{-1}). Как показал С. Гловер, это характерная особенность «аномерных» амидов, обусловленная снижением сопряжения карбонильной группы с sp^3 -гибридизированным атомом азота [9].

N-Хлор-*N*-алкокси-*N'*-арилмочевины под действием оснований циклизуются в 1-алкоксибензимидазол-2-оны [6,17,18,22,23], тогда как алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-бензилмочевин в присутствии основания приводит к образованию соответствующих *N,N*-диалкокси-*N'*-бензилмочевин (рис. 13) [6,17,18].

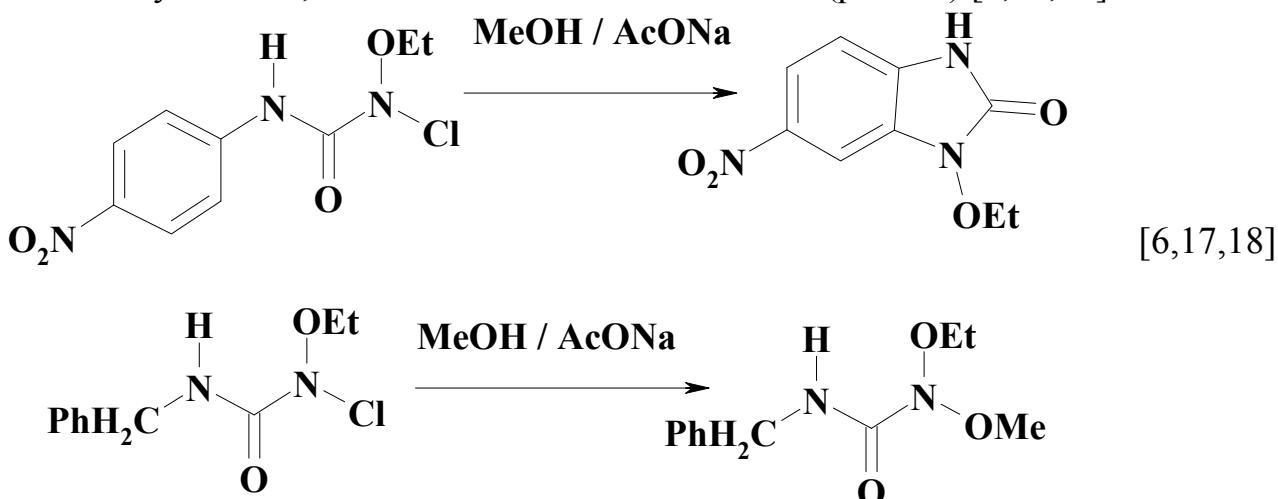


Рис. 13. Метанолиз *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-арилмочевин и *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-бензилмочевин в присутствии ацетата натрия

Нами найдено, что алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-арилмочевин в присутствии трифторацетата серебра является удобным способом синтеза *N,N*-

диалкокси-*N'*-арилмочевин. При метанолизе *N*-хлор-*N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины **16** в присутствии трифторацетата серебра селективно образуется *N,N*-диметокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина **17** (рис. 14). Вероятно, в метанольной среде генерируется нитрениевый катион С и реализуется S_N1 механизм нуклеофильного замещения у атома азота.

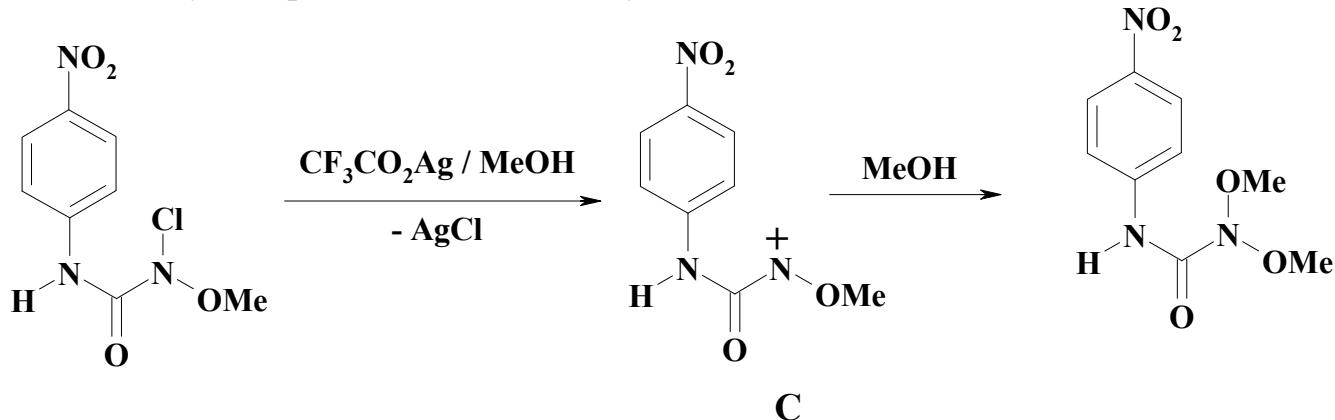
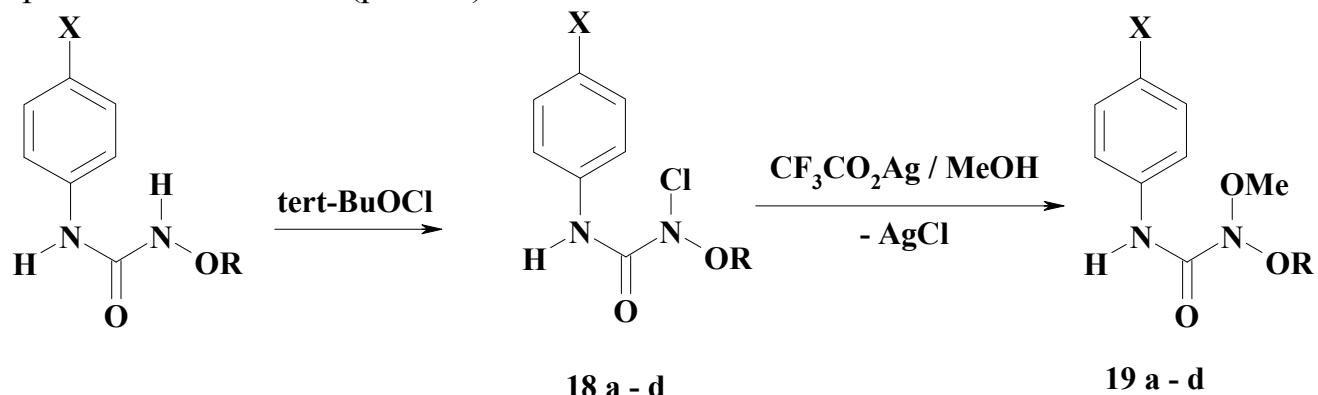


Рис. 14. Метанолиз *N*-хлор-*N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины **16** в присутствии трифторацетата серебра

Подобным образом, *пара*-замещенные *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-арилмочевины **18a-d** селективно образуют при метанолизе *N*-алкокси-*N*-метокси-*N'*-арилмочевины **19a-d** (рис. 15).



$X = \text{NO}_2$, $R = \text{Bn}$ **18a, 19a** (99%)

$X = \text{NO}_2$, $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pr-i}$ **18b, 19b** (91%)

$X = \text{Cl}$, $R = \text{Et}$ **18c, 19c** (62%)

$X = \text{Br}$, $R = \text{Et}$ **18d, 19d** (92%)

Рис. 15. Алкоголиз *пара*-замещенных *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-арилмочевин в присутствии трифторацетата серебра

Аналогично, при метанолизе в присутствии трифторацетата серебра *N*-хлор-*N*-этокси-*N'*-2-нитрофенилмочевина **20** селективно превращается в *N*-метокси-*N*-этокси-*N'*-2-нитрофенилмочевину **21** (рис. 16).

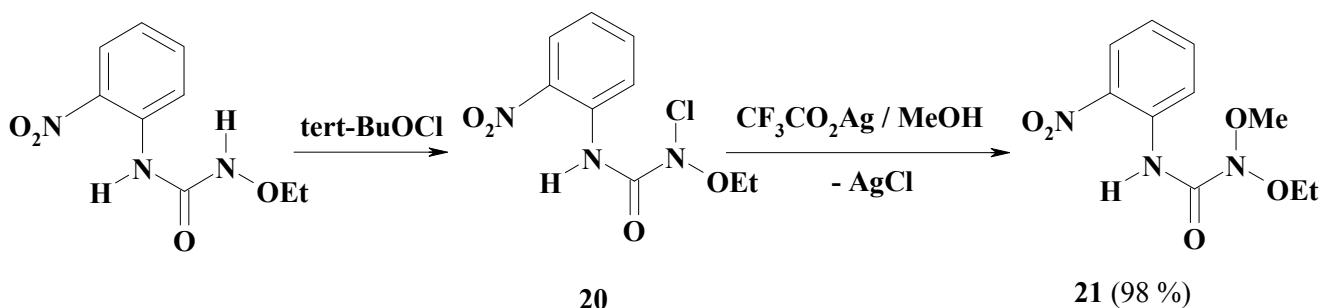


Рис. 16. Метанолизе *N*-хлор-*N*-этокси-*N'*-2-нитрофенилмочевины в присутствии трифторацетата серебра

Строение полученных *N,N*-диалкокси-*N'*-арилмочевин **17,19,21** доказано с помощью ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии, а для *N,N*-диметоксимочевины **17** структура также исследована методом РСА (код ССДС регистрации данных РСА в Кембриджском центре кристаллографических данных 776941, см. [8]).

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Varian VXP-300” (300 МГц) и “Mercury-400”(400МГц), внутренний стандарт – Me₄Si, химические сдвиги в δ -шкале (м.д.), КССВ в Гц). Масс-спектр записывали на масс-спектрометре VG 770-70EQ в FAB режиме (FAB). ИК-спектр записывали на спектрометре UR-20. РСА выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре “Xcalibur 3. CH₂Cl₂ абсолютизировали кипячением и перегонкой над P₂O₅, Et₂O абсолютизировали кипячением и перегонкой над Na., MeOH абсолютизировали кипячением и перегонкой над Ca.

Метил-*N*-хлор-*N*-метоксикарбамат (1) получен согласно [1].

Метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамат (3а) получен хлорирование *tert*-BuOCl метил-*N*-изо-пропилоксикарбамата согласно [3], желтоватая жидкость. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,28 (д, 6H, NOCHMe_2 , $^3J = 6,3$ Гц), 3,91 (с, 3H, CO_2Me), 4,31 (скепт, 1H, NOCHMe_2 , $^3J = 6,3$ Гц). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1780 (C=O). Найдено, (%): Cl 21,04. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$. Вычислено, (%): Cl, 21,15.

Метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамат (3b) К раствору 0,596 г (5 ммоль) метил-*N*-этоксикарбамата в 6 мл CH₂Cl₂ при -20°C прибавили раствор 1,086 г (10 ммоль) *tert*-BuOCl в 3 мл CH₂Cl₂, выдерживали 3 ч при 5°C, упарили в вакууме 20 мм рт.ст., выдерживали 5 мин при 3мм рт. ст. Получено 0,752 г (98%) метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата **3b**, желтоватая жидкость. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,31 (т, 3H, NOCH₂Me, ³J = 6,9 Гц), 3,92 (с, CO₂Me), 4,07 (к, 2H, NOCH₂Me, ³J = 6,9 Гц), ИК-спектр (ν, см⁻¹): 1795 (C=O). Найдено (%): Cl 22,85. C₄H₈ClNO₃. Вычислено (%): Cl 23,09.

Метил-*N*-хлор-*N*-н-октилоксикарбамат (3с) получен согласно [4,5].

Метил-*N,N*-ди(изо-пропилокси)карбамат (4с). 0,673 г (4,017 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамата 3а растворили в 2 мл *i*-PrOH при -27°C, и полученный раствори быстро добавили к охлажденному до -27°C раствору 1,065 г (4,821 ммоль) CF₃CO₂Ag в 5 мл *i*-PrOH.. В течение 19 ч подняли температуру реакционной смеси до 11°C, добавили 0,46 г (5,61 ммоль) AcONa, перемешивали реакционнуб смесь 2ч, отфильтровали твердую фазу, фильтрат

упарили в вакууме 25 мм рт. ст. Остаток дважды экстрагировали смесью 7 мл CH_2Cl_2 и 5 мл C_6H_{14} . Объединенные экстракты упарили в вакууме, остаток перегоняли в вакууме. Получено 0,456 г (59 %) метил-*N,N*-ди(изопропилокси)карбамата **4c**, бесцветная жидкость, n_D^{20} 1,4189. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,29 (д, 12Н, NOCHMe_2 , $^3J = 6,3$ Гц), 3,85 (с, 3Н, CO_2Me), 4,28 (септ, 2Н, NOCHMe_2 , $^3J = 6,3$ Гц). Найдено, (%): C 50,31, H 8,71, N 7,08. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_4$. Вычислено, (%): C 50,25, H 8,96, N 7,32.

Метил-*N*-метокси-*N*-изо-пропилоксикарбамат (4а) получен по аналогичной методике метанолизом метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамата **3a**, выход 58%, бесцветная жидкость, т.кип. 50-53°C (3 мм рт. ст.), n_D^{23} 1,4168. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,30 (д, 6Н, NOCHMe_2 , $^3J = 6,0$ Гц), 3,79 (с, 3Н, NOMe), 3,87 (с, 3Н, CO_2Me), 4,28 (септ, 1Н, NOCHMe_2 , $^3J = 6,0$ Гц). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1770 (C=O). Mass-спектр (EI, m/z , I_{отн.} (%)): 163 M⁺ (3,4), 105 (5,6), 91 (14,0), 60 (21,3), 59 (54,8), 58 (24,3), 46 (16,9), 45 (36,7), 44 (21,3), 43 (100). Найдено, (%): C 44,23, H 8,17, N 8,42. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Вычислено, (%): C 44,17, H 8,03, N 8,58.

Метил-*N*-изо-пропилокси-*N*-этоксикарбамат (4b) получен по аналогичной методике этанолизом метил-*N*-хлор-*N*-изо-пропилоксикарбамата **3a** с выходом 59% и изопропанолизом метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата **3b** с выходом 45%, бесцветная жидкость, n_D^{21} 1,4200. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,293 (т, 3Н, NOCH_2Me , $^3J = 7,2$ Гц), 1,295 (д, 6Н, NOCHMe_2 , $^3J = 6,3$ Гц), 3,86 (с, 3Н, CO_2Me), 4,06 (к, 2Н, NOCH_2Me , $^3J = 7,2$ Гц), 4,28 (септ, 1Н, NOCHMe_2 , $^3J = 6,3$ Гц). Найдено, (%): C 47,19, H 8,67, N 7,74. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Вычислено, (%): C 47,45, H 8,53, N 7,90.

Метил-*N*-метокси-*N*-*n*-октилоксикарбамат (4d) получен по аналогичной методике метанолизом метил-*N*-хлор-*N*-*n*-октилоксикарбамата **3c** с выходом 75% и идентифицирован с заведомым образцом по спектру ЯМР ^1H [4,5].

Метил-*N*-*n*-октилокси-*N*-этоксикарбамат (4e) получен по аналогичной методике этанолизом метил-*N*-хлор-*N*-*n*-октилоксикарбамата **3c** выходом 64% и идентифицирован с заведомым образцом по спектру ЯМР ^1H [4,5].

Метил-*N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксикарбамат (5). К раствору 0,769 г (5.5095 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-метоксикарбамата **1** в 9 мл *трет*-бутанола при 18°C при капали при энергичном перемешивании раствор 1,386 г (6,061 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ в 3 мл Et_2O , выдерживали реакционную смесь в темноте при 18°C, затем отфильтровали осадок AgCl , промыли 9 мл Et_2O , объединенный фильтрат упарили в вакууме при 1) 30 мм рт. ст., 2) при 5 мм рт. ст. Остаток растворили в 3 мл MeOH , перемешивали с 0,560 г (6,5 ммоль) AcONa , затем реакционную смесь упарили в вакууме 16 мм рт. ст., остаток проэкстрагировали смесью 7 мл CH_2Cl_2 и 7 мл C_6H_{14} , экстракт упарили в вакууме, остаток проэкстрагировали 8 мл C_6H_{14} , гексановый экстракт упарили в вакууме, остаток перегоняли на воротничковой разгонке при 5 мм рт. ст. и температуре бани 65 – 70 °C. Получено 0,3496 г (35,8 %) метил-*N*-*трет*-бутилокси-*N*-метоксикарбамата **5**, бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): 1,322 (с, 9Н, NOBu-tert), 3,697 (с, 3Н, NOMe), 3,865 (с, 3Н, CO_2Me). Найдено, (%): C 47,62, H 8,39, N 7,81. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Вычислено (%): C 47,45, H 8,53, N 7,90.

Метил-*N*-трем-бутилокси-*N*-этоксикарбамат (6). К смеси 5 мл *tert*-BuOH и 2 мл Et₂O при - 20°C прибавили раствор 0,641 г (4,176 ммоль) метил-*N*-хлор-*N*-этоксикарбамата **3b** в 2 мл Et₂O, выдерживали 1 ч при -20°C, 10 дней при 4°C, затем упарили в вакууме на 70%, добавили раствор 0,41 г (5 ммоль) AcONa в 8 мл MeOH, выдержали 2 дня при 4°C, добавили 5 мл CH₂Cl₂, отфильтровали осадок. Фильтрат упарили в вакууме, остаток экстрагировали смесью 6 мл CH₂Cl₂ и 16 мл C₆H₁₄. Экстракт сушили MgSO₄, отфильтровали MgSO₄, фильтрат упарили в вакууме 25 мм рт.ст., остаток (согласно спектру ЯМР ¹H это смесь *N,N*-диаллоксикарбамата **6** и гидразина **7** [7]) фракционировали на воротничковой микроразгонке. Получено 0,0874 г (11%) метил-*N*-трем-бутилокси-*N*-этоксикарбамата **6**, бесцветная жидкость, т.кип. 78 – 82°C (6 мм рт.ст.). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,255 (т, NOCH₂Me, ³J = 7,2 Гц), 1,323 (с, 9H, NOBu-*t*), 3,858 (с, 3H, CO₂Me), 4,009 (кв, 2H, NOCH₂Me, ³J = 7,2 Гц). Масс-спектр (FAB, m/z(I_{отн.}%)): 192 [M+H]⁺ (100), 146 [M-Et]⁺ (60), 136 [M+H-C₄H₈]⁺ (75).

N-Хлор-*N*-*n*-додецилоксимочевина (11) получена согласно [6].

N-*n*-Додецилокси-*N*-метоксимочевина (12). К раствору 0,130 г (0,590 ммоль) CF₃CO₂Ag в 10 мл абс. MeOH при -23°C добавили раствор 0,150 г (0,537 ммоль) *N*-хлор-*N*-*n*-додецилоксимочевины **11** в 2 мл CH₂Cl₂. Подняли температуру реакционной смеси до 20°C за 18 ч, добавили 0,11 г (1,34 ммоль) AcONa, выдержали 1 ч при 20°C, отфильтровали выпавший осадок, промыли его 10 мл CH₂Cl₂. Объединенный фильтрат упарили при 20 мм рт.ст. и 20°C, остаток экстрагировали смесью 5 мл CH₂Cl₂ и 10 мл CCl₄, экстракт упарили в вакууме. Получено 0,142 (96,5%) *N*-*n*-додецилокси-*N*-метоксимочевины **12**, белые кристаллы, т.пл. 46 - 49°C. Идентифицирована по спектру ЯМР ¹H с заведомым образцом [6]. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): 0,904 (т, 3H, NO(CH₂)₁₁Me, ³J = 6,6 Гц), 1,257 – 1,332 (м, 18H, NOCH₂CH₂(CH₂)₉), 1,688 (квинт, 2H, NOCH₂CH₂(CH₂)₉, ³J = 6,6 Гц), 3,807 (с, 3H, NOMe), 4,011 (т, 2H, NOCH₂, ³J = 6,6 Гц), 5,847 (с, 2H, NH₂). Масс-спектр (FAB, CF₃CO₂Na, m/z(I_{отн.}%)): 571 [2M+Na]⁺ (5), 297 [M+Na]⁺ (13), 243 H₂NC(O)N⁽⁺⁾OC₁₂H₂₅ (45), 200 HN⁽⁺⁾OC₁₂H₂₅ (100), 89 H₂NC(O)N⁽⁺⁾OMe (57). Масс-спектр (FAB, NaI m/z(I_{отн.}%)): 571 [2M+Na]⁺ (14), 297 [M+Na]⁺ (100), 266 [M+Na-Me]⁺ (18), 200 HN⁽⁺⁾OC₁₂H₂₅ (10), 112 (51), 89 H₂NC(O)N⁽⁺⁾OMe (7).

N-Хлор-*N*-метоксимочевина (8) получена согласно [17].

N-изо-Пропилокси-*N*-метоксимочевина (13). К раствору 0,250 г (1,1231 ммоль) CF₃CO₂Ag в 5 мл i-PrOH при -8°C прибавили раствор 0,127 г (1,021) ммоль *N*-хлор-*N*-метоксимочевины **10** в 3 мл 2 мл Et₂O, за 10 ч подняли температуру реакционной смеси до 20°C и выдерживали при этой температуре 50 ч. Затем добавили к реакционной смеси 0,1 г AcONa, через 1 час упарили в вакууме 20 мм рт. ст. Остаток проэкстрагировали 17 мл CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-экстракт упарили в вакууме, остаток проэкстрагировали 7 мл PhH. К PhH-экстракту добавили 2 мл *n*-C₆H₁₄, выдерживали данный раствор 20 ч при 5°C, отфильтровали выпавший осадок, промыли смесью 1 мл PhH и 1 мл *n*-C₆H₁₄. Объединенный фильтрат упарили в вакууме 20 мм рт. ст., сушили вакууме 5 мм рт. ст. Получено 0,114 г (75,4 %) *N*-изо-пропилокси-*N*-метоксимочевины **11**, бесцветные кристаллы, т.пл. 67-68 °C. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃): 1,289 д

(6H, NOCHMe₂, ³J = 6,4 Гц), 3,781 с (3H, NOME), 4,299 септ (1H, NOCHMe₂, ³J = 6,4 Гц), 5,392 уш. с (1H, NH), 5,901 уш. с (1H, NH). Масс-спектр (FAB, H⁺, m/z, I_{отн.}(%)): 149 [M+H]⁺ (64), 77 (100).

N-трет-Бутилокси-N-метоксимочевина (14). К раствору 0,410 г (1,856 ммоль) CF₃CO₂Ag в смеси 7 мл *tert*-BuOH и 3 мл Et₂O при -24°C прибавили раствор 0,190 г (1.523 ммоль) N-хлор-N-метоксимочевины **8** в 3 мл *tert*-BuOH. За 18 ч подняли температуру реакционной смеси до 16°C, отфильтровали осадок AgCl, промыли его 8 мл Et₂O. Объединенный фильтрат упарили в вакууме 5 мм рт. ст., к остатку добавили 0,19 г (2.317 ммоль) AcONa в 5 мл MeOH. Упарили реакционную смесь в вакууме 30 мм рт. ст., остаток экстрагировали 15 мл CH₂Cl₂. Экстракт сушили MgSO₄, отфильтровали MgSO₄, промыли 5 мл CH₂Cl₂. Объединенный фильтрат упарили в вакууме, остаток промыли 2 мл холодного (5°C) n-C₆H₁₄, сушили в вакууме 5 мм рт. ст. Остаток экстрагировали 15 мл CH₂Cl₂. Экстракт профильтровали через плотный фильтр и упарили в вакууме 30 мм рт. ст., сушили при 5 мм рт. ст. Получено 0,0859 г (34.8 %) N-трет-бутилокси-N-метоксимочевины **14**, бесцветные кристаллы, т.пл. 115 - 118 °C (CH₂Cl₂ -гексан). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1.36(с, 9H, NOCMe₃), 3.72 (с, 3H, NOME), 5.50 (уш.с, 1H, NH), 5.95 (уш.с, 1H, NH). ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3427 (NH), 1712 (C=O). Масс-спектр (FAB, H⁺, m/z, I_{отн.}(%)): 163 [M+H]⁺ (10), 57 t-Bu⁺ (100). Масс-спектр (FAB, K⁺, m/z, I_{отн.}(%)): 201 [M+K]⁺ (34), 57 t-Bu⁺ (100). Найдено, %: N 17.09. C₆H₁₄N₂O₃. Вычислено, %: N: 17.27.

Кристаллы **14** моноклинные, C₁₆H₁₄N₂O₃, при 298 K **a** = 14.429(5) Å, **b** = 6.332(2) Å, **c** = 10.334(5) Å, V = 892.6(6) Å³, M_r = 162.19, Z = 4, пространственная группа P2₁/c, d_{выч} = 1.207 г/см³, μ(MoK_α) = 0.10 мм⁻¹, F(000) = 352. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 6089 отражений (1761 независимых, R_{int} = 0.059) измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3» (MoK_α, графитовый монохроматор, CCD детектор, **ω**-сканирование, 2θ_{макс} = 60.88°).

Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [24]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с U_{изо}=nU_{экв} несущего атома (n=1.5 для метильных групп и n=1.2 для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F² полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до wR₂ = 0.099 по 1761 отражениям (R₁ = 0.044 по 988 отражениям с F>4σ(F), S = 0.97). Код ССДС регистрации данных PCA в Кембриджском центре кристаллографических данных 885614.

N-Хлор-N-метокси-N',N'-диметилмочевина (10) получена согласно [15].

N-трет-Бутилокси-N-метокси-N',N'-диметилмочевина (15). К раствору раствор 0,3786 г (2,486 ммоль) N-хлор-N-метокси-N',N'-диметилмочевины **10** в 10,5 мл *tert*-BuOH и 1 мл Et₂O при перемешивании и 20°C прибавили раствор 0,631 г (2,859 ммоль) CF₃CO₂Ag в смеси 3 мл *tert*-BuOH и 1 мл Et₂O, реакционную смесь перемешивали 30 мин., выдерживали при 20 °C в течение 20 ч. Затем отфильтровали осадок AgCl, промыли его 5 мл CH₂Cl₂. К объединенному фильтрату прибавили 0,246 г (3,00 ммоль) AcONa, упарили его вакууме 5 мм рт.ст., остаток обработали 4 мл MeOH при 5°C. Упарили реакционную смесь в

вакууме 15 мм рт. ст., остаток проэкстрагировали 18 мл CH_2Cl_2 . Экстракт сушили MgSO_4 , отфильтровали MgSO_4 , промыли 5 мл CH_2Cl_2 . Объединенный фильтрат упарили в вакууме 20 мм рт.ст., остаток сушили в вакууме 5 мм рт. ст. Остаток проэкстрагировали 20 мл $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$. Экстракт профильтровали через плотный фильтр и упарили в вакууме 30 мм рт. ст., остаток выдерживали при 5 мм рт. ст. Получено 0,071 г (15,0 %) *N*-терт-бутилокси-*N*-метокси-*N'*,*N'*-диметилмочевины **15**, бесцветная жидкость, n_D^{27} 1,4420. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,30 (с, 9Н, NOCMe_3), 3,00 (д, Me_2N , $J_{\text{зем}} = 8,0$ Гц), 3,69 (с, 3Н, NOMe). Масс-спектр (FAB, K^+ , m/z , $I_{\text{отн.}}(\%)$): 229 [$\text{M}+\text{K}]^+$ (8.5), 57 *tert*- Bu^+ (100). Найдено, %: N 14,69. $\text{C}_8\text{H}_{184}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: N: 14,72.

***N*-Метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина** получена из MeONH_2 и 4-нитрофенилизоцианата в бензоле по стандартной методике, бледно-желтоватые кристаллы, т.пл. 145 – 147 °С, лит. т.пл. 152°С [22]. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 3,65 (с, 3Н, OMe), 7,89 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$, $^3J = 9,6$ Гц), 8,19 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$, $^3J = 9,6$ Гц), 9,58 (уш. с, 1Н, NH), 9,97 (уш. с, 1Н, NHO). ИК-спектр (ν , см $^{-1}$): 3224 (NH), 3215 (NH), 1664 (C=O), 1510 (NO_2), 1344 (NO_2).

***N*-Хлор-*N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина (16)** получена согласно [22] хлорированием *tert*- BuOCl *N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины в CH_2Cl_2 , желтовато-белые кристаллы, т.т.пл. 98 - 102°C (CH_2Cl_2). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 3,96 с (3Н, OMe), 7,71 д (2Н, $\text{H}_{\text{Ar}}^{2,6}$, $^3J = 9,3$ Гц), 8,22 уш. с (1Н, NH), 8,26 д (2Н, $\text{H}_{\text{Ar}}^{3,5}$, $^3J = 9,3$ Гц). Масс-спектр (FAB, H^+ , m/z , $I_{\text{отн.}}(\%)$): 248 [$\text{M}+\text{H}]^+$ (15); 246 [$\text{M}+\text{H}]^+$ (40); 119 (100). Код ССДС регистрации данных РСА в Кембриджском центре кристаллографических данных 870254.

***N,N*-Диметокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина (17)** К раствору 0,099 г (0,403 ммоль) *N*-хлор-*N*-метокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины **16** в 2 мл CH_2Cl_2 при -27°C прибавили раствор 0,107 г (0,484 ммоль) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ в 5 мл . MeOH . Выпал осадок AgCl . Реакционную смесь нагрели до 8°C в течение 16 ч, затем добавили 0,082 (1,000 ммоль) AcONa ,удалили метанол вакууме, остаток экстрагировали 15 мл PhH. PhH-Экстракт упарили в вакууме. Получено 0,091 г (93 %) *N,N*-диметокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина **17**, бледно-желтые кристаллы, т.пл. 81 - 83°C (PhH – C_6H_{14}). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 3,97 (с, 3Н, $\text{N}(\text{OMe})_2$), 7,72 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 9,3$ Гц), 8,18 (уш. с, 1Н, NH), 8,26 д (2Н, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 9,3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (400 МГц, CDCl_3): 62,23 (OMe), 118,75 [C(2), C(6)], 124,84[C(3), C(5)], 142,25[C(1)], 143,86 [C(4)], 156,24 [NHC(O)]. Масс-спектр (FAB, H^+ , m/z , $I_{\text{отн.}}(\%)$): 242 [$\text{M}+\text{H}]^+$ (82); 210 [$\text{M}+\text{H}-\text{MeOH}]^+$ (100). Найдено (%): C 44,79; H 4,83; N 17,25. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено (%): C 44,82; H 4,60; N 17,42.

***N*-Бензилокси-*N'*-4-нитрофенилмочевина.** К раствору 1,307 г (10,607 ммоль) $\text{PhCH}_2\text{ONH}_2$ прибавили профильтрованный раствор 1,577г (9,609 ммоль) свежевозогнанного 4-нитрофенилизоцианата в 12 абс. бензола, выдерживали реакционную смесь 6 суток при 20°C, затем отфильтровали выпавший осадок, промыли 11 мл бензола, 10 мл гексана. Получено 2,418 г (87,6 %) *N*-бензилокси-*N'*-4-нитрофенилмочевины, светло-желтые кристаллы, т.пл. 136 – 138 °С. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 4,86 (с, 2Н, OCH_2), 7,34 – 7,42 (м, 3Н, Ph), 7,47 – 7,49 (м, 2Н, Ph), 7,83 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 9,3$ Гц), 8,19 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 9,3$ Гц);

9,48 (с 1H, NH), 9,93 (с, 1H, NHO). Найдено, %: N 14,72. C₁₄H₁₃N₃O₄. Вычислено, %: N 14,63.

N-Хлор-N-бензилокси-N'-4'-нитрофенилмочевина (18а) и N-бензилокси-N-метокси-N'-4'-нитрофенилмочевина (19а). К раствору 0,126 г (0,438 ммоль) N-бензилокси-N'-4'-нитрофенилмочевины в 5 мл CH₂Cl₂ при -20°C прибавили 0,637 г (5,867 ммоль) *tert*-BuOCl в 5 мл CH₂Cl₂, выдерживали 5 мин при -20°C, 5 ч при 4°C, затем упарили в вакууме (20 мм рт. ст., 5 мм. рт. ст.). Получили N-хлор-N-бензилокси-N'-4'-нитрофенилмочевину **18а**, желтые кристаллы с т.пл. (с разл.) 89 - 91°C. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 5,10 (с, 2H, NOCH₂), 7,44 – 7,52 (м, 5H, Ph), 7,48 (д, 2H, H_{C6H4}^{2,6}, ³J = 9,0 Гц), 7,87 (уш. с, 1H, NH), 8,18 (д, 2H, H_{C6H4}^{3,5}, ³J = 9,0 Гц). Масс-спектр (FAB, H⁺, m/z, I_{отн.}, (%)): 324 [M+H]⁺ (11), 322 [M+H]⁺ (28), 91 Bn⁺ (100). Полученную N-хлор-N-бензилокси-N'-4'-нитрофенилмочевину **18а** при -35°C растворили в 3 мл абс. MeOH, и быстро прибавили раствор 0,106 г (0,482 ммоль) CF₃CO₂Ag в 2,5 мл MeOH. За 20 ч подняли температуру реакционной смеси до 16°C, отфильтровали осадок AgCl, промыли 5 мл MeOH, к фильтрату прибавили раствор 0,08 г AcONa в 4 мл MeOH. Выдерживали реакционную смесь 2 ч при 16°C, затем упарили в вакууме. Остаток проэкстрагировали 15 мл CH₂Cl₂, экстракт сушили MgSO₄, затем упарили в вакууме. Получено 0,138 г (99 %) N-бензилокси-N-метокси-N'-4'-нитрофенилмочевины **19а**, вязкое желтоватое масло, со временем застывающее после длительного хранения при 5°C в бледно-желтое твердое вещество с т.пл. 65 - 67 °C. Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 3,85 (с, 3H, NOMe), 5,12 (с, 2H, NOCH₂), 7,40 – 7,50 (м, 5H, Ph), 7,56 (д, 2H, H_{C6H4}^{2,6}, ³J = 9,3 Гц), 7,96 (уш. с, 1H, NH), 8,20 (д, 2H, H_{C6H4}^{3,5}, ³J = 9,3 Гц). ИК-спектр (ν, см⁻¹): 3313 (NH), 1700 (C=O), 1580 (NO₂), 1332 (NO₂). Масс-спектр (FAB, H⁺, m/z, I_{отн.}, (%)): 318 [M+H]⁺ (14), 91 Bn⁺ (100). Найдено (%): C 56,58, H 4,72, N 13,02. C₁₅H₁₅N₃O₅. Вычислено (%): C 56,78, H 4,77, N 13,24.

Аналогично N-хлор-N-бензилокси-N'-4'-нитрофенилмочевине **18а** получены:

N-Хлор-N-изо-амилокси-N'-4'-нитрофенилмочевина (18b), выход 94%, бесцветные кристаллы, т.пл. 88 - 89°C (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,00 (д, 6H, CHMe₂, ³J = 6,6 Гц), 1,67 (к, 2H, OCH₂CH₂CH₃, ³J = 6,6 Гц), 1,74 (нонет, 1H, CH₂CHMe₂, ³J = 6,6 Hz), 4,19 (т, 2H, NOCH₂CH₂, ³J = 6,6 Гц), 7,69 (д, 2H, H_{C6H4}^{2,6}, ³J = 9,3 Гц), 8,26 (д, 2H, H_{C6H4}^{3,5}, ³J = 9,3 Гц), 8,28 (уш. с, 1H, NH). Найдено (%): Cl 11,65. C₁₂H₁₆N₃O₄Cl. Вычислено (%): Cl 11,75.

N-Хлор-N-этокси-N'-4'-бромфенилмочевина (18d), выход 89 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 75 – 75,5°C (с разл.). Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃): 1,40 (т, 3H, OCH₂Me, ³J = 6,9 Гц), 4,20 (к, 2H, OCH₂Me, ³J = 6,9 Гц), 7,41 (д, 2H, H_{C6H4}^{2,6}, ³J = 9,3 Гц), 7,48 (д, 2H, H_{C6H4}^{3,5}, ³J = 9,3 Гц), 7,95 (уш. с, 1H, NH). Масс-спектр (EI, m/z I_{отн.}, (%)): 296 M⁺ (2), 294 M⁺ (8), 292 M⁺ (6), 61(100). Масс-спектр (FAB, H⁺, m/z, I_{отн.}, (%)): 297 [M+H]⁺ (7), 295 [M+H]⁺ (29), 293 [M+H]⁺ (23), 259(100). Найдено (%): C, 36,50, H, 3,62. C₉H₁₀N₂O₂BrCl. Вычислено (%): C 36,83, H 3,43.

N-Хлор-N-этокси-N'-4'-хлорфенилмочевина (18c) получена согласно [17].

Аналогично N-бензилокси-N-метокси-N'-4'-нитрофенилмочевине **19а** получены:

N-изо-Амилокси-N'-метокси-N'-4-нитрофенилмочевина (19b), выход 91 %, бледно-желтое вязкое масло. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,00 (д, 6Н, CHMe_2 , $^3J = 6,6$ Гц), 1,67 (к, 2Н, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$, $^3J = 6,6$ Гц), 1,78 (нонет, 1Н, CH_2CHMe_2 , $^3J = 6,6$ Гц), 3,94 (с, 3Н, NOME), 4,19 (т, 2Н, NOCH_2CH_2 , $^3J = 6,6$ Гц), 7,71 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 9,0$ Гц), 8,18 (уш. с, 1Н, NH), 8,26 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 9,0$ Гц). Масс-спектр (FAB, H^+ , m/z , $I_{\text{отн.}} (\%)$): 336 [$\text{M}+\text{K}$] $^+$ (81), 298 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (16), 71 (100). Найдено, (%): C 52,31, H 6,68, N 14,03. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, (%): C 52,52, H 6,44, N 14,13.

N-Метокси-N-этокси-N'-4-хлорфенилмочевина (19c), выход 62 %, желтоватое вязкое масло. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,37 (т, 3Н, OCH_2Me , $^3J = 7,2$ Гц), 3,90 (с, 3Н, NOME), 4,18 (к, 2Н, OCH_2Me , $^3J = 7,2$ Гц), 7,30 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 9,3$ Гц), 7,46 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 9,3$ Гц), 7,90 (уш. с, 1Н, NH). Масс-спектр (FAB, H^+ , m/z , $I_{\text{отн.}} (\%)$): 247 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (5), 245 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (13), 215 [$\text{M}-\text{MeO}$] $^+$ (40), 213 [$\text{M}-\text{MeO}$] $^+$ (100), 201 (8), 199 (33), 156 (18), 154 (37). Найдено (%): N 11,40. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$. Вычислено, (%): N 11,45.

N-Метокси-N-этокси-N'-4-бромфенилмочевина (19d), выход 92 %, желтоватое вязкое масло. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,39 (т, 3Н, OCH_2Me , $^3J = 7,2$ Гц), 3,92 (с, 3Н, NOME), 4,21 (к, 2Н, OCH_2Me , $^3J = 7,2$ Гц), 7,43 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{2,6}$, $^3J = 9,0$ Гц), 7,48 (д, 2Н, $\text{H}_{\text{C}_6\text{H}_4}^{3,5}$, $^3J = 9,0$ Гц), 7,91 (уш. с, 1Н, NH). Найдено, (%): N 9,78. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}$. Вычислено, (%): N 9,69.

N-Этокси-N'-2-нитрофенилмочевина получена из орто-нитрофенилизоцианата и EtONH_2 с выходом 93 % по стандартной методике, аналогичной ярко желтые кристаллы, т.пл. 141 - 142°C. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 1,28 (т, 3Н, OCH_2Me , $^3J = 7,0$ Гц), 3,93 (к, 2Н, OCH_2Me , $^3J = 7,0$ Гц), 7,25 (т.д., 1Н, H_{Ar}^4 , $^3J = 7,95$ Гц, $^4J = 1,2$ Гц); 7,75 т.д. (1Н, H_{Ar}^5 , $^3J = 7,95$ Гц, $^4J = 1,2$ Гц); 8,18 д.д. (1Н, H_{Ar}^6 , $^3J = 8,7$ Гц, $^4J = 1,2$ Гц), 8,49 (д, 1Н, H_{Ar}^3 , $^3J = 8,7$ Гц), 10,21 (с, 1Н, NH), 10,35 (с, 1Н, NHO). Найдено, (%): N 18,50. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, (%): N 18,66.

N-Хлор-N-этокси-N'-2-нитрофенилмочевина (20) получена хлорированием *tert*-BuOCl *N*-этокси-*N'*-2-нитрофенилмочевины с последующим промывом реакционной смеси гексаном, желтые кристаллы, т.пл. (с разл.) 65 - 66°C. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,48 (т, 3Н, OCH_2Me , $^3J = 7,2$ Гц), 4,27 (к, 2Н, OCH_2Me , $^3J = 7,2$ Гц), 7,29 (т, 1Н, H_{Ar}^4 , $^3J = 8,4$ Гц), 7,74 (т, 1Н, H_{Ar}^5 , $^3J = 8,4$ Гц), 8,30 (д, 1Н, H_{Ar}^6 , $^3J = 8,4$ Гц), 8,74 (д, 1Н, H_{Ar}^3 , $^3J = 8,4$ Гц), 11,41 (уш. с, 1Н, NH).

N-Метокси-N-этокси-N'-2-нитрофенилмочевина (21) получена из *N*-хлор-*N*-этокси-*N'*-2-нитрофенилмочевины **20** по методике, аналогичной методике получения мочевин **17** и **19**, с выходом 98 %, вязкая светло-желтая жидкость, n_D^{21} 1.5641, при длительном хранении застывающая в желтые кристаллы. Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl_3): 1,45 (т, 3Н, OCH_2Me , $^3J = 6,9$ Гц), 3,96 (с, 3Н, NOME), 4,25 (к, 2Н, OCH_2Me , $^3J = 6,9$ Гц), 7,23 (т, 1Н, H_{Ar}^4 , $^3J = 8,4$ Гц), 7,71 (т, 1Н, H_{Ar}^5 , $^3J = 8,4$ Гц), 8,28 (д, 1Н, H_{Ar}^6 , $^3J = 8,4$ Гц), 8,76 (д, 1Н, H_{Ar}^3 , $^3J = 8,4$ Гц), 11,19 (уш. с, 1Н, NH). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3330 (NH), 1749 (C=O), 1510 (NO₂), 1340 (NO₂). Масс-спектр (FAB, H^+ , m/z , $I_{\text{отн.}} (\%)$): 256 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (17), 224 [$\text{M}+\text{H}-\text{MeOH}$] $^+$ (100). Найдено, (%): N 16,32. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, (%): N 16,46.

Выводы: Таким образом, алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксимочевин, *N*-хлор-*N*-алкокси-*N'*-арилмочевин и *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов в присутствии трифторацетата серебра позволяет синтезировать труднодоступные и стерически затрудненные *N,N*-диалкоксимочевины, *N,N*-диалкокси-*N'*-арилмочевины и *N,N*-диалкоксикарбаматы, соответственно.

Список литературы: 1. Штамбург В. Г., Рудченко В. Ф., Насибов Ш. С., Червин И. И., Костяновский Р. Г. / *N*-Хлор-*N*-метоксиуретилан // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1981. - № 2. - С. 449 - 452. 2. Штамбург В. Г., Плешкова А. П., Сердюк В. Н., Ивонин С. П. / *N*-Ацетокси-*N*-метоксиуретилан // Журн. орган. хим. – 1999. – Т.35, № 7. - С.1120. 3. Штамбург В.Г., Гринев В. М., Клоц Е. А., Цыганков А. В. / Метанолиз *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматов // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. – 2005. – Вип. 11. – С. 104 – 109. 4. Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Сердюк В. Н., Плешкова А. П. / Нуклеофильное замещение у азота в *N*-алкокси-*N*-хлоркарбаматах, *N*-алкокси-*N*-ацилоксикарбаматах и *N*-алкокси-*N*-ацилоксимочевинах // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. – 2000. – Вип. 5. – С. 13 – 27. 5. Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Сердюк В. Н., Плешкова А. П., Ивонин С. П. / Образование *N*-ацилокси-*N*-алкоксикарбаматов и *N,N*-диалкоксикарбаматов при нуклеофильном замещении хлора в *N*-хлор-*N*-алкоксикарбаматах // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 12. – С.94 – 97. 6. Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Плешкова А. П., Авраменко В. И., Ивонин С. П., Цыганков А.В, Костяновский Р.Г. / Геминальные системы. Сообщение 50. Синтез и алкоголиз *N*-алкокси-*N*-ацилоксипроизводных мочевин, карбаматов, бензамидов // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. - № 10. - С. 2132 – 2140. 7. Штамбург В. Г., Цыганков А. В., Плешкова А. П. / Синтез *N,N*-диалкоксикарбаматов и NH-*N,N*-диалкоксиаминов // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. – 2007. – Вип. 13. – С. 75 – 85. 8. Shtamburg V. G., Tsygankov A. V., Gerasimenko M. V., Shishkin O. V., Zubatyuk R. I., Mazepa A .V., Kostyanovsky R. G. / New approach to *N,N*-dialkoxy-*N'*-arylureas and *N,N*-dialkoxy carbamates // Mendeleev Commun. – 2011. – V. 21, N1. – P. 50 – 52. 9. Glover S. A. / Anomeric Amides – Structure, Properties and Reactivity. // Tetrahedron. - 1998.- Vol. 54, № 26. - P. 7229-727. 10. S. A. Glover, A. Goosen, C. W. McCleland, and J.L. Schoonraad / *N*-Alkoxy-*N*-acylnitrenium Ions as Possible Intermediates in Intramolecular Aromatic Substitution: Novel Formation *N*-Acyl-3,4-dihydro-1*H*-2,1-benzoxazines and *N*-Acyl-4,5-dihydro-1*H,3H*-2,1-benzoazepines // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I - 1984, N 10. – P.2255 – 2260. 11. S.A. Glover, A. Goosen, C.W. McCleland, and J.L. Schoonraad / *N*-Alkoxy-*N*-acylnitrenium Ions in Intramolecular Aromatic Addition Reactions // Tetrahedron - 1987.- Vol. 43, N 11. – P. 2577 – 2592. 12. S.A. Glover, C. A. Rowbottom, A. P. Scott/ Alkoxynitrenium Ion Cyclizations: Evidence for Different Mechanisms in the Formation of Benzoxazines and Benzoazepines // Tetrahedron - 1990. – Vol. 46, N 20. – P. 7247 – 7262. 13. Y. Kikugawa, and M. Kawase / Electrophilic Aromatic Sustitution with Nitrenium IonGenerated *N*-Chloro-*N*-methoxyamides // J. Am. Chem. Soc. - 1984. – Vol. 106, 19...- P. 5728 – 5729. 14. M. Kawase, T. Kitamura, and Y. Kikugawa / Electrophilic Aromatic Sustitution with *N*-Methoxy-*N*-acylnitrenium Ions Generated from *N*-Chloro-*N*-methoxyamides: Syntheses of Nitrogen Heterocyclic Compounds Bearing a *N*-Methoxyamide Group // J. Org. Chem..- 1989. – Vol. 54, N 14. – P. 3394 – 3403. 15. Рудченко В.Ф., Шевченко В.И., Костяновский Р.Г. / Геминальные системы. Сообщение 28. Алкоголиз *N*-хлор-*N*-алкоксиамидов и синтез *N,N*-диалкоксимочевин // Изв. АН. СССР. Сер. хим.- 1986. - № 3. - С. 598-606. 16. Штамбург В. Г., Дмитренко А. А., Плешкова А. П., Притыкин Л. М. / Получение α,ω-ди(*N*-алкокси-*N'*,*N*'-диметилкарбамоиламиноокси)олигооксаалканов алкоголизмом α,ω-ди(*N*-хлор-*N'*,*N*'-диметилкарбамоиламиноокси)олигооксаалканов // Журн. орган. хим. – 1993. – Т.29, вып. 3. – С.1762 – 1771. 17. Shtamburg V. G., Shishkin O. V., Zubatyuk R. I., Kravchenko S. V, Tsygankov A.V., Mazepa A. V., Klots E. A., Kostyanovsky R. G. / *N*-Chloro-*N*-alkoxyureas: synthesis, structure and properties // Mendeleev Commun. – 2006. – № 6. – P. 323 - 325. 18. В.Г. Штамбург, С. В. Кравченко, А. В. Цыганков, О. В. Шишкин, Р. И. Зубатюк, А. В. Мазепа, И. М. Ракипов, Д. А. Олефир, Е. А. Клоц / *N*-Хлор-*N*-алкоксимочевины как новая разновидность «аномерных» амидов. Влияние природы *N'*-заместителя на реакционную способность *N*-хлор-*N*-

алкоксиаминогруппы // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Хімія. – 2006. – Вип. 12. – С. 68 – 76. **19.** Штамбург В. Г., Плещкова А. П., Сердюк В. Н., Ивонин С. П. /N-Ацилокси-N-алкоксимочевины // Журн. орган. хим. – 1999. – Т.29, вып. 10. – С.1578 – 1579. **20.** Штамбург В. Г., Клоц Е. А., Сердюк В. Н., Штамбург В. Г., Ивонин С. П. / Получение и алкоголиз N-ацилокси-N-алкоксимочевин // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 7. – С. 49 – 55. **21.** Shtamburg V. G., Shishkin O. V., Zubatyuk R. I., Kravchenko S. V., Shtamburg V. V., Distanov V. B., Tsygankov A. V., Kostyanovsky R. G. / Synthesis, structure and properties of N-alkoxy-N-(1-pyridinium)urea salts, N-alkoxy-N-acyloxyureas and N,N-dialkoxyureas // Mendeleev Commun. – 2007. - № 17. - P. 178 – 180. **22.** Perronnet J., Demoute J. P. / Approach to the 1-methoxy-2-benzimidazolinones // Gazz. Chim. Ital. -1982/ - Vol. 112. – P/507-511. **23.** Romero A. G., Darlington W. H., McMillan M.W. / Synthesis of the Selective D₂ Receptor Agonist PNU-95666E from d-Phenylalanine Using a Sequential Cyclization Strategy // J. Org. Chem. – 1997/ - V.62. –P/6582-6587. **24.** Sheldrick G. M. / A system of computer programs for the determination of crystal structure from X-ray diffraction data // Acta Cryst., Sect. A. – 2008. – V.64. - P. 112-122.

УДК 547.495:547.93

Зручний метод синтезу N,N-диалкоксікарбаматів і N,N-диалкоксісечовин /
Штамбург В. Г., Штамбург В. В., Герасіменко М. В., Мазепа О. В., Шишкін О. В., Зубатюк
Р. І., Кравченко С. В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». –
Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - №44(950) . С. 96 - 113.

Запропонований новий метод синтезу труднодоступних та стерично затруднених N,N-диалкоксікарбаматів і N,N-диалкоксісечовин алкоголізом N-хлор-N-алкоксикарбаматів та N-хлор-N-алкоксисечовин, відповідно, у присутності трифторацетату Аргентуму. Іл.: 16. Бібліogr.: 24 назв.

Ключові слова: N,N-диалкоксікарбамати, N,N-диалкоксісечовини, N-хлор-N-алкоксикарбамати, N-хлор-N-алкоксисечовини, трифторацетату Аргентуму.

UDC 547.495:547.93

The new synthesis method of N,N-dyalkoxycarbamates and N,N-dyalkoxyureas /
Shtamburg V., Shtamburg V., Gerasimenko M., Mazepa A., Shishkin O., Zubatyuk R.,
Kravchenko S.// Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue : New desicions of modern technologies. –
Kharkiv: NTU “KhPI”. – 2012. – №44(950), P. 96 - 113.

The new synthesis method of hard-to-reach and sterically hindered N,N-dyalkoxycarbamates and N,N-dyalkoxyureas by alkogolysys N-chloro-N-alkoxycarbamates anf N-chloro-N-alkoxyureas respectively in the presence of argentums trifluoroacetate has been proposed. Im.: 16: Bibliogr.: 24

Keywords: N,N-dyalkoxycarbamates, N,N-dyalkoxyureas, N-chloro-N-alkoxycarbamates, N-chloro-N-alkoxyureas, argentums trifluoroacetate.

Надійшла до редакції 31.07.2012

УДК 666.29.022:546.74

A. A. ЮРЧЕНКО, аспір., НТУ «ХПІ», Харків;

А. Н. БУТЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Харків

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ (II) ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

В статье приведены основные методы переработки никельсодержащего сырья. Рассмотрены достоинства гидрометаллургических способов извлечения никеля из вторичного сырья, в частности железо-никелевых аккумуляторов. Рассчитаны основные кинетические характеристики данного процесса. Из.: 2. Библиогр.: 9 назв.

© А.А. ЮРЧЕНКО, А.Н. БУТЕНКО, 2012

Ключевые слова: никель (II) гидроксид, извлечение, концентрация

Введение

На Украине одним из весьма распространенных видов никельсодержащего вторичного сырья являются отработанные положительные электроды никель-железных аккумуляторов, в которых содержание никеля составляет примерно 8-10 % от массы аккумулятора. Ежегодные потери никеля с подобным ломом составляют тысячи тонн, поэтому актуальность переработки указанного вторичного сырья в последние годы существенно возросла. К сожалению, до настоящего времени так и не разработано общепринятых технологических принципов переработки вторичного никельсодержащего сырья. И все же, на основе анализа множества литературных источников [1-5], можно выделить два основных способа: пирометаллургический, когда в качестве конечного продукта извлечения является ферроникель и гидрометаллургический – в этом случае получают как металлический никель, так и широкий спектр продуктов различных соединений никеля.

В связи с этим в химической технологии предпочтение отдают гидрометаллургическому способу переработки вторичного никельсодержащего сырья, характеризующегося сравнительно высокой экологичностью и низкими энергозатратами. Однако, описанные в литературе разновидности технологий гидрометаллургической переработки никельсодержащего сырья, в силу различных обстоятельств, нашли применения лишь в лабораторных и полупромышленных масштабах. Они основаны на переработке твердых никельсодержащих отходов с использованием аммиачного или кислотного выщелачивания из них соединений никеля.

Применение аммиачного выщелачивания [6] соединений никеля из положительных электродов никель-железных аккумуляторов не требует предварительной разборки ламелей и препятствует переходу в раствор одной из самых трудно отделяемых примесей железа. К сожалению, малая растворимость аммиакатов никеля (II) в воде делают такой процесс экономически нерациональным для малых предприятий.

При кислотном выщелачивании, металлические элементы, содержащиеся в активной массе, переходят в сульфаты, нитраты, хлориды или другие водорастворимые соединения. После чего из них получают соответствующие гидроксиды и подвергают очистке от примесей. Высокая растворимость солей никеля (II) [7] делает кислотное выщелачивание этого металлического элемента более эффективным, чем аммиачное. Однако кислотное выщелачивание требует предварительно осуществлять механическую разделку ламелей.

Скорость выщелачивания может изменяться в ходе процесса, так как она зависит от концентрации реагентов, температуры, скорости перемешивания и т.д. Гетерогенный процесс выщелачивания включает в себя как минимум три основных стадии [8], а именно транспорт реагентов к реакционной поверхности, само химическое взаимодействие и отвод растворенных продуктов в объем раствора. Поэтому очень важно, в связи с этим, нахождение лимитирующей стадии технологического процесса.

Целью данной работы было изучение основных кинетических характеристик процесса кислотного выщелачивания соединений никеля (II) из положительных электродов отработанных никель-железных аккумуляторов для изыскания путей усовершенствования известных технологий извлечения никеля из никельсодержащего сырья.

Экспериментальная часть

В данной работе, особое внимание уделяли изучению зависимости эффективности процесса от времени и температуры извлечения соединений никеля (II). Выщелачивание проводили из отработанной активной массы, предварительно полученной из ламелей, масса которой составляла 100 г. Объект исследования подвергали действию раствора разбавленной нитратной кислоты при разных температурах и с обязательным условием постоянного перемешивания реакционной смеси магнитной мешалкой, согласно уравнению реакции (1):



Эксперимент проводили в интервале температур от 303 до 323 К. Полученные результаты отражающие зависимость массовой доли выщелаченных соединений никель (II) от времени представлены на рис.1.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что повышение температуры способствует увеличению скорости выщелачивания, содержащегося в активной массе элемента никеля.

Для определения порядка реакции перехода водонерастворимого никеля (II) гидроксида в его нитрат использовали аналитический метод [9], или так называемый, метод подстановки. Для этого полученные экспериментальные данные подставляли в выражение константы скорости разных целочисленных порядков и сравнивали между собой значения констант скоростей для каждого кинетического уравнения.

Для реакции первого порядка $\kappa' = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\omega_0}{\omega};$ (2)

для реакции второго порядка $\kappa'' = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{\omega_0} \right);$ (3)

для реакции третьего порядка $\kappa''' = \frac{1}{2\tau} \cdot \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega_0^2} \right),$ (4)

где $\omega_0[\text{Ni(OH)}_2]$ - исходная массовая доля никель (II) гидроксида в активной массе положительных электродов отработанных никель-железных

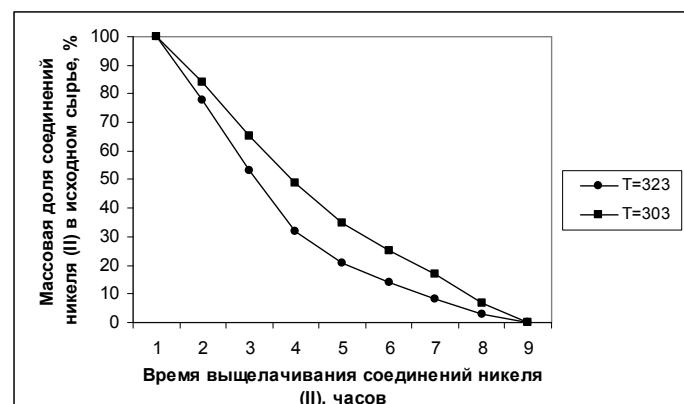


Рис. 1. Зависимость степени извлечения соединений никеля (II) из активной массы от времени выщелачивания

аккумуляторов, %; $\omega[\text{Ni(OH)}_2]$ – остаточная массовая доля никель (II) гидроксида в активной массе, %; τ – время контактирования, с.

Расчеты показали, что значения констант скоростей для реакций 2-го и 3-го порядка при температуре $T = 323$ К изменяются в процессе протекания реакции от 4 до 9 раз. В то время, как рассчитанные по уравнению реакции 1-го порядка колеблются относительно некоторой средней величины равной $2,7 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹.

Аналогичный вывод можно сделать и на основе расчета значений констант скоростей и при остальных исследуемых температурах.

С помощью полученных значений констант скоростей находили величину кажущейся энергии активации, температурный коэффициент реакции и некоторые другие кинетические показатели реакции образования никель (II) нитрата.

Для нахождения значения кажущейся энергии активации применяли уравнение Аррениуса, согласно которому:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right)}{T_2 - T_1}, \quad (5)$$

R – мольная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К.

Полученное значение кажущейся энергии в среднем составляет 16387,54 Дж/моль или 16,4 кДж/моль.

Кажущуюся энергию активации определяли и графическим методом. В связи с этим строили график зависимости $\ln k$ от $1/T$ (рис. 2), используя данные табл., а потом уже из такой графической зависимости находили значение $\operatorname{tg} \beta$.

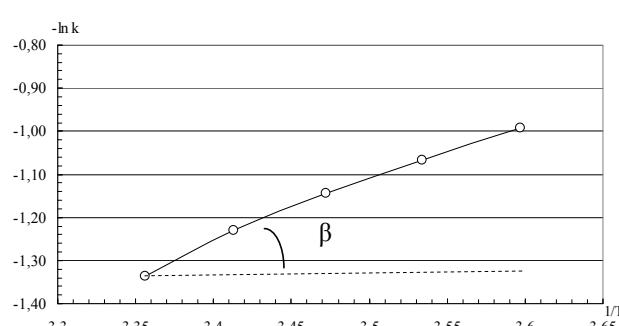


Рис. 2. Влияние температуры на константу скорости реакции образования никель (II) нитрата из никель (II) гидроксида

Таблица - Зависимость константы скорости реакции образования никель (II) нитрата от температуры

Температура, T	$(1/T) \cdot 10^3$	Константа скорости, $k \cdot 10^2$	$-\ln k$
303	3,300	2,70	-0,9932
308	3,247	2,91	-1,0681
313	3,195	3,14	-1,1442
318	3,145	3,53	-1,2613
323	3,096	4,04	-1,3962

Данные рис. 2 дают возможность рассчитать значения $\operatorname{tg} \beta$, которое составляет $1,97 \cdot 10^3$.

Зависимость кажущейся энергии активации от величины $\lg \beta$ можно представить известным уравнением:

$$E_a = R \cdot \lg \beta \quad (6)$$

В таком случае величина E_a составляет

$$E_a = 8,31 \cdot 1,97 \cdot 10^3 = 16,4 \text{ кДж/моль}$$

Расчитанное значение кажущейся энергии активации совпадает с найденным выше, что свидетельствует о их достоверности и характеризует процесс образования никель (II) нитрата из никель (II) гидроксида как такой, который протекает во внешнедиффузионной области.

Температурный коэффициент реакции γ находили используя эмпирическое уравнение Вант-Гоффа:

$$\gamma^5 = \frac{k_{298}}{k_{278}} \quad (7)$$

Величину температурного коэффициента исследуемого процесса рассчитывали и исходя с одной из разновидностей уравнения Аррениуса:

$$\gamma = e^{\frac{-10 \cdot E_a}{R \cdot T^2}} \quad (8)$$

Подстановка рассчитанного ранее значения E_a в приведенное уравнение (8) дает возможность получить значение температурного коэффициента реакции, которое в среднем составляет 1,209. Оно характерно для большинства гетерогенных реакций, которые протекают во внешнедиффузионной области.

К основным кинетическим параметрам, характеризующим, какую-либо, химическую реакцию относят также энタルпию и энтропию активации.

$$\Delta H^\# = E_a - RT, \quad (9)$$

где $\Delta H^\#$ - энталпия активации, Дж/моль.

При температуре 323 К, согласно уравнению (9), она принимает значение 13703,41 Дж/моль.

Энтропию реакции определяли по уравнению (10):

$$\Delta S^\# = 8,31 \cdot \left(\ln \frac{k \cdot N_A \cdot h}{R \cdot T} + \frac{E_a}{R \cdot T} \right) \quad (10)$$

где N_A – постоянная Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; h – постоянная Планка, $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $\Delta S^\#$ - энтропия активации, Дж/(моль·К); $T = 323$ К.

После подстановки в это уравнение экспериментальных данных, получили $\Delta S^\# = -240,52$ Дж/(моль·К).

Выводы

Исходя из всего выше приведенного можно сделать следующие выводы:

1. В результате проведенных исследований установлено, что реакция извлечения соединений никеля (II) нитратной кислотой из активной массы электродов отработанных железо-никелевых аккумуляторов протекает во внешнедиффузионной области, о чем свидетельствуют значения ее кажущейся энергии активации E_a и порядка реакции n , равных соответственно 16,4 кДж/моль и 1.

2. С повышение температуры увеличивается скорость выщелачивания нитратной кислотой соединений никеля (II), подтверждение чему являются значения найденных констант скоростей и температурного коэффициента реакции.

Список литературы: 1. Цыганов А. С. Производство вторичных цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургиздат, 1961. – 302 с. 2. Худяков И. Ф., Дорошевич А. П., Карелов С. В. Комплексное использование сырья при переработке лома и отходов тяжелых цветных металлов (Проблемы цветной металлургии). – М.: Металлургия, 1985. – 160 с. 3. Купряков Ю. П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. – Харьков: Основа, 1992. – 399 с. 4. Баранов А. А., Микуляк О. П., Резняков А. А. Технология вторичных цветных металлов и сплавов. – Киев: Вища шк., Головное изд-во, 1988. – 163 с. 5. Борбат В. Ф., Лещ И. Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с. 6. Демидов А. И., Красовицкая О. А. Извлечение никеля из отработанных электродов никель-железных аккумуляторах в аммиачных растворах // Журнал прикл. химии. – 2000. – Т.73. – 10. – С.1656-1660. 7. Худяков И. Ф., Тихонов А. М., Деев Д. И., Набойченко С. С. Металлургия меди, никеля и кобальта в двух томах. – Т.2 Металлургия никеля и кобальта. – М.: Металлургия, 1977. – 263 с. 8. Демидов А.И., Красовицкая О.А. Кинетика выщелачивания соединений никеля из отработанных электродов никель-железных аккумуляторов в аммиачных растворах // Журнал прикл. химии. – 2001. – Т.74. – 5 . – с.717-721. 9. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 250 с.

УДК 666.29.022:546.74

Кінетика процесу кислотного вилучення сполук ніколу (ІІ) із вторинної сировини / Юрченко Г. О., Бутенко А. М. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - № 44(950). С. 113-118.

У статті наведено основні методи переробки нікельвмістючої сировини. Розглянуто привади гідрометалургійних способів вилучення нікелю із вторинної сировини, зокрема залізогірських акумуляторів. Розраховані основні кінетичні характеристики даного процесу. Іл.: 2. Бібліогр.:9. назв.

Ключові слова: нікол (ІІ) гідроксиду, вилучення, концентрація

UDK 666.29.022:546.74

Kinetics of the compounds acid leaching of nickel (II) from recycled materials/ Yurchenko A., Butenko A. // Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - № 44(950), P. 113-118.

A brief characteristic of main extraction method of Nickel (II) compounds from recyclable materials that contain Nickel. A technology of selective extraction of Nickel (II) compounds from positive plates of used accumulators is shown. Main kinetic parameters of this process have been calculated. Im.:2 : Bibliogr.: 9

Key words: nickel (II) hydroxide, the extraction, the concentration of

Надійшла до редакції 02.08.2012

С. В. ДУДКА, вед. инж. ПАО «Укрхимпроект», Сумы;
В. И. ТОШИНСКИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БЕЗРЕТУРНОГО ПРОЦЕССА ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ УДОБРЕНИЙ МАРКИ «СУПЕРАГРО N:P 10:40»

В статье представлено математическое моделирование безретурного процесса гранулообразования удобрений марки «Суперагро N:P 10:40». Модель предлагает расчет оптимальных значений технологических параметров, основываясь на экспериментальных данных. Даны рекомендации по ведению безретурного процесса гранулообразования. Из.: 1. Библиогр.: 4 назв.

Ключевые слова: математическая модель, безретурный процесс, удобрение, нечеткая логика.

Постановка проблемы

На протяжении 2008-2012 гг. ОАО «Сумыхимпром» совместно с НТУ «ХПИ» проведены комплексные исследования по разработке технологии производства нового высококонцентрированного азотно-фосфорного удобрения NPS 10:40:5. Синтезированное минеральное удобрение характеризуется высокой агрохимической эффективностью его внесение в агрохимической дозе обеспечивает повышение урожайности ярового ячменя на 27%. Однако широкомасштабный выпуск данного удобрения сдерживается высокой себестоимостью продукции связанной с низкой энергоэффективностью и невозможностью 100% получения продукции необходимого фракционного состава. В связи с этим актуальной научно-технической задачей является повышение эффективности данной технологии.

Анализ последних исследований

В работе [1] установлены оптимальные значения технологических параметров процесса пульпообразования в технологии фосфорсодержащих удобрений NPS 10:40:5. Однако авторами не были рассмотрена стадия гранулообразования этого удобрения, как этапа с наиболее низкой энергоэффективностью. В работе [2] были проведены исследования процесса гранулообразования. Но на практике очень важно уметь правильно рассчитать параметры гранулообразования при заданном гранулометрическом составе. Поэтому Целью математической модели является расчет оптимальных значений технологических параметров, основываясь на экспериментальных данных.

Материалы и результаты исследований

Из анализа существующих методов по расчету гранулометрического состава[3] можно сделать вывод, что наиболее подходящей моделью является уравнение 1

$$\frac{d_s}{d_{pem}} = \exp\left(\frac{KG_m}{3(G_{pem} + G_m(1 - K))}\right) \quad (1)$$

где G_{pem} – масса ретура, подаваемого в слой завесы

К - коэффициент гранулообразования

Гм – количество сухой пульпы, подаваемой в слой завесы.

дрет – диаметр ретура.

Коэффициент гранулообразования для NPS 10:40:5 удобрений можно представить в виде функции (2)

$$k = f(P_2O_5 / SO_3; CaO / SO_3; W; T_{вых}; P_{разр}; d_{капли}) \quad (2)$$

где P_2O_5 / SO_3 - соотношение, характеризующее содержание P_2O_5 и SO_3 в пульпе;

CaO / SO_3 - соотношение, характеризующее содержание CaO и SO_3 в пульпе;

W - влажность пульпы;

$T_{вых}$ - температура отходящих газов на выходе из БГС;

$P_{разр}$ - давление разрежения создаваемое в БГС;

$d_{капли}$ - диаметр капли распыляемой пульпы в БГС.

Диаметр эквивалентный гранул на выходе из БГС можно представить в виде зависимости (3)

$$d_{экв} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{d_i}} \quad (3)$$

где n - число фракций;

m_i - содержание i -й фракции, %;

d_i - средний ситовой размер i -й фракции;

Одним из современных подходов позволяющим принимать решения в условиях нечеткой и неполной информации, является аппарат теории нечетких множеств [4].

На основании данного аппарата разработана блок- схема решения поставленной задачи:

1. Задание ожидаемого фракционного состава.
2. Расчет эквивалентного диаметра гранул по уравнению 3
3. Расчет коэффициента гранулообразования по уравнениям 1 и 4.

Диаметр и количество ретура, подаваемой в слой сухой пульпы принимаются как постоянные величины.

$$k = \frac{\ln\left(\frac{d_{экв}}{0.5}\right) \cdot 1.57}{\ln\left(\frac{d_{экв}}{0.5}\right) + 1} \quad (4)$$

4. Нормализация значений переменных:

$$k_{norm} = \frac{k_i}{\max_i \{k_i\}} \quad (5)$$

где k_{norm} - нормализованное значение одной из входящих переменных ;

k_i - исходное значение одной из входящих переменных.

5. Расчет коэффициента гранулообразования по уравнению 4 по экспериментальным данным.

6. Графическое изображение зависимости «коэффициент

гранулообразования- параметры» на координатной плоскости (рис.).

Полученное графическое изображение можно представить в виде уравнений прямых линий для определенного параметра и влияющего на его значение коэффициента гранулообразования в виде уравнения (6)

$$y = Ak + B, \quad (6)$$

где y – значение параметра;

A – тангенс угла наклона с осью K ;

B – точка пересечения прямой с осью y .

Каждое уравнение ограничено значением коэффициентом гранулообразования и соответствующим параметром

6. Проверка диапазонов приминимости коэффициента гранулообразования найденного в п. 3 с граничными значениями.

7. Нахождение точек пересечения полученного коэффициента гранулообразования в п.3 с областями значений технологических параметров рис.

8. Переводим из нормализированных значений параметров в обычные по формуле 5.

9. Вывод результатов. Определение технологических параметры при которых получается заданный граунометрический состав.

Для автоматизации расчета на основании предложенной блок-схемы было разработано программное приложение в Microsoft Excel. Результатами работы программы стало построение графиков описывающие влияние технологических параметров на гранулометрический состав. Погрешность расчетов относительно экспериментальных данных приведена в таблице.

Таблица - Погрешность расчетов математической модели

№	Параметр гранулирования	Погрешность, %	Достоверность аппроксимации, R^2
1	соотношения P_2O_5/SO_3	2,0	1,0000
2	соотношения CaO/SO_3	2,0	1,0000
3	влажности пульпы, %	3,0	0,9909
4	температуры сушильного агента, ° С	2,1	0,9701
5	разрежения в БГС, кПа	3,3	0,948
6	диаметра капли, мм	2,0	0,924

Даные погрешности, обусловленные несовершенством метода, а также упрощениями, и округлениями положенными в основу методики и расчета.

Выводы

Из анализа полученных данных видно, что данная математическая модель адекватно описывает процесс гранулообразования новых NPS удобрений. Для достижения фракционного состава 1% - менее 1мм, 98% - от 1,5 до 4 мм, 1% - выше 4мм на основании математической модели технологический процесс необходимо вести по следующим параметрам соотношение $\frac{P_2O_5}{SO_3}$ -8,6 ;

соотношение $\frac{CaO}{SO_3}$ -1,91 ; влажность пульпы W – 43%; температура газов на выходе из аппарата БГС $T_{вых}$ -101С ; разряжения в БГС $P_{разр}$ - 0,01 кПа; диаметр капли дкапли – 0,1 мм;

Выход товарной 1,5-4 мм на уровне 98% даст возможность в производстве отказаться от использования внешнего ретура, который получается на стадии классификации и дробления, что повысит эффективность производства.

Список литературы: 1. Клименко Р. М. Технологія азотно-фосфорних сірковмісних добрив: дис. канд. техн. наук: 05.17.01/ Клименко Р. М. – Харків, 2010-143с. Бібліогр: с.51-62. 2. Дудка С. В. Исследование процесса пульпообразования в технологии гранулирования фосфорсодержащих удобрений марки «Суперагро Н:Р 10:40»/С. В. Дудка, В. И. Тошинский, Р. Н. Клименко//Інтегровані технології та енергозбереження//Щоквартальний науково-практичний журнал.-Харьков:НТУ «ХПИ», 2012.-№3,-с.97-104 3. Классен П. В. Гранулирование [Текст]/ П. В.Классен, И. Г. Гришаев, И. Н.Шомин.- М.: Химия, 1991. – 240с 4. Беллман Р., Заде Л. Принятие решений в расплывчатых условиях // В кн.: Вопросы анализа и процедуры принятия решений. М.: Мир, 1976.

УДК 661.152.32

Математичне моделювання безретурного процесу гранулоутворення добрив марки «Суперагро Н: Р 10:40»/ Дудка С.В., Тошинський В. І. //Вестник НТУ «ХПИ». Серия «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПИ». – 2012. - № 44(950) . С. 119-122.

У статті представлено математичне моделювання безретурного процесу гранулоутворення добрив марки «Суперагро Н:Р 10:40». Модель пропонує розрахунок оптимальних значень технологічних параметрів, ґрунтуючись на експериментальних даних. Дано рекомендації з ведення безретурного процесу гранулоутворення. Іл.: 1. Бібліогр.:4. назв.

Ключові слова: математична модель, безретурний процес, добриво, нечітка логіка.

UDK 661.152.32

Mathematical modeling of bezreturnogo granule fertilizers grade "Superagro N: P 10:40"/ Dudka S. , Toshinsky V.,//Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - № 44(950), P. 119-122.

The article represents mathematic modeling of unreturned process of granulation of «Superagro N:P 10:40» fertilizer. The model retrieves calculation of optimal values of technologic parameters based on experimental data. Recommendations for holding the unreturned process of granulation are given. Im.:1 : Bibliogr.: 4

Keywords: mathematic model, unreturned process, fertilizer, indistinct logic.

Надійшла до редакції 31.07.2012

Н. А. БУКАТЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ», Харьков

ВЛИЯНИЕ рН СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ МОЮЩИХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ

В данной статье приведены экспериментальные исследования по влиянию величины водородных показателей на процесс очистки моющих растворов. Из.: 2. Библиогр.: 5 назв.

Ключевые слова: пенная флотация, степень очистки.

Введение

Одним из возможных методов очистки сточных вод (СВ) после мойки автомобилей от синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ), нефтепродуктов (НП) и взвешенных веществ является метод пенообразования [1]. Сущность метода пенного фракционирования различных веществ заключается в адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) границей раздела фаз раствор–газ и в непрерывном снятии поверхностного слоя. При этом необходимо соблюдение двух условий: выделяемые ПАВ должны обладать хорошими пенообразующими свойствами и пена должна быть стабильной. Однако, нужно учесть возможности выделения тех веществ, которые сами не образуют устойчивой пены, но благодаря взаимодействию с имеющимися в растворе ПАВ, обладают способностью концентрироваться в пенном продукте [2, 3].

На эффективность процесса понижения концентрации СПАВ, НП и остаточного содержания взвешенных частиц (ВЧ) значительно влияет рН моющих растворов (МР). От концентрации водородных ионов косвенно зависит скорость фильтрования и отстаивания, т.к. при ее изменении изменяется степень агрегирования частиц. Существует связь между водородным показателем жидкости и электрохимическим потенциалом на поверхности твердых частиц, образующих суспензию [4].

Основное содержание работы

Результаты влияния величины водородного показателя на процесс очистки МР от малорастворимых загрязнений, в процессе пенной флотации, в интервале изменений рН = 4 ÷ 9, приведены на рис.1 и 2. Исследования проводились по методике, изложенной в научной работе [5].

Рассмотрим поведение натриевой соли вторичных $C_{10}\text{-}C_{18}$ алкилсульфатов в МР $H_{cp}B_{cp}C_{cp1}$, представленное на рис.1. В кислой среде (рН = 4÷5) степень пенного извлечения загрязнений увеличивается с 8 до 20 %. Появление максимума на кривой в этом диапазоне величины рН происходит, очевидно, из-за того, что на характер поведения данного ПАВ накладывают свой отпечаток структурные особенности образующейся пены.

При увеличении рН до величины равной шести, степень очистки в этом растворе возвращается до первоначального значения. Зависимость степени

очистки от величины pH в этом диапазоне почти идеально симметрична относительно pH = 5.

Начиная с pH = 6 характерно закономерное увеличение степени очистки. При pH = 7 ÷ 8,2 степень пенного извлечения загрязнений

снижается, что связано, очевидно, с увеличением концентрации ионов натрия в исследуемом растворе, так как значение pH раствора изменяли с помощью NaOH. При дальнейшем увеличении величины pH, степень очистки резко возрастает до величины равной около 80 %.

Аналогичное поведение проявляют МР H_{cp}B_{cp}C_{cp3}, содержащий в своем составе Синтамид-5 и МР H_{cp}B_{cp}C_{cp4}, содержащий натриевую соль вторичных C₁₀-C₁₈ алкилсульфатов + 12% МЭА. Однако, кривые этих МР в диапазоне значений pH=4÷6 располагаются значительно выше кривой H_{cp}B_{cp}C_{cp1}.

Зависимость степени очистки от величины pH в этом диапазоне уже далеко несимметрична относительно pH=5. При увеличении величины pH от шести до восьми данные растворы, в отличие от раствора H_{cp}B_{cp}C_{cp1}, не имеют такого явно выраженного максимума и изменение степени очистки на этих участках кривых у них происходит более плавно. При дальнейшем увеличении pH, степень очистки этих растворов также увеличивается. Однако, у раствора H_{cp}B_{cp}C_{cp3} это увеличение происходит до величины равной более 85 %, а у раствора H_{cp}B_{cp}C_{cp4} – до 55 %.

Что касается поведения растворов H_{cp}B_{cp}C_{cp2}, содержащего Лабомид 101 и H_{cp}B_{cp}C_{cp5}, содержащего соль триэтаноламина (см. рис.2), то в отличие от ранее рассмотренных растворов, в диапазоне изменения величины pH=4÷6, они ведут себя совершенно по другому. Оба раствора в этом диапазоне pH имеют минимумы. Для раствора H_{cp}B_{cp}C_{cp2} происходит снижение степени очистки с 67 до 20, а для раствора H_{cp}B_{cp}C_{cp5} – с 57 до 18 %. Появление минимума у этих растворов объясняется, очевидно, тем, что в кислой среде происходит образование недиссоциированных молекул алкилсульфатов натрия и молекул сульфокислот. С увеличением щелочности растворов степень очистки

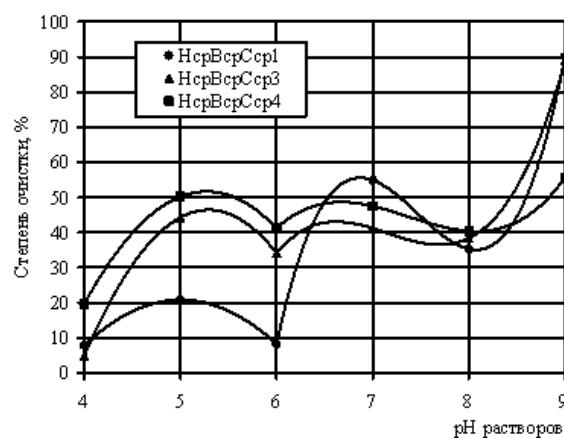


Рис. 1. Зависимость степени очистки от pH моющих растворов H_{cp}B_{cp}C_{cp1}, H_{cp}B_{cp}C_{cp3}, H_{cp}B_{cp}C_{cp4} при пенной флотации

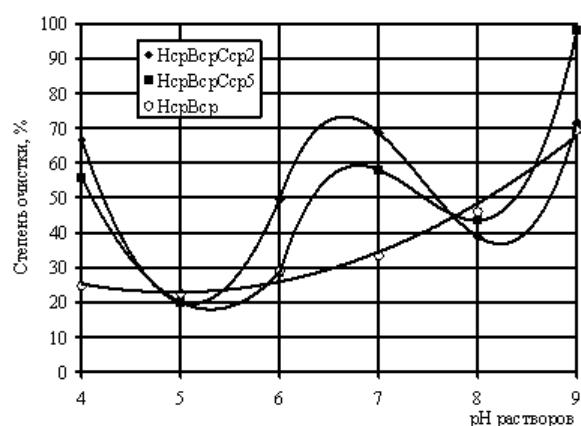


Рис. 2. Зависимость степени очистки от pH моющих растворов H_{cp}B_{cp}C_{cp2}, H_{cp}B_{cp}C_{cp5}, H_{cp}B_{cp} при пенной флотации

возрастает, а затем при $\text{pH} \approx 7,2$ снижается. Это снижение связано, по-видимому, с тем, что также как и для ранее рассмотренных растворов $\text{H}_{\text{cp}}\text{B}_{\text{cp}}\text{C}_{\text{cp}1}$, $\text{H}_{\text{cp}}\text{B}_{\text{cp}}\text{C}_{\text{cp}3}$, $\text{H}_{\text{cp}}\text{B}_{\text{cp}}\text{C}_{\text{cp}4}$, в этом диапазоне значений pH происходит увеличение концентрации ионов натрия в исследуемых растворах.

Из рис. 1 и 2 видно, что для всех пяти изученных растворов, содержащих СПАВ, при $\text{pH} \approx 8,5$ степень очистки у них составляет около 40 %. Наибольшая степень очистки для всех пяти изученных растворов достигается при $\text{pH}=9$ и колеблется от 55 %, для раствора $\text{H}_{\text{cp}}\text{B}_{\text{cp}}\text{C}_{\text{cp}4}$, содержащего натриевую соль вторичных $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ алкилсульфатов + 12% МЭА, до 98 % для раствора $\text{H}_{\text{cp}}\text{B}_{\text{cp}}\text{C}_{\text{cp}5}$, содержащего соль триэтаноламина. В ходе экспериментов было также установлено, что в этом диапазоне значений pH во всех изучаемых растворах выпадает осадок в виде "мыльной стружки".

Для сравнения рассмотрим поведение раствора $\text{H}_{\text{cp}}\text{B}_{\text{cp}}$ без СПАВ. Зависимость степени очистки от величины pH для данного раствора приведена также на рис.2. Из рисунка видно, что в кислой среде степень очистки практически не изменяется. В щелочной среде это изменение уже существенно. Объяснить это изменение, по-видимому, можно увеличением концентрации ионов натрия в исследуемом растворе, которые в водных растворах могут претерпевать определенные изменения при изменении реакции среды [3].

Сравнивая полученные экспериментальные данные, представленные на рис.1 и 2, с литературными данными зависимости пенного извлечения загрязнений от pH раствора для неионогенного ПАВ типа ОП-7, пальмитата калия и тетрадецилсульфата натрия [3] следует отметить, что характер изменения полученных экспериментальных данных аналогичен литературным. Как полученные кривые, так и кривые, приведенные в литературе, имеют, примерно, одинаковое количество точек явно выраженного перегиба при соответствующих значениях pH . Однако, кривые, приведенные в литературе, значительно выше по оси ординат, т.к. получены для растворов с содержанием СПАВ от 48 до 80 $\text{мг}/\text{дм}^3$. Аналогичных сведений по изучаемым в данной работе МР в литературе не обнаружено.

Для каждой кривой, представленной на рис.1 и 2, получены уравнения зависимости степени очистки исследуемых МР в процессе пенной флотации от величины pH этих растворов. Так как МР, содержащие СПАВ, имеют явные точки перегиба, то для этих растворов были получены уравнения справедливые только для различных сред (соответственно для интервала $\text{pH} = 4 \div 6$ и интервала $\text{pH} = 6 \div 9$). Для раствора $\text{H}_{\text{cp}}\text{B}_{\text{cp}}$, полученное уравнение справедливо для всего исследуемого интервала изменения величины $\text{pH} = 4 \div 9$. Уравнения имеют вид:

для раствора $\text{H}_{\text{cp}}\text{B}_{\text{cp}}\text{C}_{\text{cp}1}$

$$S_1 = -12,8\text{pH}^2 + 128,2\text{pH} - 300,2; \quad (1)$$

$$S_2 = 23,467\text{pH}^3 - 525,95\text{pH}^2 + 3903,8\text{pH} - 9549,1; \quad (2)$$

для раствора $\text{H}_{\text{cp}}\text{B}_{\text{cp}}\text{C}_{\text{cp}2}$

$$S_1 = 38,25\text{pH}^2 - 390,95\text{pH} + 1018,5; \quad (3)$$

$$S_2 = 18,5\text{pH}^3 - 412,8\text{pH}^2 + 3035,7\text{pH} - 7299,6; \quad (4)$$

для раствора $\text{H}_{\text{cp}}\text{B}_{\text{cp}}\text{C}_{\text{cp}3}$

$$S_1 = -24,85\text{pH}^2 + 263,15\text{pH} - 650,2; \quad (5)$$

$$S_2 = 10,55pH^3 - 226,5pH^2 + 1611,8 pH - 3761,2; \quad (6)$$

для раствора $H_{cp}B_{cp}C_{cp4}$

$$S_1 = -19,8pH^2 + 208,8pH - 498,8; \quad (7)$$

$$S_2 = 5,967pH^3 - 132,0pH^2 + 964,53pH - 2282,8; \quad (8)$$

для раствора $H_{cp}B_{cp}C_{cp5}$

$$S_1 = 22,15pH^2 - 235,05pH + 641,5; \quad (9)$$

$$S_2 = 18,817pH^3 - 417,1pH^2 + 3062pH - 7392,1; \quad (10)$$

для раствора $H_{cp}B_{cp}$

$$S = 2,732pH^2 - 26,995pH + 89,516, \quad (11)$$

где S – степень очистки, %.

Погрешность аппроксимации полученных экспериментальных данных по уравнениям (1 – 11) не превышает 2%.

Выводы

Проведенные экспериментальные исследования, по влиянию pH среды на процесс очистки изучаемых МР методом пенной флотации, позволили установить, что оптимальным значением водородного показателя для данного процесса является величина $pH > 9$. В этом интервале значений водородного показателя, практически все изучаемые растворы со СПАВ, после дополнительного отстаивания и фильтрования, имеют наибольшую степень очистки от тонкодисперсных ВЧ. Однако, такое значение pH не отвечает требованиям, предъявляемым к оборотной воде для мойки автомобилей и к СВ, сбрасываемым в городскую канализацию.

Список литературы: 1. Букатенко, Н. О. Очищення стічних вод після миття автомобілів методом флотації [Текст] / Н. О. Букатенко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XII міжнар. наук.-практ. конф., 20-21 травня 2004 р. : анонсації доповідей. – Х., 2004 – С.680. 2. Очистка сточных вод с применением поверхностно-активных веществ [Текст] / В. Г. Березюк, О. В. Евтухова, Ю. П. Беличенко, А. М. Касимов. – М.: Металлургия, 1987. – 96 с. 3. Пушкирев, В. В. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ [Текст] / В. В. Пушкирев, Д. И. Трофимов. – М.: "Химия", 1975. – 144 с. 4. Унифицированные методы исследования качества вод. Совещание руководителей водохозяйственных органов стран – членов СЭВ : в 5 ч. [Текст] / [Разраб. Атасов А.]. – М.: Секретариат СЭВ, 1987 – . – Ч. 1: Методы химического анализа вод. Т. 1: Основные методы. – 1987. – 592 с. 5. Букатенко, Н. А. Исследования физико-химических методов очистки моющих растворов после мойки автомобилей [Текст] / Н. А. Букатенко // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Х., 2012. – Вип. 1. – С. 90 – 100.

УДК 628.31

Вплив pH середовища на процес очищення миючих розчинів методом пінної флотації/ Букатенко Н. О. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - № 44(950). С. 123-127

У даній статті наведені експериментальні дослідження по впливу величини водневих показників на процес очищення миючих розчинів. Іл.: 2. Бібліogr.:5. назв.

Ключові слова: пінна флотація, ступінь очищення.

UDK 628.31

Effect of pH on the purification process of detergent solutions of the flotation of soap-suds/

Bukatenko N. // Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - №44(950), P.123-127

In this article the experimental data about an influence of hydrogen indices on the purification process of detergent solutions are given. Im.:2 : Bibliogr.: 5.

Key words: flotation of soap-suds, to a great extent of purification.

Надійшла до редакції 10.09.2012

УДК 628.16:676.12:628.3:676.088

М. Д. ГОМЕЛЯ, д-р техн. наук, проф., НТУУ «КПІ», Київ;
Т. О. ШАБЛІЙ, канд. техн. наук, доц., НТУУ «КПІ», Київ

РОЗРОБКА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ КАТИОННИХ ФЛОКУЛЯНТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ СТІЧНИХ ВОД

Вивчено процеси катіонування поліакриламіду амінами та аміаком, визначено умови ефективної поліконденсації амінів з епіхлоргідрином з отриманням полікатіонітів, розроблено процеси гідрофобізації при етерофікації оцтовою та акриловою кислотами. Дані флокулянти підвищують ефективність освітлення вод. Іл.: 4. Бібліогр.: 7 назв.

Ключові слова: флокулянт, флокуляція, освітлення, поліконденсація, полікатіоніт.

Вступ

Вирішення проблеми очищення стічних вод в значній мірі визначає стан поверхневих водойм, якість води в централізованих системах водопостачання, так як водні об'єкти – місця скиду стічних вод в більшості випадків є джерелами водопостачання.

В ряду задач, що вирішуються в процесах очищення стічних вод є інтенсифікація освітлення стічних вод перед їх біохімічним очищенням на міських очисних спорудах. Особливо гостро стоїть проблема при освітленні стоків з високою концентрацією завислих речовин. Наприклад, на паперових виробництвах при використанні макулатури (особливо макулатури низької якості) концентрація завислих речовин в стічних водах сягає 3000-4000 (а інколи і більше) мг/дм³. ХСК такої води також сягає тисяч мгО₂/дм³. Очевидно, що без значного освітлення такої води не можна очікувати ефективного її очищення на міських очисних спорудах, не можна сподіватися на повторне використання її у виробництві.

Вирішити дану проблему в значній мірі можна при використанні ефективних флокулянтів. А враховуючи те, що завислі речовини та колоїдні домішки в даних стоках характеризуються негативними значеннями в нейтральному середовищі, то найбільш перспективними є катіонні флокулянти.

Постановка проблеми, мета роботи

Не дивлячись на широкий асортимент синтетичних флокулянтів, які сьогодні пропонуються на ринку України, проблема пошуку нових способів синтезу ефективних флокулянтів є досить актуальною. Головна причина цьому – високі ціни на існуючі полімери та значна їх токсичність. Так, найкращим катіонним флокулянтом, який забезпечує високу ефективність очищення стічних та

© М. Д. ГОМЕЛЯ, Т. О. ШАБЛІЙ, 2012

природних вод, є поліетиленімін (ПЕІ). Проте він є токсичною речовиною з достатньо вираженими кумулятивними властивостями. ГДК ПЕІ для господарсько-побутових водойм складає 0,1 мг/дм³, а для рибогосподарських водойм –0,001 мг/дм³. Крім того, при деструкції та зменшенні молекулярної маси молекул ПЕІ його токсичність різко зростає. Мономер етиленімін є високотоксичною сполукою. Крім того, виробництво ПЕІ не впроваджено ні в Україні, ні в інших країнах СНД. Ціни на імпортований продукт на сьогодні дуже високі, щоб використовувати його для очищення значних об'ємів стоків. З іншого боку, поліакриламід (ПАА) є нетоксичною речовиною вітчизняного виробництва. Проте він має низьку ефективність при очищенні стоків навіть при застосуванні в композиції з алюмінієвими коагулянтами. При індивідуальному використанні він практично не впливає на ефективність відділення змульсифікованих речовин із стічних вод при відстоюванні. Інший катіонний флокулянт – ВПК-402 (полідиметилдиалліламонійхлорид), хоча і ефективніший в порівнянні з ПАА, проте є значно токсичнішим. ГДК для об'єктів питного та господарсько-побутового призначення становить 0,5 мг/дм³, проте він викликає патогістологічні зміни в життєвоважливих органах риб при концентрації у воді, 0000125 мг/дм³ [1]. Важливим фактом є також те, що для синтезу ВПК-402 використовують високотоксичні речовини – аліл хлористий та диметиламін.

Найкращими флокулянтами для очищення вод є катіонні полімери з високою молекулярною масою (ММ=104-107), які найчастіше є полімерними четвертинними амонійними солями або поліамінами.

Синтезують їх найчастіше на основі етиленіміну, аліламінів, вінілпіридинів, стиролу, вінілбензолу, похідних акрилової кислоти, гуанідину [2]. Найдоступнішим мономером, що широко використовується для синтезу флокулянтів є акрилонітріл, світове виробництво якого сягає 2,5 млн.т/рік [3-7].

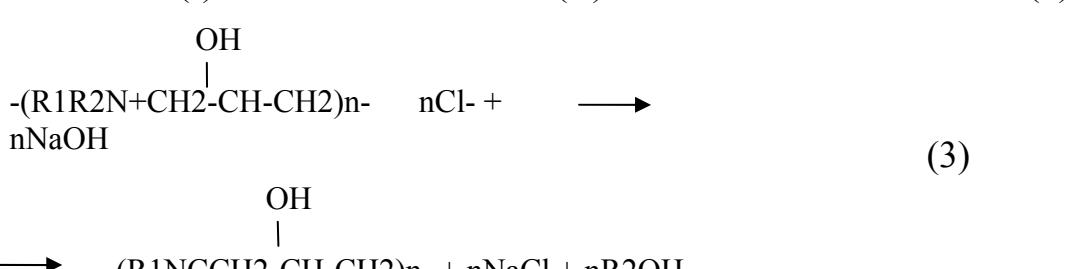
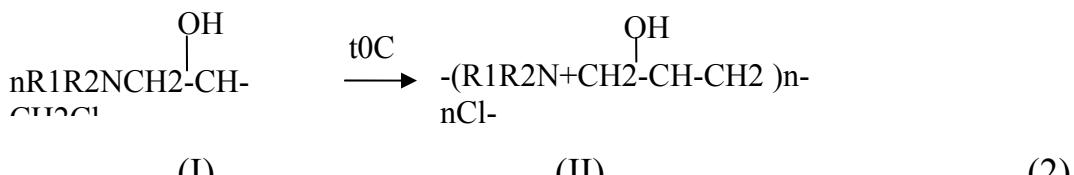
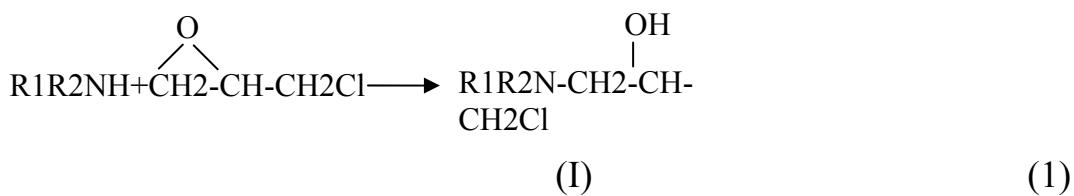
Поліакрилонітріл (ПАА) є найбільш поширеним неіонним флокулянтом. На його основі отримують як аніонні флокулянти при модифікуванні його гідролізом в лужному середовищі, так і катіонні флокулянти при модифікуванні його диметиламіном.

Слід відмітити, що катіонні флокулянти, отримані як при сополімерізації аміномістких мономерів з акриламідом, так і при його модифікуванні амінами, є дорогими реагентами, що в значній мірі обмежує їх застосування.

Метою роботи була розробка методів синтезу полікатіонітів з доступної сировини, методів катіонування поліакриламіду, оцінка ефективності розроблених коагулянтів при очищенні стічних вод паперових виробництв, які характеризуються високою каламутністю та агрегативною стійкістю.

Виконання досліджень, аналіз отриманих результатів

Перспективним реагентом для утворення катіонних полімерів є епіхлоргідрин. Особливість його будови така, що епоксидне кільце легко взаємодіє з амінами. Крім того, хлорметильна група також досить легко вступає в реакцію з амінами, що забезпечує утворення полімеру:



Реакція (3) можлива, коли $R_2 = H$.

Як аміни використовували анілін ($R_1=C_6H_5-$; $R_2=H-$), морфолін ($R_1R_2=O(CH_2CH_2-)_2$), моноетаноламін ($R_1=HOCH_2CH_2-$; $R_2=H-$), метиламін ($R_1=CH_3-$; $R_2=H-$), диетилентриамін (ДЕТА) ($R_1=H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH-$; $R_2=H-$).

При використанні аніліну отримали поліоксипропіленанілінхлоргідрат (Алколін-А) (структурна II, R₁=C₆H₅-; R₂=H-). Синтез вели протягом 15 годин при температурі 140-150 0С. На початковому етапі до нагрітого розчину аніліну поступово додавали розчин епіхлоргідрину при температурі 70-80 0С. Після змішування реагентів розчинник відганяли. Флокулянт є гідрофобним і ефективний при вилучення з води гідрофільних домішок.

Водорозчинні полімери отримано при використанні морфоліну, моноетаноламіну, метиламіну та диметилтриаміну. Метод синтезу як описано вище. У випадку синтезу хлоргідратів поліамінів суміші амінів з епіхлоргідрином нагрівали при 140-150 0C (реакції 1,2). При отриманні поліамінів, при змішуванні епіхлоргідрину з аміном додавали розчин лугу (реакції 1, 2, 3). Далі, після відділення розчинника, суміш нагрівали при температурі 140-150 0C.

Були отримані поліоксипропіленморфолінійхлоргідрат (Алколін-MX) ($R_1R_2=O(CH_2CH_2-)_2$), поліоксипропіленетаноламін (Алколін-E) ($R_1=HOCH_2CH_2-$, $R_2=H$), поліоксипропіленетаноламонійхлоргідрат (Алколін-EX) ($R_1=HOCH_2CH_2-$; $R_2=H$), поліоксипропіленметиламін (Алколін-M) ($R_1=CH_3-$; $R_2=H$), поліоксипропіленполідиметилентриамін (Алколін-ДТ) ($R_1=H_2NCH_2CH_2NH-$; $R_2=H$), поліоксипропіленполідиетилентриамінхлоргідрат (Алколін-ДТХ) ($R_1=H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH-$; $R_2=H$).

Отримані полімери—Алколін-Е, його хлоргідрат Алколін-ЕХ, Алколін-М,

Алколін-МХ, Алколін-ДТ та Алколін-ДТХ, є світло-жовтими полімерами, які плавляться при нагріванні до 70–100 0С, дуже добре розчинні в воді. Добре розчиняється в воді і сополімер аніліну, моноетаноламіну та епіхлоргідрину Алколін-АЕМ.

Слід відмітити, що реальна структура полікатіонітів Алколін-ДТ та Алколін-ДТХ є значно складнішою, аніж це представлено в реакції (3). Так як молекула диетилентриаміну містить не один, а три атоми азту з приблизно однаковою реакційною здатністю, то скоріше за все полімер буде не лінійного, і сітчастого типу хаотичної структури.

При використанні в реакціях (1 і 2) 10 % надлишку епіхлоргідрину отримали полімери Алколін-ДТХ-1, 20 % надлишку епіхлоргідрину - Алколін-ДТХ-2, 50 % надлишку - Алколін-ДТХ-3.

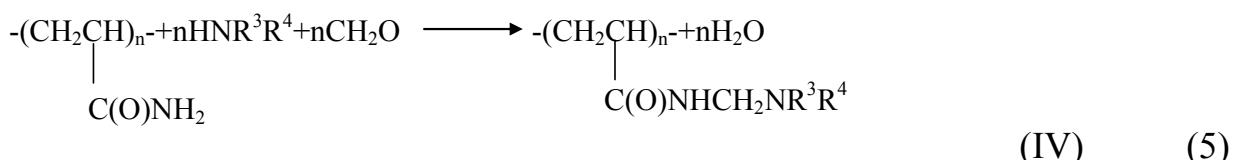
Оскільки полімери типу Алколін-ДТХ є досить гідрофільними, то для підвищення їх гідрофобності обробляли оцтовою та акриловою кислотами. В разі оцтової кислоти відбувається етерифікація, або утворення амідів. В разі використання акрилової кислоти, крім ефірних та амідних зв'язків, можливе алкілювання амінних груп при взаємодії з вінільними групами:



Тому в даному випадку можливе зшивання полімерних молекул.

Оцтову кислоту добавляли в кількості 0,2; 0,5; 1,0 моль на 1 моль ДЕТА, використаного при отриманні полімеру. Отриманим флокулянтам присвоїли шифри відповідно- Алколін-ДТО-0,2, Алколін-ДТО-0,5, Алколін-ДТО-1,0. Акрилову кислоту добавляли в кількості 0,1; 0,2 та 0,3 моля на 1 моль ДЕТА з отриманням відповідно флокулянтів Алколін-ДТА-0,1, Алколін-ДТА-0,2, Алколін-ДТА-0,3.

Катіонування поліакриламіду (ПАА) проводили при використанні аміаку, амінів та формальдегіду (реакція(5)).



де R3=H-, R4=H-; R3=H-, R4=-HNCH2CH2NH2; R3=CH3-, R4=CH3-.

В роботі використовували 7 % гель ПАА з середньою молекулярною масою приблизно 2000000.

Процеси модифікації проводили з використанням різних співвідношень реагентів (таблиці 1, 2, 3).

Таблиця 1 - Співвідношення реагентів при модифікації поліакриламіду аміаком

Кількість реагенту, г	Кількість реагентів, моль		Концентрація розчину, г/дм ³	Шифр сполуки
ПАА	NH3	формальдегід		
10,65	0,15	0,15	30	МПА-А-1
10,65	0,105	0,105	28	МПА-А-2
10,65	0,075	0,075	26	МПА-А-3

Таблиця 2 - Співвідношення реагентів при модифікації поліакриламіду етилендиаміном

Кількість реагенту, г	Кількість реагентів, моль			Концентрація розчину, г/дм ³	Шифр сполуки
ПАА	HCl	ЕДА	формальдегід		
10,65	-	0,15	0,15	43	МПА-Е-1
10,65	-	0,105	0,105	37	МПА-Е-2
10,65	-	0,105	0,158	37	МПА-Е-3
10,65	-	0,075	0,075	32	МПА-Е-4
10,65	-	0,075	0,113	32	МПА-Е-5
10,65	-	0,075	0,15	32	МПА-Е-6
10,65	0,075	0,075	0,075	32	МПА-Е-7
10,65	0,15	0,075	0,07	32	МПА-Е-8
10,65	0,15	0,075	0,15	32	МПА-Е-9

Для очищення стічних вод (ВАТ «Київський картонно-паперовий комбінат») використані синтезовані флокулянти, що характеризуються більшим поверхневим зарядом, в порівнянні з ПАА. Їх ефективність порівнювали з найбільш ефективними флокулянтами фірм “Штокгаузен” та “Сіба”. Результати приведено в таблицях 4-8 та на рис. 1-4.

Таблиця 3 - Співвідношення реагентів при модифікації поліакриламіду диметиламіном

Кількість реагенту, г	Кількість реагентів, моль		Концентрація розчину, г/дм ³	Шифр сполуки
ПАА	DMA	формальдегід		
10,65	0,15	0,15	39	МПА-ДМ-1
10,65	0,105	0,105	33	МПА-ДМ-2
10,65	0,075	0,075	30	МПА-ДМ-3

Таблиця 4 - Ефективність освітлення стічної води ВАТ “ККПК” синтезованими флокулянтами (Сзм.р.=2600 мг/дм³)

Реагент	Доза, мг/дм ³	Залишкова концентрація змулених речовин, Сзм.р., мг/дм ³	Об'єм осаду, см ³ /дм ³	Ступінь освітлення, %
ПАА	-	667	40	74,35
	2	583	45	77,58
	5	667	54	74,35
	10	833	60	67,96
МПА-Е-1	2	567	50	78,19
	5	417	60	83,96
	10	385	60	85,19
МПА-Е-4	10	583	50	77,58
МПА-Е-6	10	367	85	85,88
МПА-Е-7	10	433	60	83,35
МПА-Е-8	10	567	60	78,19
МПА-Е-9	10	500	70	80,77
МПА-А-3	10	567	70	78,19

Як видно із таблиці 4, флокулянти, отримані при модифікуванні ПАА етилендиаміном та аміаком по реакції Манніха, значно покращили ефективність освітлення води в порівнянні з ПАА. Флокулянти МПА-Е дозволили знизити залишкову концентрацію завислих речовин до 367-433 мг/дм³ при використанні в дозах 2–10 мг/дм³. Для ПАА цей показник був на рівні 583–833 мг/дм³.

Цікаво відмітити, що при використанні отриманих флокулянтів (МПА-Е та МПА-А) разом із сульфатом алюмінію (табл. 5) відмічено підвищення ефективності освітлення в порівнянні з самим сульфатом алюмінію, з поліакриламідом, з композицією поліакриламіду та сульфатом алюмінію.

При цьому ефективність освітлення для МПА-Е-1 та Al₂(SO₄)₃ близька до композиції Al₂(SO₄)₃ та флокулянту фірми Штокгаузен “Праестол 611ВС”. Залишкові концентрації завислих речовин відповідно сягали 300 та 217 мг/дм³, а ступені освітлення – 88,46 та 91,65 %. Як і в попередньому випадку, об'єм осаду зростав з підвищенням ефективності освітлення. Відомо, що при освітленні води відбувається значний вплив реагентів не лише на процес відстоювання, але і на процес фільтрування. При освітленні води з високим вмістом завислих речовин (Сзм.р.=3500 мг/дм³) розроблені флокулянти мало впливали як на процес відстоювання, так і на процес освітлення води при фільтруванні через зернисту загрузку (табл. 6). Проте при освітленні води з концентрацією завислих речовин 1095 мг/дм³ ефективність розроблених флокулянтів зростає.

Таблиця 5 - Ефективність освітлення стічної води ВАТ “ККПК” сумішшю флокулянтів та коагулянту (сульфату алюмінію) (Сзм.р.=2600 мг/дм³)

Реагент	Доза, мг/ дм ³	Залишкова концентрація змулених речовин, Сзм.р., мг/дм ³	Об'єм осаду, см ³ /дм ³	Ступінь освітлення, %
-	-	733	40	71,81
Al ₂ (SO ₄) ₃	30	633	60	75,65
Al ₂ (SO ₄) ₃ ; ПАА	30; 5	400	80	84,62
Al ₂ (SO ₄) ₃ ; ПАА, гідролізов.	30; 5	433	70	83,35
Al ₂ (SO ₄) ₃ ; МПА-Е-1	30; 5	300	90	88,46
Al ₂ (SO ₄) ₃ ; МПА-Е-7	30; 5	333	100	87,19
Al ₂ (SO ₄) ₃ ; МПА-А-1	30; 5	500	100	80,77
Al ₂ (SO ₄) ₃ ; Праестол 611ВС	30; 5	217	80	91,65

При цьому в меншій мірі підвищується ефективність відстоювання, в більшій мірі зростає ефективність освітлення при фільтруванні (табл. 7). Мінімальна концентрація завислих речовин при відстоюванні (Св) досягла 156 мг/дм³ (Алколін-ДТА-0,2), без флокулянту - 245 мг/дм³. При фільтруванні відмічено зниження концентрації завислих речовин (Сф) до 50-56 мг/дм³.

(Алколін-ДТА-0,2 та Алколін-М), без застосування флокулянтів Сф=136 мг/дм³. Ці показники близькі до результатів, отриманих з використанням імпортних флокулянтів (табл. 8), де мінімальні концентрації Сф сягають 46–49 мг/дм³, а Св – 97–145 мг/дм³.

Таблиця 6 - Ефективність очищення стічної води ВАТ “ККПК” синтезованими флокулянтами (Сзм.р.=3500 мг/дм³)

Реагент	Доза, мг/дм ³	Залишкова концентрація змульсифікованих речовин, Сзм.р., мг/дм ³		Об’єм осаду, см ³ /дм ³	Ступінь освітлення, Z, %	
		СВ	СФ		ZB	ZФ
-	-	950	273	40	72,86	92,20
Алколін-ДТ	2	1156	258	40	66,97	92,63
	5	1117	239	60	68,09	93,17
	10	1103	234	75	68,49	93,31
МПА-А-1	2	816	404	40	76,69	88,46
	5	842	457	60	75,94	86,94
	10	1093	298	70	68,77	91,49
Алколін-МХ	2	1039	221	30	70,31	93,69
	5	1132	384	50	67,66	89,03
	10	1082	298	60	69,09	91,49
Алколін-М	2	925	255	60	73,57	92,71
	5	914	302	70	73,89	91,37
	10	876	174	77	74,97	95,03
Праестол 644ВС	2	764	139	100	78,17	96,03
	5	611	182	120	82,54	94,80
	10	276	114	140	92,11	96,74

Таблиця 7 - Ефективність очищення стічної води ВАТ “ККПК” синтезованим флокулянтами (Сзм.р.=1095 мг/дм³)

Реагент	Доза, мг/дм ³	Залишкова концентрація змульсифікованих речовин, Сзм.р., мг/дм ³		Об’єм осаду, см ³ /дм ³	Ступінь освітлення, Z, %	
		СВ	СФ		ZB	ZФ
-	-	245	136	40,0	77,63	87,58
Алколін-МХ	2	274	107	40,0	74,98	90,23
	5	258	96	57,5	76,44	91,23
	10	260	97	62,5	76,26	91,14
Алколін-М	2	217	120	47,5	80,18	89,04
	5	168	70	50,0	84,66	93,61
	10	159	56	55,0	85,48	94,89
Алколін-ДТ	2	272	98	50,0	75,16	91,05
	5	266	91	55,0	75,71	91,69
	10	310	77	70,0	71,69	92,97
Алколін-ДТА-0,2	2	203	118	50,0	81,46	89,22
	5	169	91	55,0	84,57	91,69

Продовження таблиці 7

	10	156	50	62,5	85,75	95,43
МПА-А-1	2	241	98	40,0	77,99	91,05
	5	254	107	50,0	76,80	90,23
	10	271	124	57,5	75,25	88,68
МПА-А-2	2	293	114	45,0	73,24	89,59
	5	304	113	50,0	72,24	89,68
	10	315	100	70,0	71,23	90,87
МПА-ДМ-1	2	257	83	45,0	76,53	92,42
	5	252	107	50,0	76,99	90,23
	10	253	124	65,0	76,89	88,68

Таблиця 8 - Ефективність очищення стічної води ВАТ “ККПК” флокулянтами виробництва фірм “Штокгаузен” та “Сіба” (Сзм.р=1095 мг/дм³)

Реагент	Доза, мг/дм ³	Залишкова концентрація змулених речовин, Сзм.р., мг/дм ³		Об'єм осаду, см ³ /дм ³	Ступінь освітлення, Z, %	
		СВ	СФ		ZB	ZФ
-	-	245	136	40	77,63	87,58
Магнофлок 1011	2	181	99	80	83,47	90,96
	5	211	116	90	80,73	89,41
	10	215	127	110	80,36	88,40
Магнофлок 10	2	145	102	70	86,76	90,68
	5	144	120	100	86,85	89,04
	10	169	126	120	84,57	88,49
Магнофлок 919	2	97	92	75	91,14	91,60
	5	153	104	85	86,03	90,50
	10	117	99	90	89,32	90,96
Праестол 611ВС	2	181	79	60	83,47	92,79
	5	156	71	70	85,75	93,52
	10	150	46	90	86,30	95,80
Праестол 650ВС	2	236	101	60	78,45	90,78
	5	257	66	65	76,53	93,97
	10	669	56	80	38,90	94,89
Праестол 853ВС	2	684	125	50	37,53	88,58
	5	735	67	70	32,88	93,88
	10	374	49	90	65,84	95,53

Флокулянти на основі епіхлоргідрину та ДЕТА (Алколін-ДТХ та Алколін-ДТА)

показали високу ефективність не лише в даній партії води, але і при освітленні води з концентрацією завислих речовин 1339 мг/дм³ (рис. 1-4). Самі полікатіоніти Алколін-ДТХ поступаються флокулянтам ВПК-402 та ПЕІ. Проте модифіковані акриловою кислотою полімери (Алколін-ДТА) та оцтовою кислотою (Алколін-ДТО) не поступаються по ефективності ПЕІ, який в цілому є досить ефективним і забезпечує ступінь освітлення >95 % та зниження концентрації завислих речовин до 20–50 мг/дм³ при відстоюванні води.

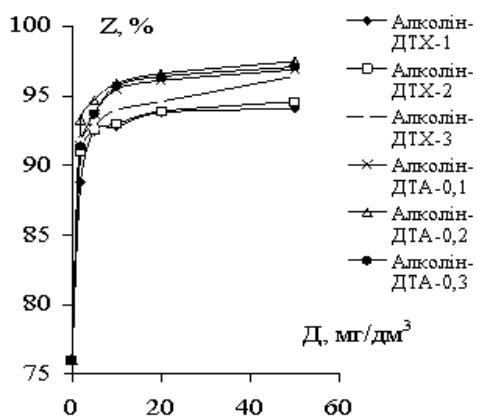


Рис. 2. Залежність ступеню освітлення води від типу та дози флокулянту (С_{зм.р.} = 1339 мг/дм³)

В цілому можна сказати, що більшість із розроблених флокулянтів суттєво підвищують ефективність освітлення стічних вод паперових виробництв в порівнянні з поліакриламідом, а ряд реагентів за свою ефективністю не поступаються відомим високоефективним катіонним флокулянтам.

Висновки

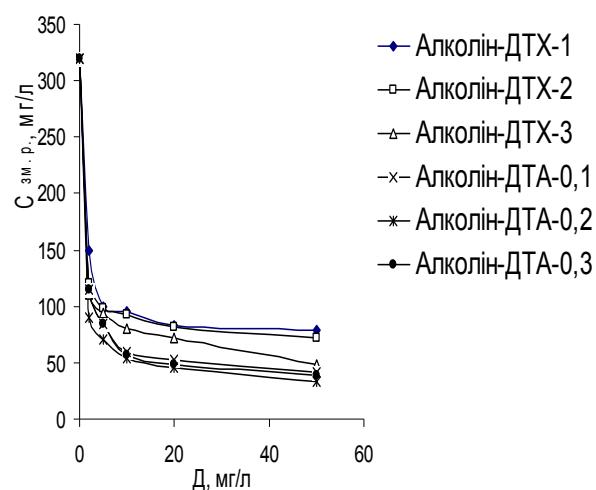


Рис.1. Залежність концентрації змулених речовин від типу та дози флокулянта

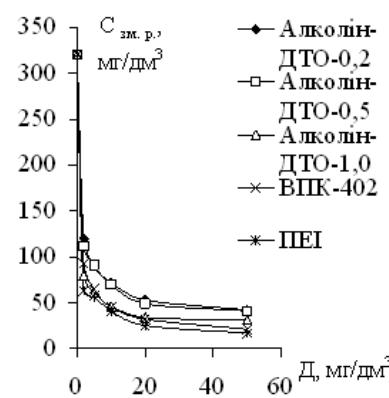


Рис. 3. Залежність залишкової концентрації змулених речовин від типу та дози флокулянту (С_{зм.р.} = 1339 мг/дм³)

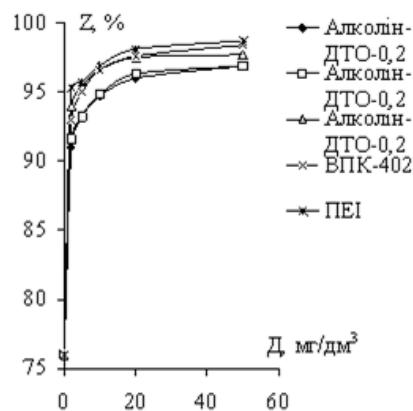


Рис. 4. Залежність ступеню освітлення від типу та дози флокулянту (С_{зм.р.} = 1339 мг/дм³)

Розроблено спосіб отримання полікатіонітів шляхом поліконденсації амінів з епіхлоргідрином. Визначено умови катіонування поліакриламіду з допомогою формальдегіду та аміаку або амінів. Визначено ефективність розроблених флокулянтів при очищенні стічних вод паперових виробництв. Показано, що ряд продуктів поліконденсації амінів з епіхлоргідрином та продукти катіонування поліакриламіду суттєво підвищують ефективність освітлення стічних вод як при відстоюванні, так і при фільтруванні, і в ряді випадків не поступаються за ефективністю дорогим імпортним катіонним флокулянтам.

Список літератури: 1. А. Ю. Чернобережский, Л. К. Коровин, А. М. Бейм. Токсикологическая оценка флокулянта ВПК-402 для очистки сточных вод / Бумажная промышленность. – 1990. - № 9. – С. 14. 2. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с. 3. Абрамова Л.И. Получение катионных флокулянтов на основе сополимеров акриламида / Абрамова Л.И., Наволокина Р.А., Зильберман Е.Н., Данов С.М. // Журнал прикл. химии. – 1996. – Т. 69, № 9. – С. 1572-1574. 4. Пат. 4514551 США, МКИ С 08 F 2/38. Process for the preparation of cationic polymers: Пат. 4514551 США, МКИ С 08 F 2/38/ Furuno Akihisa, Inukai Kenichi, Ogawa Jasuo; Mitsubishi Rayon Co., Ltd, LifaFloc Co., Ltd. - № 572753; Заявл. 23.01.84; Опубл. 30.04.85; № 58-8799 (Япония); Приор. 24.01.83; НКИ 526/233. 5. Казанцев О.А. Синтез полимерного флокулянта на основе акриламида, формальдегіда и диетиламина / Казанцев О.А., Ширмин К.В., Казаков С.А., Иголкин А.В., Кузнецова Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45. - № 2. – С. 59-61. 6. Quancai Wu. Синтез и применение катионных флокулянтов при обратной эмульсионной полимеризации // Shiyou huagong gaodeng xuexiao xuebao = I. Petochem. Univ. – 1997. – Т. 10, № 3. – С. 27-29. 7. Пат. 1180827 Канада, МКИ С 02 F 1/56. Polymeric flocculants: Пат. 1180827 Канада, МКИ С 02 F 1/56/ Guillet James E, Heskins Michael, Murray D. Gary. - № 399215; Заявл. 23.03.82; Опубл. 08.01.85; НКИ 526/233.

УДК 628.16:676.12:628.3:676.088

Розробка методов получения катионных флокулянтов для очистки концентрированных сточных вод / Гомеля Н.Д., Шаблий Т.А. // Вестник НТУ «ХПИ». Серия «Новые решения в современных технологиях». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2012. - № 44(950). С. 127-136.

Изучены процессы катионирования полиакриламида аминами и аммиаком, определены условия эффективной поликонденсации аминов с эпихлоргидрином с получением поликатионитов, разработаны процессы гидрофобизации при этерификации уксусной и акриловой кислотами. Данные флокулянты повышают эффективность осветления вод. Из.: 4. Библиогр.: 7 назв.

Ключевые слова: флокулянт, флокуляция, осветление, поликонденсация, поликатионит.

UDK 628.16:676.12:628.3:676.088

Technological monitoring at scenario control of production processes / Zigunov O., Kishenko V. / Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - № 44(450). P. 127-136.

The processes of cation exchange between polyacrylamide and amines and ammonia were investigated, conditions for effective polycondensation of amines with epichlorohydrin obtaining policationites were defined, processes of hydrophobization while etherification with acetic and acrylic acids were developed. These flocculants increase the efficiency of water clarification. Im.: 4: Bibliogr.: 7

Keywords: flocculant, flocculation, clarification, settling, polycondensation, polycationit.

И. Ф. ЧЕРВОНЫЙ, д-р техн. наук, проф., зав. каф., ЗГИА, Запорожье;
Ю. В. РЕКОВ, асп., ген. дир. ЧАО «Завод полупроводников», Запорожье;
В. Ф. ЧЕРВОНЫЙ, инж.-конструктор, Мелитополь;
С. Г. ЕГОРОВ, канд. техн. наук, доц., ЗГИА, Запорожье

О НАДЕЖНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КРЕМНИЕВЫХ ЗАТРАВОК

Рассмотрено влияние характеристик кремниевых затравок на надежность технологического процесса поликристаллических стержней кремния в процессе водородного восстановления хлорсиланов. Показано, что предельная прочность кремния на изгиб является лимитирующим звеном при обеспечении надежности технологического процесса. Из.: 5. Библиогр.: 8 назв.

Ключевые слова: кремний, поликристаллический кремний, прочность на изгиб и сжатие, кремниевая затравка, устойчивость стержней кремния

Введение

Развитие электроники, электротехники, автомобилестроения, энергетики, включая атомную, солнечную и др., тесно связано с использованием высокочистого полупроводникового кремния. Кремний продолжает оставаться основным исходным материалом в производстве полупроводниковых приборов и фотопреобразователей для солнечной энергетики. В настоящее время основную долю поликристаллического кремния электронного и солнечного качества, получаемого в мировой промышленности (80...90 %), производят методом водородного восстановления трихлорсилана, а (10...20) % кремния - из тетрахлорсилана и моносилана. Наиболее распространен и хорошо отработан метод производства поликристаллического кремния с использованием процесса и реактора "Сименс", которые используются уже более 50 лет. Этот метод является наиболее распространенным и используется основными производителями кремния.

Увеличение потребления изделий электронной техники и значительный рост в последние годы фотоэлектрической энергетики привело к росту производства монокристаллического кремния. В качестве исходного сырья для получения монокристаллического кремния используется поликристаллический кремний. Если в 2005 г. производство поликристаллического кремния составило около 26 тыс. т, то в 2011 г. оно достигло 172 т. Согласно данным [1, 2] объем

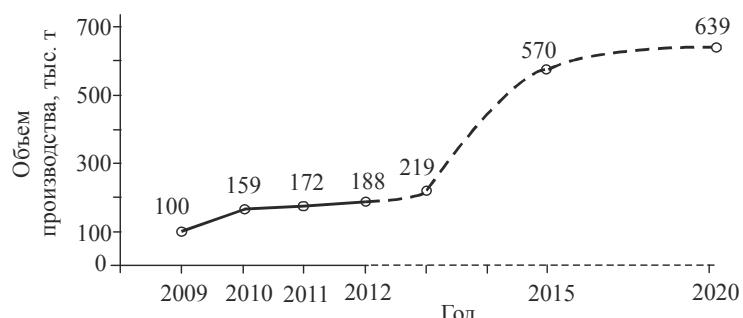


Рис. 1. Мировое производство поликристаллического кремния

производства поликристаллического кремния имеет существенный рост за счет интенсивного развития солнечной электроэнергетики (рис. 1).

Процесс изготовления поликристаллического кремния состоит из ряда последовательных операций: выращивания кремниевых основ (далее Si-затравок), установка их в специальный реактор и последующее проведение процесса водородного восстановления хлорсиланов (рис. 2).

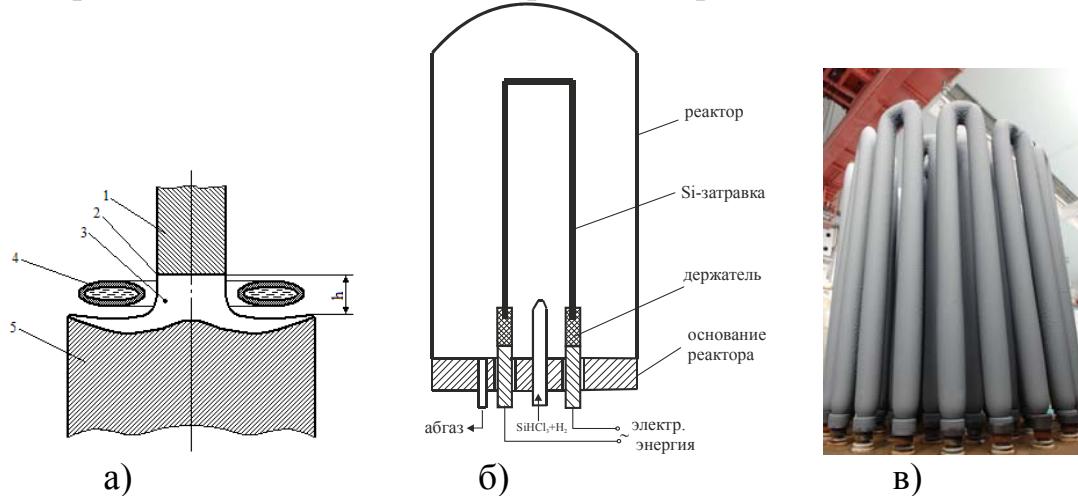


Рис. 2. Элементы технологии поликристаллического кремния: а – выращивание Si-затравок; б – установка Si-затравок в реактор; в - поликристаллический кремния, фото взято из [3]; 1 – выращиваемый пруток-подложка; 2 – фронт кристаллизации; 3 – зона расплава; 4 – плавильный индуктор; 5 – исходный кристалл кремния; h – высота зоны расплава

Цель работы

Целью работы являлось исследование устойчивости стержней поликристаллического кремния в процессе водородного восстановления хлорсиланов.

Выполнение исследований и обсуждение результатов

Выращивание Si-затравок осуществляют методом вертикальной индукционной бестигельной зонной плавки в вакууме или в газовой среде и к ним предъявляются специальные требования по механической прочности [4]. Это связано с тем, что для организации процесса водородного восстановления Si-затравки монтируют вертикально в реакторе восстановления трихлорсилана и они должны обеспечивать устойчивость наращиваемых стержней поликристаллического кремния (см. рис. 2).

Процесс водородного восстановления проводят осаждением кремния из подаваемой в реактор парогазовой смеси трихлорсилана и водорода на разогретые прямым пропусканием электрического тока Si-затравки с исходным диаметром 5...10 мм. С течением процесса восстановления на Si-затравке наращивается поликристаллический кремний. Получаемые стержни поликристаллического кремния диаметром от 100 до 300 мм (в зависимости от цели процесса) используются для последующего выращивания монокристаллов и изготовления полупроводниковых приборов.

Процесс водородного восстановления силанов имеет технологические

особенности. В процессе реакции восстановления при температуре ~ 1050 °С атомы кремния осаждаются на поверхности Si-затравки, увеличивая массу поликристаллического стержня кремния. Однако на незначительном участке Si-затравки в области держателя новые слои поликристаллического кремния не осаждаются, вследствие усиленного теплоотвода непосредственно держателем (см. рис. 3 б).

Напряжения, которые возникают в Si-затравке, имеют две составляющие: напряжения сжатия $\sigma_{сж}$ от массы наращиваемого поликристаллического стержня и напряжения изгиба (растяжения-сжатия) σ_i на участке *l* (см. рис. 3 а). Для упрощения оценки прочности Si-затравки, согласно [5], приняты следующие допущения:

- предел прочности при сжатии принят $\sigma_{сж} = 5250 \text{ кг}/\text{см}^2$, как средняя величина из значений (4900...5600 $\text{кг}/\text{см}^2$).
- предел прочности при изгибе принят $\sigma_u = 2100 \text{ кг}/\text{см}^2$, как средняя величина из значений (700...3500) $\text{кг}/\text{см}^2$;
- модуль упругости $E = 1,089 \cdot 10^6 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Напряжения сжатия $\sigma_{сж}$ определяли, в соответствии с рекомендациями [6-8], по следующей зависимости

$$\sigma_{сж} = \frac{Q}{F} = \frac{\frac{\pi D^2}{4} \cdot L \cdot \gamma}{\frac{\pi d^2}{4}} = \left(\frac{D}{d} \right)^2 \cdot L \cdot \gamma, \text{ кг}/\text{см}^2,$$

где *Q* – вес поликристаллического стержня, кг

F – площадь поперечного сечения Si-затравки, см^2 ;

D – диаметр стержня поликристаллического кремния, см;

L – общая длина поликристаллического стержня, с учетом технологического удвоения и длины соединяющей перемычки *a*, $L=2H+a$, см;

H – длина (высота) поликристаллического стержня, см;

γ – удельный вес кремния, $\text{кг}/\text{см}^3$;

d – диаметр Si-затравки, см.

Для анализа в расчетах использовали следующие величины, близкие к практике промышленной технологии производства поликристаллического кремния: диаметр Si-затравки от 5 до 10 мм; диаметр поликристаллического

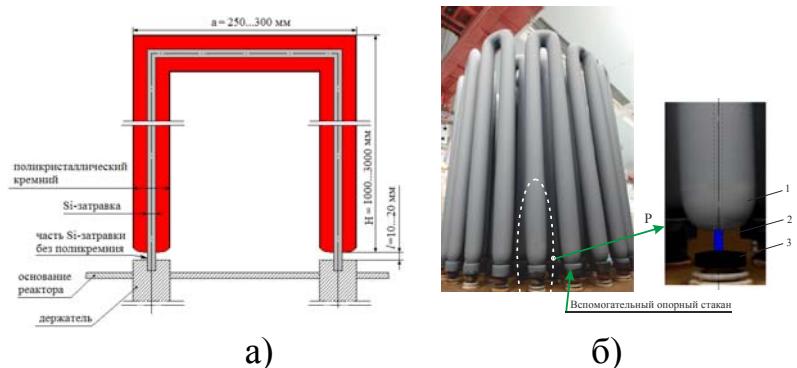


Рис. 3. Расположение поликристаллического кремния в реакторе: а – схема; б – вид поликристаллических стержней в реакторе после окончания процесса; Р – реконструкция крепления Si-затравки (выполнена авторами); 1 – стержень кремния; 2 – Si-затравка; 3 – держатель Si-затравки

кремния от 50 до 300 мм; длину (высоту) поликристаллического стержня от 2000 до 3000 мм; длину перемычки принимали равной 250 мм. Результаты расчетов напряжения сжатия в Si-затравки приведены на рис. 4.

Как видно из рисунка, $\sigma_{сж}$ во всем исследованном диапазоне не превышает предела прочности и Si-затравка обеспечивает надежность процесса получения поликристаллических стержней кремния.

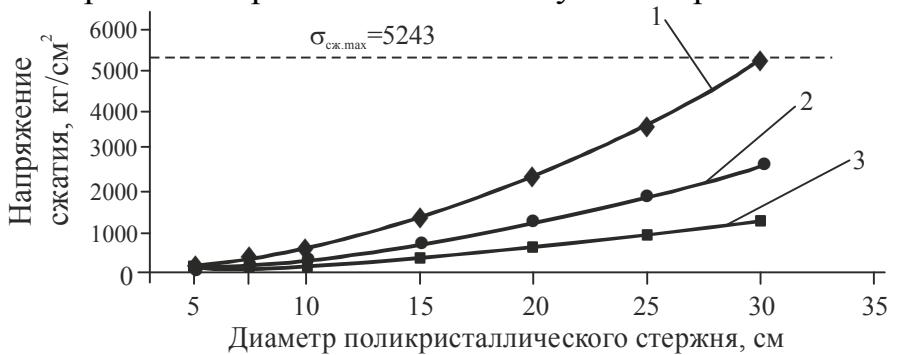


Рис. 4. Зависимость напряжения сжатия в Si-затравке от диаметра поликристаллического стержня и диаметра Si-затравки: 1, 2 и 3 – диаметр Si-затравки: 1 – 5 мм; 2 – 7 мм; 3 – 10 мм

Вторым фактором, влияющим на прочность Si-затравки, является изгиб ее под воздействием массы наращенного поликристаллического кремния. Напряжение изгиба определяется по зависимости

$$\sigma_u = \frac{M_u}{W},$$

где M_i – момент изгиба от сил инерции; $M=Q \cdot l$;

W – момент сопротивления опорной части (двух опор), $W=0,1d^3$.

Предельное напряжение для Si-основы определяется, как суммарное напряжение сжатия и напряжение изгиба: $\sigma_{\text{пред}} = \sigma_{\text{сж}} + \sigma_u$.

Максимальные напряжения в Si-затравке будут определяться следующим образом. Si-затравка подвергается сжатию от веса нарашиваемого слоя поликристаллического кремния и изгибу от раскачивания, вызванного случайными возмущениями. При колебании возникают силы инерции и, соответственно, изгибающий момент в Si-затравке. Результирующие напряжения в Si-затравке в зоне растяжения $\sigma_{u,\max}$ и зоне сжатия $\sigma_{cж,\max}$ определяются по следующим зависимостям

$$\sigma_{npe\delta} = \sigma_{c\omega c} \pm \sigma_u = \frac{Q}{2F} \pm \frac{M_u}{W}.$$

В соответствии с [8], знак «минус» указывает на растяжение, знак «плюс» - соответствует сжатию Si-затравки.

Максимальный изгибающий момент $M_{u32\ max}$ в зоне растяжения составляет

$$M_{\mu_{32} \max} = \sigma_{nped} \cdot W = \sigma_{nped} \cdot 2 \cdot 0,1 d^3,$$

где 2 – коэффициент, учитывающий спаренные Si-затравки в процессе водородного восстановления хлоридов кремния.

В процессе наращивания поликристаллического стержня (увеличение его массы) на Si-затравку действует изгибающий момент, приводящий к наклону всего стержня (см. рис. 5 а).

При достижении или превышении предельной величины σ_u , Si-затравка приводится к разрушению, и, соответственно, к аварийному прекращению процесса производства поликристаллического кремния.

Угол наклона Θ сечения Si-затравки составит

$$\Theta = \frac{P_{\text{пред}} \cdot l^2}{2E \cdot J \cdot 2} = \frac{M_{\text{изг, max}} \cdot l}{4E \cdot J} = \frac{\sigma_{\text{пред}} \cdot 2 \cdot 0,1d^3 \cdot l}{4E \cdot J} = \frac{(\sigma_{\text{сж}} + \sigma_u) \cdot 2 \cdot 0,1d^3 \cdot l}{4E \cdot J}, \text{рад.}$$

где J – момент инерции сечения опорной части, $J=0,05d^4 \text{ см}^4$.

Максимально возможное отклонение (амплитуда колебания) на плече L

$$A = L \cdot \operatorname{tg} \Theta = L \cdot \Theta = \frac{L \cdot (\sigma_{\text{сж}} + \sigma_u) \cdot 2 \cdot 0,1d^3 \cdot l}{4E \cdot J}, \text{ см,}$$

где $\operatorname{tg} \Theta = \Theta$, вследствие малости угла.

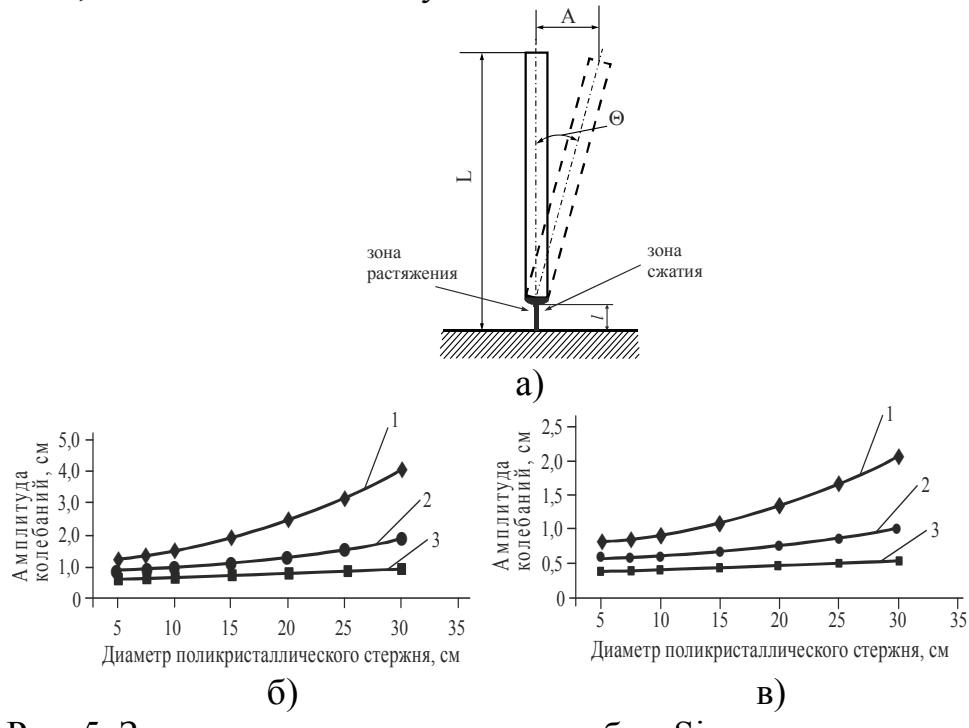


Рис. 5. Зависимость напряжения изгиба в Si-затравке от диаметра поликристаллического стержня и диаметра Si-затравки: а – схема изгиба Si-затравки; б – σ_i при $L=3000 \text{ мм}$; в - σ_i при $L=2000 \text{ мм}$; 1, 2 и 3 – диаметр Si-затравки: 1 – 5 мм; 2 – 7 мм; 3 – 10 мм

Результаты расчетов напряжения изгиба в Si-затравке приведены на рис. 5. При этом предельные значения отклонения поликристаллического стержня $A_{\text{пред}}$ составляют: для $d_{\text{Si-затр}}=0,5 \text{ см}$ – 1,16 см; $d_{\text{Si-затр}}=0,7 \text{ см}$ – 0,83 см; $d_{\text{Si-затр}}=1,0 \text{ см}$ – 0,58 см. При изготовлении поликристаллических стержней длиной 3000 мм напряжения изгиба в Si-затравке превышают предельные значения, что не обеспечивает надежность процесса. Поскольку максимально возможное отклонение находится в прямо пропорциональной зависимости от длины L стержня кремния, то изменением длины стержня можно регулировать его отклонение от предельных значений. Например, при длине стержня 2000 мм допустимым становится выращивание поликристаллических стержней кремния диаметром до 200 мм (см. рис. 5 в). В промышленной практике для повышения надежности процесса применяют технологический прием путем установки в области крепления Si-затравки (см. рис. 3 б) вспомогательного опорного стакана.

В процессе водородного восстановления хлоридов кремния вспомогательный опорный стакан зарастает осаждающимся поликристаллическим кремнием и создает дополнительную опору для стержня кремния, значительно повышая устойчивость поликристаллического стержня.

Выводы

В технологии производства стержней поликристаллического кремния следует обращать внимание на надежность процесса, с учетом предела прочности на изгиб Si-затравок. При обеспечении прочности на сжатие, колебания стержней, возникающие от собственных характеристик кремния и посторонних неуправляемых возмущений, могут привести к разрушению Si-затравки и созданию аварийных ситуаций в технологическом процессе. Для повышения надежности процесса целесообразно применять дополнительные технологические приемы, повышающие опорные характеристики стержней поликристаллического стержня.

Список литературы: 1. *Gunther, Edgar A. Global Poly-si Demand-Supply. Photovoltaic Polysilicon Conundrum* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://guntherportfolio.com/2011/05/photovoltaic-polysilicon-conundrum/>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. англ. – выборка 01.07.2012. 2. *Tremblay, Jean-François. OCI Bets On Polysilicon* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pubs.acs.org/cen/news/89/i18/8918notw6.html>, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. англ. – выборка 25.07.2012. 3. *Osborne, By Mark. IHS iSuppli: Polysilicon spot prices to stabilize at US\$23/kg by the end of 2013* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.pvtech.org/news/ihis_isuppli_polysilicon_spot_prices_to_stabilize_at_us23_kg_by_the_end_of_2, свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. англ. – выборка 15.07.2012. 4. *Фалькевич, Э. С. Технология полупроводникового кремния* [Текст] / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоный, Л. Я. Шварцман, В. И. Яркий, И. В. Салли ; под ред. проф., докт. техн. наук Э.С. Фалькевича. – М : Металлургия, 1992. – 408 с. – Библиогр.: с. 399-407. – 1170 экз. – ISBN 5-229-00740-0. 5. *Реньян, В. Р. Технология полупроводникового кремния* [Текст] / В. Р. Реньян ; перевод с англ. Туровского Б. М., Нашельского А. Я., Шушлебиной Н. Я., Баташева В. И. и Королькова А. Г. под ред. Шашкова Ю. М. – М. : Металлургия, 1969. – 336 с. – Библиогр.: с. 322-332. – 2300 экз. 6. *Миролюбов, И. Н. Пособие к решению задач по сопротивлению материалов* [Текст] / И. Н. Миролюбов, С. А. Енгалычев, Н. Д. Сергиевский, Ф. З. Алмаметов, Н. А. Курицын, К. Г. Смирнов-Васильев, Л. В. Яшина. –М. : Высшая школа, 1967. – 482 с. – Библиогр.: с. 478-479. – 50000 экз. 7. *Дарков, А. В. Сопротивление материалов* [Текст] : Учебник для втузов / А. В. Дарков, Г. С. Штиро. – изд. 4-е. – Высш. школа», 1975. – 654 с. – 90000 экз. 8. *Подскребко, М. Д. Сопротивление материалов* [Текст] : учебник / М. Д. Подскребко. - Минск: Выш. шк., 2007. – 797 с. – Библиогр.: с. 791-792. – 2700 экз. – ISBN 978-985-06-1293-9.

УДК 621.315.592

Про надійність процесу отримання полікристалічного кремнію із застосуванням кремнієвих затравок/Червоний І. Ф., Реков Ю. В., Червоний В. Ф., Сгоров С. Г.// // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - № 44(950). С. 137 – 143.

Розглянуто вплив характеристик кремнієвих затравок на надійність технологічного процесу полікристалічних стержнів кремнію в процесі водневого відновлення хлорсиланів. Показано, що гранична міцність кремнію на вигин є лімітуючою ланкою при забезпеченні надійності технологічного процесу. Іл.: 5. Бібліогр.: 8 назв.

Ключові слова: кремній, полікристалічний кремній, міцність на вигин і стискування, кремнієва затравка, стійкість стержнів кремнію

UDK 621.315.592

About reliability of process of receipt polysilicon with the use of silicic fuses/ I. Chervony, Y. Rekov, W. Chervony, S. Egorov // Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - №44(950). P. 137 – 143.

Influence of descriptions of silicon fuses is considered on reliability of technological process of polysilicon bars of silicon in the process of hydrogen renewal of silicon chloride. It is shown that maximum durability of silicon on a bend is a limiting link at providing of reliability of technological process. Im.:5 : Bibliogr.: 8

Keywords: silicon, polysilicon, durability on a bend and compression, silicic fuse, stability of bars of silicon

Надійшла до редакції 30.07.2012

УДК 537. 868

Б. Г. ЕМЕЦь, д-р физ.-мат. наук, проф., ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков;
Е. Б. АЛМАЗОВА, ассис, НТУ «ХПИ», Харьков

РОСТ ОБЪЕМА СВОБОДНОГО ВОЗДУХА В ВОДЕ, ОБЛУЧЕННОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ВОЛНАМИ

Получено, что облучение жидкой воды низкоинтенсивными электромагнитными волнами сантиметрового диапазона обеспечивает увеличение объема свободного воздуха, содержащегося в воде. Это изменение обусловлено переносом части газа, растворенного в воде, в воздушные пузырьки. Из.: 0. Библиогр.: 11 назв.

Ключевые слова: электромагнитные волны, облучение, воздушные пузырьки.

Введение

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важнейшими научными и практическими задачами.

Во многих технологических процессах используются вода и водные растворы. Качество конечного продукта, в значительной мере, определяется параметрами воды. Актуальными являются работы по поиску бесконтактных способов изменения свойств воды – путем облучения ее электромагнитными (ЭМ) волнами. Важным вопросом остается установление механизма, по которому ЭМ волны влияют на свойства воды.

Анализ последних исследований и публикаций.

В работах [1-4] продемонстрировано влияние ЭМ полей на параметры воды. Например, в [1,3,4] получено, что действие (при комнатной температуре) на водные образцы ЭМ волн низкой интенсивности (не превышающей 10 мВт/см^2) изменяет некоторые физические свойства воды (в, частности, оптическую плотность), которые затем сохраняются в течение десятков минут. Авторы считают, что наблюденный результат – проявление значительных изменений в структуре жидкой воды. Такое объяснение не может быть признано корректным, поскольку как известно, интервалы времени между последовательными соударениями молекул в жидкости (при комнатной температуре) составляют $\tau_c \sim$

© Б.Г. ЕМЕЦЬ, О.Б. АЛМАЗОВА, 2012

$10^{-12} \div 10^{-11}$ с [5]. Это обстоятельство исключает возможность принять, что измененные структурные перестройки в воде будут сохраняться в течение времени, более чем на 12 порядков превышающее τ_c .

Целью данной работы является установление последовательности событий, приводящих к увеличению оптической плотности образца воды, подвергнутого облучению ЭМ волнами.

Теоретические предпосылки

Для объяснения результатов [3,4] рассмотрим предположение, согласно которому, ответственность за изменения оптических свойств жидкости несет увеличение размеров макроскопических газовых включений (пузырьков), содержащихся в воде. ЭМ волны низкой интенсивности в состоянии увеличить их суммарный объем, тем самым, на сравнительно продолжительное время изменить некоторые свойства жидкости.

Если ЭМ волны (частоты ω) облучают образец, то в единице объема последнего каждую секунду выделяется тепловая энергия [6]:

$$q_v = \omega [\epsilon_0 \epsilon'' (E^2)_{cp} + \mu_0 \mu'' (H^2)_{cp}]. \quad (1)$$

Здесь ϵ'' и μ'' - мнимые части относительных диэлектрической проницаемости среды и магнитной проницаемости среды, соответственно; ϵ_0 - электрическая постоянная; μ_0 - магнитная постоянная; E и H – напряженности электрической и магнитной компонент поля волны в облучаемой среде, а индекс «cp» означает усреднение по времени.

В воде всегда имеются воздушные пузырьки; на конкретный пузырек радиуса a действует т.н. термокапиллярная сила, вызывающая поступательное движение пузырька в поле температурного градиента [7]:

$$F_T = -2\pi a^2 \operatorname{grad} T d\sigma/dT. \quad (2)$$

здесь σ - коэффициент поверхностного натяжения на границе газа и жидкости; T - температура.

Перемещение пузырька в жидком образце осуществляется не только благодаря термокапиллярной силе: кроме нее, на него действуют и подъемная (архимедова) сила, и сила, вызванная наличием градиента напряженности электрического поля электромагнитной волны, распространяющейся в воде (т. н. электрическая «градиентная» сила), и сила лучевого давления, и силы, обусловливающие броуновское движение пузырька.

Двигаясь под действием указанных сил, пузырек испытывает деформации, в нем возбуждаются колебания. Колебания пузырька, безусловно, возбуждаются и акустическим полем, порожденным температурной волной, возникающей при ЭМ облучении. Резонансная частота пузырька (для случая, когда амплитуда колебаний мала по сравнению с радиусом пузырька a) определяется из соотношения [8]:

$$f_0 = (2\pi a)^{-1} \cdot [3\gamma\rho^{-1}(P_h + 2\sigma/a)]^{1/2}, \quad (3)$$

где P_h - гидростатическое давление в жидкости; γ - отношение удельных теплоемкостей c_p/c_v газа; ρ - плотность жидкости. Из этого выражения следует, что в воде воздушные пузырьки радиуса $a_1 = 10^{-6}$ м резонируют на частоте $f_1 \approx 4$

$\cdot 10^6$ Гц, пузырьки радиуса $a_2 = 10^{-7}$ м - на частоте $f_2 \approx 10^8$ Гц, а пузырьки радиуса $a_3 = 10^{-9}$ м резонируют на частоте $f_3 \approx 10^{11}$ Гц. Резонирующий пузырек периодически изменяет свой радиус, пульсирует. Пульсирующий пузырек в воде является акустическим излучателем первого порядка. Такой излучатель называют монополем; характеристики излучаемого им поля подробно рассмотрены в [9]. Поскольку в воде содержится огромное количество воздушных пузырьков разных радиусов (их статистический ансамбль описывается функцией распределения по размерам [8]), в жидкости реализуется широкий спектр акустических частот, обусловленный пульсациями пузырьков.

Рассмотрим реальную среду, представляющую собой жидкую матрицу, в которой растворен воздух с взвешенными в ней газовыми пузырьками. Учтем, что концентрация растворенного в жидкости газа пропорциональна давлению этого газа над его поверхностью (закон Генри). Следовательно, равновесная концентрация воздуха, растворенного в воде при атмосферном давлении равна

$$C_0 = k_r P_{\text{атм}} \quad . \quad (4)$$

Здесь k_r – коэффициент Генри. Соответственно, вблизи поверхности пузырька устанавливается концентрация воздуха

$$C_a = k_r P_g = k_r P_{\text{атм}} [1 + 2 \sigma / (P_{\text{атм}} a)] \quad . \quad (5)$$

Если ввести в рассмотрение C_∞ – концентрацию растворенного воздуха вдали от пузырька (т. е. на расстоянии $\Lambda \gg a$), то можно записать выражение для диффузационного потока газовых молекул (закон Фика) через пограничный (припузырьковый) слой жидкости толщиной d :

$$J = D (C_\infty - C_a) S_a d^{-1} \quad (6)$$

Здесь D – коэффициент диффузии газовых молекул; S_a – поверхность пузырька, $S_a = 4\pi a^2$. Направление потока газовых молекул (внутрь пузырька или из него – наружу) зависит от соотношения между концентрацией газа в жидкости вдали от пузырька (C_∞) и концентрацией у поверхности пузырька (C_a).

Возможны три варианта соотношения концентраций:

1. $C_\infty > C_a$. Жидкость перенасыщена газом и поток газовых молекул направлен в пузырек. При этом пузырек увеличивает свои размеры.

2. $C_\infty < C_0$, следовательно, выполняется и условие $C_\infty < C_a$. Жидкость недонасыщена газом. Поток газовых молекул направлен из пузырька. Пузырек уменьшается в размерах.

3. $C_\infty = C_a$. (Или $C_\infty = C_0 = C_a$ для “больших” пузырьков, таких, у которых $2\sigma / (P_{\text{атм}} \cdot a) \ll 1$). Этот случай соответствует насыщенной жидкости. Пузырек сохраняет свой радиус неизменным (стабильным), равным a_0 . В этом случае

$$C_a^{\text{stab}} = C_0 [1 + 2 \sigma / (P_{\text{атм}} a_0)] \quad . \quad (7)$$

Мы рассмотрели условия, при которых газ в пузырьке находится в равновесии с газом, растворенным в жидкости. Учтем факт наличия акустического поля в жидкости. Пузырек в акустическом поле пульсирует, т. е. попеременно сжимается и расширяется. При расширении пузырька концентрация газа в нем уменьшается и газ (согласно выражению (6)) диффундирует из жидкости в пузырек. При следующей фазе колебания пузырек сжимается и происходит диффузия газа из пузырька в жидкость. Количество

продиффундировавшего газа пропорционально площади поверхности пузырька ($S_a = 4\pi a^2$), которая в стадии расширения больше, чем в стадии сжатия. В силу этого полной компенсации диффузионных потоков (за интервал времени, равный периоду пульсации) не происходит; масса газа, заполнившая пузырек в процессе его расширения, превышает массу газа, ушедшего из пузырька при его сжатии, так что в целом за период количества газа в пузырьке возрастает. Этот поток принято называть выпрямленным (односторонним) диффузионным потоком, а само явление – выпрямленной (односторонней) диффузией [10]. В итоге, в акустическом поле размеры пузырьков растут, суммарный объем «пузырькового» воздуха в воде увеличивается.

Против увеличения суммарного объема «пузырькового» воздуха в сосуде с жидкостью действует тепловая конвекция. Она обеспечивает конвективное крупномасштабное перемещение больших масс жидкости, вынося на свободную поверхность выросшие пузырьки, которые здесь покидают жидкую среду. Поэтому эффект роста суммарного объема пузырьков можно наблюдать лишь при сравнительно низких интенсивностях облучающих ЭМ волн (ограничение порядка 10 мВт/см^2). При высоких интенсивностях, конвекция, активизирующаяся в жидком объеме, препятствует сохранению выросших пузырьков в сосуде с жидкостью.

Экспериментальные результаты

Использовались образцы дважды дистиллированной воды (объем $0,6 \text{ см}^3$), помещенные в пробирку из стекла сорта «пирекс». Облучение велось генератором типа Г 4 – 83 (длина волны $3,2 \text{ см}$; интенсивность 5 мВт/см^2).

Контроль концентрации свободного воздуха в воде (определение объемной доли свободного воздуха - V_F) осуществлялся с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) по методике, предполагающей измерение времен ядерной магнитной релаксации [11]. Суть ее состоит в использовании количественных зависимостей между размерами макроскопических газовых включений, содержащих парамагнитные молекулы, и временем поперечной магнитной релаксации. И облучение и измерения велись при комнатной температуре.

Таблица 1- Зависимость объемной доли свободного воздуха от продолжительности облучения

Продолжительность облучения, мин	0	30	60	150	210
Объемная доля своб. воздуха, 10^{-8}	5,2 ± 0,3	12,0 ± 0,4	15,9 ± 0,4	20,2 ± 0,4	21,0 ± 0,5

Как следует из таблицы, облучение воды приводит к росту объема «пузырькового» воздуха. Рост размеров пузырьков - рассеивающих центров в воде, подвергнутой облучению, повидимому, явился основной причиной, позволившей авторам работ [3,4] зафиксировать увеличение оптической плотности водных образцов.

После прекращения облучения измененная величина V_F медленно восстанавливается (за время, порядка продолжительности облучения) к

исходному значению, т. е. к тому, которым обладал образец до облучения ($5,2 \cdot 10^{-8}$). Процесс этот реализуется сравнительно медленно, поскольку идет по диффузионному механизму.

Выводы

1. Пульсирующие в водном образце воздушные пузырьки увеличивают свои размеры в температурном поле, созданном облучающими электромагнитными волнами. Это обстоятельство повышает величину светорассеяния (и оптическую плотность) водного образца.
2. С ростом продолжительности облучения объемная доля свободного “пузыркового” воздуха увеличивается.

Список литературы: 1. Богданов, Е. В. Основные положения эквикластерной модели воды [Текст] / Е. В. Богданов, Г. М. Мантрова // Естественные и технические науки. - 2002. - № 1. – С. 8-18. 2. Shimokawa, S. Effect of sunlight on liquid structure of water [Текст] / S. Shimokawa, T. Yokono, M. Yokono, T. Yokokawa, T. Araiso // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1.- 2007.- V. 45.- No 1.- P. 333-335. 3. Плаксин, И. Н. Влияние частоты электрического поля на оптические и структурные свойства воды [Текст] / И. Н. Плаксин, С. А. Брунс, В. А. Чантурия, Р. Ш. Шафеев // ДАН СССР. – 1966. Т.168, № 1. С. 152-153. 4. Киселев, В. Ф. О влиянии слабых магнитных полей и СВЧ – излучения на некоторые диэлектрические и магнитные свойства воды и водных растворов [Текст] / В. Ф. Киселев, А. М. Салецкий, А. П. Семихина // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1988. – № 3. – С. 330-334. 5. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей [Текст] / Я. И. Френкель. – Ленинград: Наука, 1976. – 592 с. 6. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред [Текст] / Л. Д. Ландау, Е. М. Лишин. – М.: Наука, 1982. – 620 с. 7. Кузнецов, В. М. О движении газовых пузырьков в жидкости под действием градиента температур [Текст] / В. М. Кузнецов, Б. А. Луговцов, Е. И. Шер // Журнал прикладной математики и теор. физики. – 1966. – № 1. – С. 124-126. 8. Гаврилов, Л. Р. Содержание свободного газа в жидкостях и методы его измерения [Текст] / Л. Р. Гаврилов // Физика и техника мощного ультразвука. Книга 3. Физические основы ультразвуковой технологии / Под ред. Л. Д. Розенберга. – М.: Наука, 1970. – С. 395-426. 9. Исакович, М. А. Общая акустика [Текст] / М. А. Исакович. – М.: Наука, 1973. – 495 с. 10. Hsieh, D.G. Theory of rectified diffusion of mass into gas bubbles [Текст] / D. G. Hsieh, M. S. Plesset // J. Acoust. Soc. Amer. – 1961. – Vol. 33, № 2. – P. 206 - 215. 11. Емец, Б. Г. Определение методом ядерного магнитного резонанса средних размеров и концентрации воздушных пузырьков, содержащихся в воде [Текст] / Б.Г. Емец // Письма в Журнал технической физики. – 1997. – Т. 23, № 13. – С. 42-45.

UDK 537. 868

Збільшення вмісту вільного повітря у воді, що опромінена електромагнітними хвиллями / Ємець Б. Г., Алмазова О. Б. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - №44(950) . С. 143 -148.

Одержано, що опромінення рідкої води низькоінтенсивними електромагнітними хвиллями сантиметрового діапазону забезпечує зростання вільного повітря, що міститься у воді. Це збільшення викликане перенесенням у бульбашки частини газу, що розчинений у воді. Іл.: 0. Бібліогр.:11. назв.

Ключові слова: електромагнітні хвилі, опромінення, повітряні бульбашки.

UDK 537. 868

Increase of content of free air in the water caused by the action of electromagnetic waves/

Emets B., Almazova E. // Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New decisions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - №44(950). P. 143 -148.

The volume growth of the free air contained in water caused by low-intense centimeter waves is obtained. This change is caused by rectified diffusion of the dissolved air mass into bubbles. Im.:0 : Bibliogr.: 11

Keywords: electromagnetic waves, irradiation, air bubbles.

Надійшла до редакції 06.08.2012

УДК 665.9

В. В. ЛЕБЕДЕВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ», Харьков;

А. И. КАРЕВ, студент, НТУ «ХПИ», Харьков;

С. А. ЧАВРОВ, студент, НТУ «ХПИ», Харьков

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Проведены реологические исследования экологически чистых древесно-полимерных материалов на основе отходов полипропилена и органических отходов. В качестве наиболее оптимальных материалов для переработки методами литья под давлением для получения листовых материалов выбраны древесно-полимерные материалы с использованием древесной муки и муки хвои. Из.: 3. Библиогр.: 6 назв.

Ключевые слова: отходы, полимеры, древесные, реология, оптимизация, переработка.

Введение

В настоящее время проблема утилизации промышленных отходов различных отраслей промышленности является наиболее важной с точки зрения безопасности и успешности будущих поколений [1-3]. Значительную долю во всем объеме отходов составляют полимерные материалы, которые применяются практически во всех сферах жизнедеятельности человека. Последнее время находят широкое распространение полимерные композиционные материалы на основе отходов термопластов (полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и др.) с применением органических отходов (опилки, отходы орехов и т.п.) [4-5]. Интересным является оптимизация их составов с целью получения материалов и изделий с высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Цель работы

Целью работы является исследование реологических характеристик древесно-полимерных материалов на основе отходов полипропилена (ВПП) и органических отходов и подбор оптимального их состава для переработки их методом литья под давлением в зависимости от состава, содержания наполнителей, его вида и дисперсности.

Методика экспериментов

На одношnekовом лабораторном экструдере был получен древесно-полимерный материал на основе ВПП и органических отходов (древесная мука, мука хвои, лиственная мука) с содержанием древесной составляющей от 10 до 50%. Реологические свойства материала определялись при скоростях сдвига,

© В.В. ЛЕБЕДЕВ, А. И. КАРЕВ, С. А. ЧАВРОВ, 2012

характерных для переработки методом литья под давлением. Изучение реологических характеристик образцов проводили на капиллярном вязкозиметре постоянного тока марки ИИРТ-АМ-1.

Обсуждения полученных данных

Течение двухфазных систем несколько отличается от течения чистых полимеров. Различают два типа двухфазного течения, исходя из степени фазового разделения. Один тип – двухфазный поток дисперсной системы, в котором один компонент существует как дисперсная фаза, диспергированная в другом компоненте, образующем непрерывную фазу. Другой тип – это послойное течение, в котором оба компонента образуют непрерывные фазы, имеющие непрерывную поверхность раздела. В нашем случае при наполнении не более 50% полимер течет по первому типу и подчиняется степенному закону течения.

После обработки данных, были получены кривые течения в области

переработки литьем под давлением ДПК с различным процентным содержанием древесной муки (рис.1). Как мы смогли убедиться из данных графиков, при наполнении до 50% материал является вязкотекучим, и в области ньютона течения напряжение сдвига растет пропорционально скорости сдвига. Эффект дилатансии, свойственный двухфазным высококонцентрированным системам не проявляется. Видно, что с увеличением концентрации наполнителя кривые течения образцов смещаются вниз, причем это особенно заметно при низких скоростях сдвига.

Для ДПК и исходного ВПП была получена зависимость эффективной вязкости от температуры и построены графики, позволяющие рассчитать энергию активации вязкого течения. Полученные данные представлены в таблице.

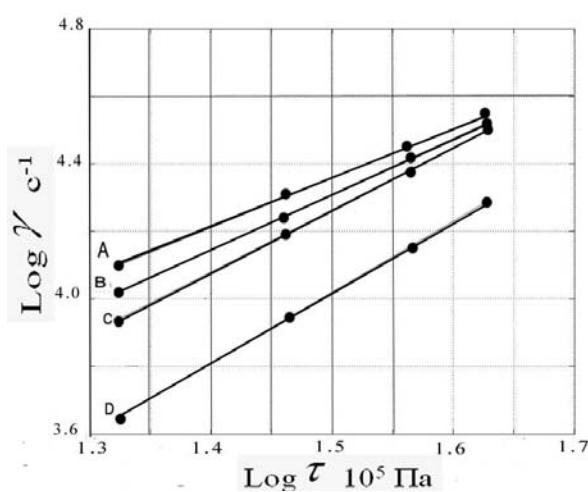


Рис. 1. Кривая течения ДПК с различным % содержанием древесной муки (масс. %): А - 0%, В - 10%, С - 30%, Д - 50%

Таблица - Энергия активации композиции

% наполнения древесной мукой	$\angle \alpha$	Энергия активации $tg\alpha$, ккал/моль
0	34,9	0,697
10	35,2	0,705
30	34,5	0,687
50	32	0,625

При фиксированном напряжении сдвига вязкость системы увеличивается с ростом концентрации наполнителя. При постоянной температуре течении материалов подчиняется степенному закону.

$$\tau_w = \tau_n + K\dot{\gamma}^n$$

Были сделаны выводы о независимости энергии активации вязкого течения композиции на основе ВПП от концентрации древесной муки. Вне зависимости от формы и размера частиц, введение наполнителя в полимерную матрицу приводит к возникновению в системе фазовой гетерогенности. С увеличением содержания наполнителя возрастает вероятность контакта частиц наполнителя друг с другом, а в отдельном случае – агломерация частиц наполнителя, что естественно сопровождается резким падением реологических характеристик системы.

Были проведены исследования зависимости эффективной вязкости от концентрации наполнителя для различных скоростей сдвига. Результаты этих исследований представлены на рис. 2. Приведенные данные о зависимости эффективной вязкости от концентрации наполнителя, свидетельствуют о том, что предельное напряжение увеличивается с возрастанием концентрации наполнителя. При наполнении 60% и более материал теряет способность течь и образует агломераты из древесных частиц. Скапливаясь в сопле литьевой машины, данные агломераты могут препятствовать стабильному течению.

Были проведены исследования реологических характеристик материала с древесной мукой, мукой хвои и листы. Результаты исследований представлены на рис. 3.

Очевидно, что с уменьшением размера фракции вязкость композита значительно падает. Это подтверждает тот факт, что динамическая вязкость систем при низких частотах деформации очень чувствительна к структурным изменениям физической сетки, образуемое частицами наполнителя. Кроме того, древесно-полимерный материал, наполненный мукой листьев, имел склонность к постоянному образованию агломератов, подтверждая приведенные выше литературные данные. Был сделан вывод о нецелесообразности применения такого материала для дальнейших опытов и переработки.

Вязкость ДПК на основе древесной муки был значительно ниже вязкости ДПК с мукой хвои. Возможно, это связано с тем, что при переработке

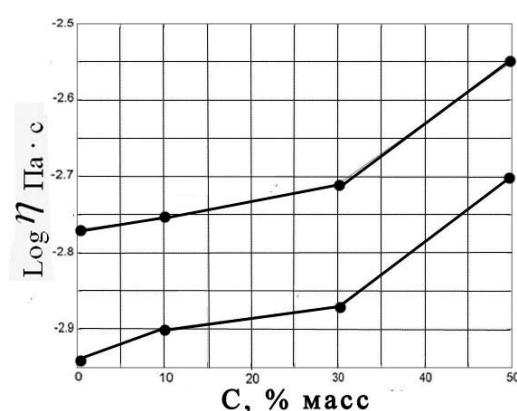


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от содержания наполнителя при различных градиентах скорости

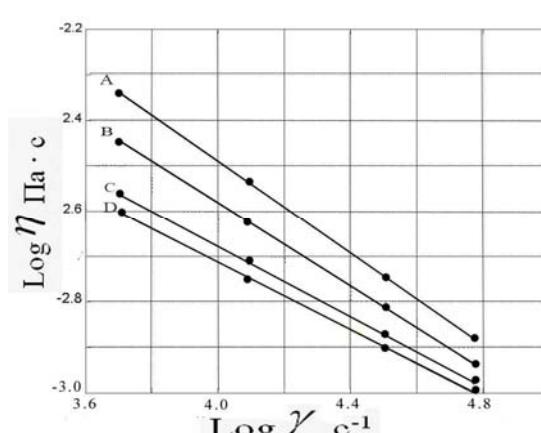


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости ДПК при различных видах органического наполнителя: А - древесная муха, В - муха хвои, С - муха листьев, D - полипропилен

материала, наполненного мукой хвои происходит выделение хвойной смолы – канифоли.

Кроме того, выделяющаяся из муки под высоким давлением смола приводит к коррозии контактирующих с материалом узлов. При переработке материала с наполнителем на основе древесной муки таких проблем для переработки замечено не было.

Для исследования зависимости реологических свойств от вязкостных показателей связующего были сделаны опыты с ПП Бален 01250, имеющего ПТР в 2 раза больший, чем использовавшийся в предыдущих опытах ВПП. Вязкостные свойства древесно-полимерной композиции практически мало зависят от вязкости ПП. Следует отметить, что в композиции на основе ПП с большим ПТР стало происходить расслоение композиции на полимерную и органическую составляющую на выходе из экструдера, а также образование агломератов.

5. Выводы

В ходе проведенных реологических исследований разрабатываемых экологически чистых древесно-полимерных материалов на основе отходов полипропилена и органических отходов были определены оптимальный содержание и тип наполнителя – древесная мука и мука хвои.

Список литературы: 1. Веселов, А. А. Использование древесных отходов фанерного и спичечного производства [Текст] / А. А. Веселов – М.: Лесная промышленность, 1987. - 320 С. 2. Михелев, Л. И. Новые экологически чистые материалы из отходов [Текст] / Л. И. Михелев // Экология и промышленность России. – 1996. - №7 - С. 44. 3. Коршун, О. А. Экологически чистые древесно-наполненные пластмассы [Текст] / О. А. Коршун, Н. М., Романов и др. // Строительные материалы. 1997. - №5.- С. 8-10.4. Видгорович, А. И. Древесные прессовочные массы для изготовления деталей машин (обзор) [Текст] / А. И. Видгорович // Пластические массы. – 1985. - №11.- С. 44-47. 5. Табачник, Л. Б. Композиционные полимерные материалы [Текст] / Л. Б. Табачник // Пластические массы. -1992.-№ 4. - С. 32. 6. Алёхин, Ю. А. Экономическая эффективность использования вторичных ресурсов в производстве строительных материалов [Текст] / Ю. А. Алёхин, А. Н. Люсов – М.: Стройиздат, 1988.- 334 С.

УДК 665.9

Реологічні дослідження екологічно чистих матеріалів на основі полімерних і органічних відходів/ Лебедєв В. В., Карєв А. І., Чавров С. О. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - №44(950) . С. 148 – 152.

Проведені реологічні дослідження екологічно чистих деревно-полімерних матеріалів на основі відходів поліпропілена і органічних відходів. Як самі оптимальні матеріали для переробки методами ліття під тиском для отримання листових матеріалів вибрані деревно-полімерні матеріали з використанням деревної муки і муки хвої. Іл.: 3. Бібліогр.:6. назв.

Ключові слова: відходи, полімери, деревні, реологія, оптимізація, переробка.

UDC 665.9

Rheological researches of pollution-free wood-polymeric materials on the basis of a waste of polypropylene and an organic waste / Lebedev V.V., Karev A., Chavrov S./ Bulletin of NTU "KhPI". Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2012. - № 44(950) P. 148-152.

Rheological researches of pollution-free wood-polymeric materials on the basis of a waste of polypropylene and an organic waste are carried out. In the capacity of the optimal materials for rehash

by methods of pressure casting for production of sheetings wood-polymeric materials with utilisation of a wood flour and a needles flour are chosen. Im.:3 : Bibliogr.: 6

Keywords: a waste, polymers, wood, rheology, optimisation, rehash.

Надійшла до редакції 10.08.2012

УДК 661.961.1

Н. Ф. ДОБРИЦКАЯ, аспир., НТУ «ХПИ», Харьков;

В. Б. ТРОШЕНЬКИН, канд. техн. наук, ИПМаш НАНУ, Харьков

ОБЗОР РАБОТ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ УГЛЯ

В работе сделан обзор методов производства водорода из воды для автономных потребителей, указаны преимущества и недостатки. Определены перспективные направления по производству водорода. Показано значительное преимущество сплавов, получаемых из неорганической части угля. Ил.0, Библиогр.: 14 назв.

Ключевые слова: производство водорода из воды, сплавы из неорганической части угля.

Вступление

Перспективным источником получения водорода является вода. Для наполнения радиозондовых и шаропилотных оболочек в гидрометеорологической сети используют водород, который или добывается непосредственно на станциях наблюдений с помощью ферросилиция и едкого натра с загрузкой их в газогенераторах высокого давления АВГ-45, или доставляется в сжатом виде в баллонах с заводов.

Процесс отличается большим расходом этих реагентов, что приводит к значительным материальным затратам. Сократить их расход позволяет более современная усовершенствованная технология с использованием железоалюминиевых сплавов, полученных из углеотходов и низкокалорийных углей.

Значительное количество микропримесей в сплавах влияет на скорость выделения водорода из воды. Поэтому появилась необходимость в изучении закономерностей гидрогазодинамики и тепломассообмена при получении водорода и разработке на их основе методов расчета водородных генераторов.

Цель работы. Составить обзор существующих методов производства водорода для автономных потребителей и выявить их преимущества и недостатки. Определить перспективные направления по производству водорода.

Анализ последних исследований и литературы

В позапрошлом веке водород для наполнения радиозондовых и шаропилотных установок в полевых условиях получали путем растворения железных опилок в серной кислоте [1].

В середине прошлого века большое распространение получили установки переносного и подвижного типа, работающие по щелочно-кремниевому, щелочно-алюминиевому способу или при взаимодействии гидрида кальция с водой. В первых двух способах используют химическое взаимодействие кремния или алюминия с раствором щелочи (NaOH). Для реакций используют не чистый

© Н.Ф. ДОБРИЦКАЯ, В.Б. ТРОШЕНЬКИН, 2012

кремний, а сплав его с железом - ферросилиций (75 - 90 % Si). Такой высокопроцентный ферросилиций, применяемый в воздухоплавании для получения водорода, называется силиколем. Данные методы продолжают использовать для воздухоплавательных установок [2 - 3]. Недостатком установок, использующих эти методы, являются относительно большие габаритные размеры и металлоемкость.

В настоящее время основным для производства водорода на аэробиологических станциях является силиколевый способ, который реализуется в баллонных газогенераторах периодического действия емкостью 45 литров (АВГ-45) [4]. Количество водорода, производимого за одну загрузку составляет 1,5 м³.

Простота обслуживания - главное достоинство установок, использующих данный метод.

К настоящему моменту исследована термодинамика, кинетика и тепломассообмен при взаимодействии со щелочными растворами алюминиевых сплавов, в том числе реакции с водой алюминия, активированного индием, галлием и оловом [5]. Однако значительная дороговизна реагентов снижают конкурентоспособность рассматриваемого процесса.

Авторами [6] разработаны высокореакционные сплавы на основе алюминия трех типов: низкотемпературные (223 - 273 К), среднетемпературные (273 - 573 К) и высокотемпературные (573 - 2273 К), которые выполняют функции энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ).

Низкотемпературные сплавы могут быть использованы в геологоразведке при поиске и добычи залежей нефти и природного газа. Для новой техники представляют интерес низкотемпературные сплавы активированного алюминия, взаимодействующие со льдом при низких температурах.

При получении низкотемпературных сплавов и композиций на их основе, используют вторичный алюминий марок АВ92, АВ91, АВ88. Как металлы-активаторы - галлий, индий, олово, свинец любой степени чистоты. Вводят эти элементы в алюминий в эвтектическом соотношении, масс. %: Ga : In : Sn : Pb = 1 : 0,404 : 0,210 : 0,150; Ga : In : Sn : Zn = 1 : 0,410 : 0,213 : 0,016; Al : Ga : In : Sn : Cd : Tl = 70 - 95 : 0,5 - 3 : 0,5 - 3 : 0,5 - 3 : 0,5 - 3, а хлорида натрия 33 - 90 % по отношению к весу сплава. Алюминиевые сплавы обеспечивают выделение водорода при взаимодействии со льдом при 253 - 273 К. Скорость выделения водорода при 263 К составляет 4,4 - 4,5 л/кг композиции.

Среднетемпературные ЭАВ широко применяют в различных областях науки, техники и промышленности. Скорость взаимодействия данных сплавов с водой увеличивается с увеличением числа компонентов в сплаве-активаторе. Максимальную скорость выделения водорода из воды 20000 л/(м² · мин) и 30 000 л/(м² · мин) имеет алюминий, активированный четырехкомпонентными сплавами Ga-In-Sn-Pb эвтектического состава, масс. %: Ga - 1,701, In - 0,687, Sn - 0,357, Pb - 0,255 и Ga - In - Sn - Zn: Ga - 3,050, In - 1,250, Sn - 0,650, Zn - 0,050.

Еще более высокие скорости выделения водорода и теплоты наблюдают при растворении алюминия, активированного добавками Ga, Sn, In масс. долей по 3,0 % каждого и 17,0 - 24,5 % Li. Скорость выделения водорода при взаимодействии воды со сплавом: Al(70)-Li(21)-Ga(3)Sn(3)-In(3) при 200 °C

составляет $32000 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$. С увеличением содержания Li в сплаве до 24,5 %, а также добавок металлов-активаторов до 5 % каждого (Al(60,5)–Li(24,5)–Ga(5)–Sn(5)–In(5)) скорость выделения водорода достигает $36500 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$.

К сплавам, взаимодействующим с водой при высокой температуре, относится активированный алюминий марок АМГТ и АГОИМ. Сплав алюминия марки АГОИМ следующий, масс. %: Ga, Sn, In по 1 % каждого, Mg - 2 % и Al - 95 %. Сплав марки АМГТ как металл-активатор содержит массовые доли добавок 1,5 % сплава Гутри, 1,5 % мишметалла марки МЦ-40 и 97 % - Al. Сплав Гутри содержит, масс. %: Pb - 25,3, Cd - 9,1, Bi - 37,4, Sn - 11,7, In - 16,5. Мишметалл марки МЦ-40 представляет собой сплав, масс. %: Ce - 40, La - 35, Nd и других редкоземельных элементов (РЗМ) - 20, Y - 5. Металлы-активаторы, вводимые в алюминий на основе РЗМ, обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью к воде и также реагируют с выделением водорода. Так, активированный алюминий марки АМГТ взаимодействует с водой с выделением водорода со скоростью $1 \cdot 10^6 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ при 1397°C за 0,0263 с. Скорость взаимодействия алюминия с водой зависит от размера его частиц. При среднем диаметре частиц 6 мкм с 1 м² поверхности частиц в секунду выделяется 21000 л водорода. Для частиц диаметром 2 мкм скорость выделения водорода достигает 35000 л/(м² · с).

Данные сплавы относятся к дорогостоящим, поэтому их можно использовать лишь как эталон для сравнения. Снизить стоимость ЭАВ возможно при их производстве из неорганической части угля.

Выполнено исследование по определению химической активности кристаллических сплавов ферросиликоалюминия (ФСА), получаемых из неорганической части низкокалорийных углей, и сплавов ФСА аморфно-кристаллической структуры [7, 8].

Установлено, что сплавы, полученные из угля (ФСА 11 и ФСА 16), активнее синтетических (ФСА 17, ФСА 18, ФСА 25), изготовленных сплавлением чистых компонентов. Наилучшими характеристиками обладает ФСА 11: максимальная скорость газовыделения $7,96 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$, полнота реакции $\alpha = 0,92$ при дисперсном составе $(0,5 - 1,5) \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и 30 %-ной концентрации NaOH. В тех же условиях синтетический сплав ФСА 18 имеет скорость реагирования $3,95 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$, $\alpha = 0,812$.

При 20 %-ной концентрации щелочи ФСА 11 имеет скорость $4,59 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$, $\alpha = 0,98$. Синтетический ФСА 25 - $2,47 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$, $\alpha = 0,75$.

Химическая активность сплавов ФСА, подвергнутых аморфизации (сверхбыстрая закалка расплава - СБЗР) значительно возрастает. После СБЗР скорость вытеснения водорода из воды сплавом ФСА 11 повышается до значения $11,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$. Аморфизация является наиболее простым и дешевым способом активации сплавов [8].

В равных условиях скорость газовыделения сплавов полученных из углей в 1,8 - 2 раза, а для сплавов, подвергнутых аморфизации в 3 раза выше, чем у синтетических. При этом полнота реакции последних ниже на 15 – 30 %. Повышенная активность ФСА из угля отчасти объясняется значительной неоднородностью поверхности и рыхлой структурой частиц. Другой причиной

является наличие естественных примесей, которые в растворе щёлочи создают микрогальванопары способствующие интенсивному размыванию оксидного слоя. При изготовлении синтетических сплавов оксиды, находящиеся на поверхности частиц, попадают в основной объём и, по-видимому, препятствуют реакции.

Рассматриваемые сплавы имеют скорость газовыделения на 3 порядка ниже, чем активированный алюминий, который использован как эталонный образец. В то же время удельное значение энергии Гиббса ниже лишь в 1,2 раза. Последнее обстоятельство свидетельствует о значительном влиянии на скорость процесса оксидного слоя.

В работах [9 - 12] исследованы сплавы, масс. %: ФС 90 (Si - 92, Fe - 4, Al - 3, Ca - 1); ФС 90Ба4 (Si - 88.6, Fe - 5.9, Ba - 4.0, Ca - 1.5); ФС 75Ба1 (Si - 78.4, Fe - 19.3, Al - 1.3, Ba - 1.0); ФСА 4 (Fe - 5.8, Si - 90.4, Al - 3.8); ФСА 15 (Fe - 7, Si - 78, Al - 15); ФСА 30 (Fe - 10.3, Si - 59.9, Al - 29.8); ФСА 32 (Fe - 5.5, Si - 62.3, Al - 32.2); МПФ (Mg - 99.5, Fe - 0.35, Si - 0.15 (ГОСТ 6001-79)); А85Л10 (Al - 85%, Li - 10%, Fe - 5%); А98КаМг (Al - 98.4, Ca - 0.8, Mg - 0.8) и АВ - 86 (алюминий вторичный) (Si - 5.0, Al - 84, Cu - 4.0, Sn - 0.2, Mg - 3.0, Zn - 3.5, Pb - 0.3).

Установлено, что скорость выделения водорода из воды сплавами с добавками щелочноземельных металлов (ФС 90, ФС 90Ба4 и ФС 75Ба1) в 1,5 - 2 раза и полнота реакции на 12 - 15 % выше, чем для ФСА (ФСА 15, ФСА 30, ФСА 30Мн1, ФСА 32). Снижение концентрации едкого натрия от 13,3 до 10 % для ФС 90Ба4 и ФС 75Ба1 позволяет увеличить объем выделяемого водорода на 15 %, по сравнению с ФС и ФСА. Установлено, что скорость выделения водорода увеличивается в 1,5 раза по мере измельчения зерен сплавов от $1,5 \cdot 10^{-3}$ м до $0,5 \cdot 10^{-3}$ м.

Таким образом, применение сплавов с добавками бария в стандартном аппарате АВГ-45 дает возможность примерно на 10 - 15 % сократить расход едкого натра и уменьшить выбросы вредных веществ в окружающую среду. При этом продукты реакции свободно удаляются из газогенератора. Определено оптимальное процентное содержание добавок для ФСА масс. %: Al - 2 - 10 %, Fe - 3 - 5 %, Ca - 1 - 10 %, Ba - 1 - 4 %.

Кроме этих элементов в состав минеральной части углей входит большое количество микропримесей, таких как магний, марганец, ванадий, титан и др., влияние которых на скорость выделения водорода предстоит изучить [13].

Для получения водорода разработан ряд опытных транспортных и стационарных автономных реакторов периодического, полупериодического и непрерывного действия. Методы расчета реакторов, базируются на законах термодинамики и данных по сопротивлению каналов течению многофазных потоков [5, 14].

Заключение

Показано, что при производстве водорода из воды алюминиевые сплавы могут использоваться в случае небольших объемов генерируемого газа. При значительных объемах производимого в автономных условиях водорода экономически оправдано применение сплавов, получаемых из неорганической части угля.

Установлено, что аморфизация сплавов позволяет значительно увеличить скорость выделения водорода из воды.

При наличии в сплавах, получаемых из угля, бария, стронция и кальция интенсивность их взаимодействия с водой повышается, что позволяет сократить расход щелочи.

В дальнейшем необходимо исследовать активность сплавов, получаемых из угля, в составе которых имеются магний, марганец, титан и другие элементы.

Список литературы: 1. Тейлор Г. Производство водорода. – Л.: Науч. хим. техн. изд.-во. Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. – 180 с. 2. Родякин В. В. Кальций, его соединения и сплавы. - М.: Металлургия, 1967. – 188 с. 3. Когутов И. Л. Газовое дело в дирижаблестроении. - М.: Редакцион.-издат. отд. Аэрофлота, 1938. – 328 с. 4. Инструкция по безопасной эксплуатации баллонных газогенераторов АВГ-45 и баллонов с водородом. – М.: Гидрометеоиздат, 1978. – 32 с. 5. Троицкий Б. А.. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы. К.: Наук. думка, 1985. – 174 с. 6. Козин Л. Ф. Водородная энергетика и экология / Л. Ф. Козин, С. В. Волков. - К.: Наук. думка, 2002. - 334 с. 7. Троицкий Б. Б. Совершенствование процесса и реактора по производству водорода из воды при помощи сплавов, получаемых из неорганической части углей: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.05.13 / Троицкий Владислав Борисович. – Х., 1999. – 17 с. 8. Троицкий Б. А., Троицкий Б. Б. Тепломассообмен при выделении водорода в реакциях аморфно-кристаллических сплавов с водой // Инж.-физ. ж-л, 1996. – 69. – № 6. – С. 1006–1008. 9. Зипунников Н. Н. Закономерности тепло-массообменных процессов и усовершенствование газогенератора производства водорода из воды с использованием сплавов: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.17.08 / Зипунников Николай Николаевич. – Х., 2010. – 21 с 10. Зипунников Н. Н. Термодинамика и кинетика вытеснения водовода из воды многокомпонентными сплавами / Н. Н. Зипунников, Б. А. Троицкий // Інтегровані технології та енергозбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. - Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – № 4. – С. 35-42. 11. Троицкий Б. А. Исследование процесса автономного производства водорода из воды с использованием сплавов на основе магния и алюминия / Б. А. Троицкий, Н. Н. Зипунников, В. Б. Троицкий // Вестник НТУ «ХПІ». - 2011. - №34. - 156 с. 12. Троицкий Б. Б.. Совершенствование процесса производства водорода из воды с использованием сплавов / В. Б. Троицкий, Н. Н. Зипунников, Б. А. Троицкий // Вестник НТУ «ХПІ», – 2012. – № 10. – С. 47–54. 13. Справочник по содержанию малых элементов в товарной продукции угледобывающих и углеобогатительных предприятий Донецкого бассейна.– Днепропетровск: Укр. Гос. Ин-т минеральных ресурсов ДО, – 1994. – 187 с. 14. Троицкий Б. Б. Особенности расчета водородных генераторов // Инж.-физ. ж-л, 2010.– 83. – № 1. – С. 149–153.

УДК 661.961.1

Огляд робіт по виробництву водню з води за допомогою сплавів, які отримані з неорганічної частини вугілля / Добрицька Н. Ф., Троицькін В. Б. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ» – 2012. – № 44(950). - С. 152-157.

У роботі зроблений огляд методів виробництва водню з води для автономних споживачів, зазначені їх переваги та недоліки. Визначено перспективні напрямки по виробництву водню. Показано значну перевагу сплавів, одержуваних з неорганічної частини вугілля. Іл.: 0, Бібліogr.: 14 назв.

Ключові слова: виробництво водню з води, сплави з неорганічної частини вугілля.

UDK 661.961.1

Review work on the production of hydrogen from water using alloys made from inorganic part of coal/Dobrickaya N. F., Troshenkin V. B. // Bulletin of NTU «KhPI». Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU «KhPI». – 2012.-№ 44(950). P. 152-157.

This paper provides an overview of methods for producing of hydrogen from water for autonomous consumers, their advantages and disadvantages. Identified promising areas for the production of hydrogen. Are shown significant advantage of alloys produced from inorganic part of coal. Im.: 0, Bibliogr.: 14.

Keywords: production of hydrogen from water, the alloys of inorganic part of coal.

Надійшла до редакції 22.08.2012

УДК 658.567:66.040

Н. Г. ЩЕРБАНЬ, д-р мед. наук, проф., Харьковский национальный медицинский университет,. Харьков

БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ПАТОЛОГИИ

В результате экспериментальных исследований на теплокровных при воздействии вредных для здоровья человека химических загрязнителей источников водоснабжения населения установлены биохимические механизмы возникающей экологической патологии. Даны рекомендации по раннему выявлению в организме структурно-функциональных нарушений. Из.: 0. Библиогр.: 5 назв.

Ключевые слова: экологическая патология, химические вещества, здоровье населения

Введение

Экологическая патология – официально признана в Украине как результат антропогенного изменения окружающей среды и действия на организм человека комплекса вредных факторов. Предложены различные классификации, например: бытовая, профессиональная, урбанизационная, геохимическая, радиационная, трансгранична, парапрофессиональная и др.

Гигиенисты и экологи считают, что на современном этапе недостаточно учитываются факторы риска при оценке вероятностей возникновения патологии среди населения.

Общепризнано мнение о необходимости совершенствования медико-экологического мониторинга.

Имеется необходимость совершенствования методических подходов к прогнозированию эколого-санитарной ситуации на основании построения современных моделей, использования наиболее чувствительных объектов исследований, совершенствования информационной базы, изучения факторов малой интенсивности, изучения мутагенного, онкогенного, аллергенного и общетоксического эффектов, как установленной последовательности проявления этих эффектов у населения в связи с возрастанием вредных факторов[1-2].

Рекомендовано использование гигиенических нормативов (в частности, ПДК) как ориентировочный показатель (величина) для контроля за состоянием окружающей среды, а также учет эквивалентных показателей рисков для оценки и прогноза влияния различных факторов на здоровье населения.

Донозологическая диагностика патологии среди населения рассматривается как важный этап для установления причинных связей между значимыми эколого-

гиеническими факторами и показателями здоровья, результаты которой должны как можно раньше использоваться для реализации в профилактических мероприятиях.

Следует отметить, что эта проблема продолжает оставаться дискуссионной в плане трактовки глубоких механизмов, однако ученые единодушны в следующем: воздействие вредного вещества на организм определяется в первую очередь его природой; при изучении необходимо учитывать роль данного фактора, образующиеся в организме метаболиты, социальную среду и возрастные особенности организма.

© Н. Г. ЩЕРБАНЬ, 2012

Следует отметить важную тенденцию в развитии современных гигиенических исследований, которая предусматривает внедрение системного подхода как методологии познания сложных объектов, пришедшей на смену аналитическим исследованиям, что позволяет анализировать сложные мультифакторные системы и множество факторов внешней среды, влияющих на организм человека.

Установлено, что донозологические состояния возникают в результате напряжения механизмов регуляции функций в тех случаях, когда организм должен затратить больше усилий, чем обычно, чтобы обеспечить уравновешивание со средой.

Если воздействие вредных факторов на организм продолжается достаточно длительное время или велико по интенсивности, то постоянное или продолжительное и чрезмерное напряжение регуляторных систем может привести к истощению резервных возможностей и развитию состояния перенапряжения, а затем и к срыву адаптации.

В современных условиях воздействия множественных факторов малой интенсивности назрела острая необходимость в разработке методов выявления предпатологических состояний организма, поскольку это позволит, во-первых, своевременно выявлять контингенты людей, подвергающихся потенциальной опасности, с целью своевременного проведения необходимых профилактических мероприятий, а во-вторых, определять степень опасности появления тех или иных заболеваний и прогнозировать для организма определенные изменения предпатологического характера[3].

Предпатологическое (преморбидное) состояние - явление сложное. В литературе по этому вопросу нет единого мнения по поводу его оценки. Нельзя согласиться с тем, что преморбидный период рассматривается как аналог продромального, так как последний является обязательным элементом уже начавшегося болезненного процесса и поэтому преморбидным состоянием данного заболевания он, естественно, считаться не может.

Поскольку всякая болезнь, в том числе и наследственная, связана с воздействием на организм какого-либо внешнесредового чрезвычайного раздражителя, то особенность индивидуальной реактивности организма, а значит, и его чувствительность к данному раздражителю имеет большое значение в возникновении или, наоборот, не возникновении соответствующего болезненного процесса. Следовательно, функциональной основой преморбидного периода является измененная реактивность организма.

Анализ литературных данных свидетельствует, что основным гигиеническим направлением и ведущей проблемой является дальнейшее развитие исследований в области прогнозирования состояний на грани нормы и патологии. Недостаточно нашли отражение в гигиенических исследованиях такие проблемные вопросы как:

1) изучение состояний при переходе от функционального оптимума к неполной или недостаточной адаптации организма к факторам среды;

2) изучение собственно донозологических состояний, условий развития гомеостатических нарушений, возникающих в результате перенапряжения и истощения регуляторных механизмов;

3) изучение нозологических форм патологии в плане адаптации организма к социальным и трудовым нагрузкам (экологический диагноз). Каждая из этих областей имеет актуальное значение для определенных разделов медицины и

физиологии. В каждом таком разделе существуют свои специфические требования к задаче прогнозирования состояний. Несомненно, что эти направления важны и лишь частично удовлетворяют современным требованиям и нуждаются в дальнейшем совершенствовании и развитии эколого-гигиенических исследований в области охраны окружающей среды и здоровья населения.

В современных условиях воздействия множественных факторов малой интенсивности назрела острая необходимость в разработке методов выявления предпатологических состояний организма, поскольку это позволит, во-первых, своевременно выявлять контингенты людей, подвергающихся потенциальной опасности, с целью своевременного проведения необходимых профилактических мероприятий, а во-вторых, определять степень опасности появления тех или иных заболеваний и прогнозировать для организма определенные изменения предпатологического характера.

Изменения в отдельных органах и системах в этой фазе уже могут быть выражены сильнее, чем в других фазах, но еще не носят патологического характера, могут быть скрытыми или эпизодическими. В этой фазе при использовании соответствующих методов исследования уже можно определить, какие именно органы и системы будут в дальнейшем основной ареной патологического процесса. В фазе специфических изменений достаточно четко намечается характер вероятного в будущем заболевания, хорошо определяются анатомо-морфологические структуры - «мишень» патологического процесса.

Можно условно выделить две фазы предболезни: с преобладанием неспецифических изменений и с преобладанием специфических изменений. Неспецифическую фазу можно отнести к таким поломкам адаптационного механизма, которые ведут к нарушениям гомеостаза на уровне обмена информацией, энергией и веществом в целостном организме и еще не могут быть отнесены к определенным органам или системам.

Прежде всего, следует иметь в виду, что при развитии любого заболевания происходит активация механизмов саногенеза, направленных на защиту организма от болезни, на компенсацию возникших нарушений. В начале заболевания защитно-компенсаторные процессы могут протекать на клеточном и субклеточном уровнях и в последствии привести к ликвидации патологического состояния. Если функциональные резервы организма достаточны, его «запас прочности» велик, заболевание может не возникнуть даже при наличии полного комплекса этиологических факторов болезни. Поэтому понимание предболезни как состояния активной борьбы организма с повреждающими факторами очень важно для сближения точек зрения клинициста и физиолога.

Предболезнь можно определить как реализованную организмом вероятность заболевания, которая обусловливается факторами риска. Предболезнь означает переход определенных этиологических факторов в патогенетические факторы. Предболезнь следует рассматривать не как точку в «пространстве» состояний организма, а как некоторую область состояний, поскольку можно выделить несколько фаз предболезни, динамически связанных друг с другом, а также с состояниями болезни и здоровья.

Во всех случаях необходимо, чтобы глубина ретроградного и настоящего исследования по времени сочеталась возможными временными интервалами латентного периода развития тех или иных биологических изменений в организме.

Развитие гигиенической науки на современном уровне требует перенацеливания работы с установления и фиксации факта возникновения заболевания на контроль, за динамикой здоровья и функциональным состоянием организма в процессе жизнедеятельности и проведения своевременных профилактических мер по их сохранению и восстановлению.

Характер воздействия экзогенных факторов на организм достаточно изучен[4]. Установлена ведущая роль образующихся в процессе биотрансформации исходных экзогенных веществ - реактивных метаболитов. Известно, что метаболические превращения сравнительно инертных экзогенных химических веществ в организме сопровождается образованием электрофильных метаболитов. Процесс накопления реактивных метаболитов в организме, который авторами назван, как "первый порочный круг", сопровождается на фоне ослабления функций гипоталамуса, нарушением ферментной и нейромедиаторных систем.

Стадию накопления реактивных метаболитов в организме под воздействием ксенобиотиков авторы считают предпатологией, поскольку следующие процессы (нарушение энергетики клетки, ковалентное связывание с электрофильными центрами макромолекул, мембраноповреждающие эффекты, нарушение синтеза азотистых оснований) носят выраженный патологический характер и сопровождаются глубокими изменениями в активности ферментной системы (второй круг) и нарушением обмена веществ (третий круг). При этом, главную роль в защите организма, по мнению авторов, играет иммунная система, которая под влиянием возрастных изменений, а также неблагоприятных социальных и физических факторов значительно утрачивает свою защитную функцию, что усиливает цикличность замкнутых кругов и приводит к развитию выраженного патологического процесса

В связи с вышеизложенным, очевидна необходимость разработки и утверждения единого методического подхода к диагностике и учету случаев массовых заболеваний, связанных с факторами окружающей среды, который до настоящего времени не осуществлялся

Одним из ранних эффектов при действии на организм химических загрязнителей является ферментная дезорганизация и лабилизация клеточных мембран (микросом, митохондрий, лизосом, эндоплазматической сети и др.). Показано, что воздействие различных соединений на организм определяется в первую очередь природой данного вещества. Физические и биологические факторы непосредственно воздействуют на клетки и внутриклеточные структуры, а большинство химических соединений метаболизируется и выводится из организма, минуя клеточный матрикс.

В связи с этим, большое значение приобретает выбор биохимических методов исследований, позволяющих определять возможность реализации неблагоприятного эффекта с учетом состояния систем детоксикации (метаболизма) химических веществ. Нашиими исследованиями [4-5] установлено, что одной из основных систем детоксикации является микросомальная оксигеназная система, которая осуществляет превращение более токсичных гидрофобных соединений в гидрофильные с последующим выводом образовавшихся метаболитов из организма. При этом, не исключается возможность образования более токсичных продуктов окисления, особенно в условиях предварительной индукции всей системы в

результате таких факторов, как курение, алкоголь, лекарства и т.п. Кроме того, было установлено, что предварительная индукция системы метаболизма может привести к модификации специфического эффекта, обуславливающего образование канцерогенных и мутагенных метаболитов.

Выводы

Полученные результаты санитарно-токсикологических экспериментов на теплокровных, проведенные в Харьковском национальном медицинском университете, позволили обосновать модели экологической патологии в связи с вредным воздействием химических веществ-загрязнителей источников водоснабжения, а также научно обосновать биохимические корреляты для донозологической диагностики у населения экологической патологии[5].

Список литературы: 1. Цыганенко А. Я., Щербань Н. Г., Бондаренко Л. А., Пивень В. И., Жуков В. И. Методические основы регламентации сложных смесей: триэтаноламиновых солей алкилфосфатов и алкилполифосфатов в воде водоемов. – Белгород, 2001. – 178 с. 2. Проданчук Н. Г., Мудрый И. В. Эколого-гигиенические проблемы охраны окружающей среды и здоровья человека на современном этапе // Довкілля та здоров'я. - 2000. - № 4. - С. 2-5. 3. Щербань Н. Г. Методические аспекты использования методологии оценки риска здоровью населения при воздействии факторов окружающей среды в Украине и России / Н. Г. Щербань, В. В. Мясоедов, Е. А. Шевченко. // Вісник Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна.-2010.- №898 серія: Медицина, вип.. 19.-С.97-103. 4. Щербань Н. Г. Биохимические механизмы структурно-функциональных нарушений в организме экспериментальных животных под влиянием токсических химических веществ/Щербань Н. Г., Мясоедов В. В., Шевченко Е. А./// Ж. Экология и промышленность.-№4.-2010.-С.12-15. 5. Щербань Н. Г. Биохимические аспекты экологической патологии, связанной с химическим загрязнением поверхностных источников водоснабжения/Н. Г. Щербань, Жуков В. И., Мясоедов В. В.; под общ. ред. Н. Г. Щербаня: Харьков,2011.-175с.

УДК 658.567:66.040

Біохімічні механізми екологічної патології /Щербань М.Г. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - №44(950). . C157-161.

В результаті експериментальних досліджень на теплокровних при впливі шкідливих для здоров'я людини хімічних забруднювачів джерел водопостачання населення встановлені біохімічні механізми виникаючої екологічної патології. Дано рекомендації щодо раннього виявлення в організмі структурно-функціональних порушень. Іл.: 0. Бібліogr.:5. назв.

Ключові слова: екологічна патологія, хімічні речовини, здоров'я населення

UDC 658.567:66.040

The biochemical mechanism environmental pathology/ Scherban N. //Bulletin of NTU “KhPI”. Subject issue: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2012. - № 44(950). P.157-161.

Experimental studies on warm-blooded animals when exposed to any harmful chemical contaminants in public water supply sources are installed biochemical mechanisms of emerging environmental pathology. The recommendations for the early detection of the body of structural and functional abnormalities. Im.:0 : Bibliogr.: 5.

Keywords: environmental pathology, chemicals, health

Надійшла до редакції 20.09.2012

ЗМІСТ

Ляшенко О. А., Науменко Н.Ю., Новикова Л. В.	3
Аналіз основних аспектів задачі оптимізації стержневих конструкцій с учëтом общей и локальной коррозии. Часть 2. Влияние напряжений на скорость коррозии	
Мамедов Б.Щ.	11
Глава 7. Основы единой теории движителей на непрерывных потоках. вывод формул тяги, полетного (тягового) КПД, теоремы о подъемной силе продуваемого профиля крыла птицы, как движителя	
Дудников А.А., Беловод А.И., Келемеш А.А.	20
Классификация изнашивания деталей сельскохозяйственных машин	
Зігунов О.М., Кишенько В.Д.	25
Технологічний моніторинг при сценарному керуванні виробничими процесами	
Линник І. Е.	36
Модель еволюції системи «ВТМС» у розімкнутому стані	
Абрамова Л.С., Птица Г.Г.	41
Метод классификации частных коэффициентов аварийности для автомобильных дорог различных технических категорий	
Любий Є.В., Свічинський С.В.	55
Основи теорії транспортних процесів і систем: моделювання маршрутних систем пасажирського транспорту міст	
Волков С.Л., Скопа О.О.	61
Алгоритм тактової синхронізації цифрового радіомодема на основі ШПФ	
Москалюк І. В.	67
Причини пожеж в побуті та їх наслідки	
Хижняк О.С., Краснопольський Ю.М.	72
Біотехнологічні аспекти створення препаратів на основі пробіотиків	
Уберман В.И., Васьковец Л.А.	79
Эколо-экономическая оценка сверхнормативных сбросов загрязняющих веществ	

Штамбург В.Г., Шишкін О.В., Ізягінков А.В., Зубатюк Р.І., Клоц Е.А., Штамбург В.В.	87
Влияние природы алcoxигруппы при атоме азота на протекание алкоголиза N-хлор-N-алcoxимочевин и N-ацилокси-N-алcoxимочевин	
Штамбург В.Г., Штамбург В.В., Герасименко М.В., Мазепа А.В., Шишкін О.В., Зубатюк Р.І., Кравченко С.В.	96
Удобный способ синтеза N,N-диалcoxикарбаматов и N,N- диалcoxимочевин	
Юрченко А.А., Бутенко А.Н.	113
Кинетика процесса кислотного выщелачивания соединений никеля (II) из вторичного сырья	
Дудка С.В., Тошинский В. И.	119
Математическое моделирование безретурного процесса гранулообразования удобрений марки «Суперагро N:P 10:40»	
Букатенко Н. А.	123
Влияние pH среды на процесс очистки моющих растворов методом пенной флотации	
Гомеля М. Д., Шаблій Т. О.	127
Розробка методів отримання катіонних флокулянтів для очищення концентрованих стічних вод	
Червоный И. Ф., Реков Ю. В., Червоный В. Ф., Егоров С.Г.	137
О надежности процесса получения поликристаллического кремния с применением кремниевых затравок	
Емец Б. Г., Алмазова Е. Б.	143
Рост объема свободного воздуха в воде, облученной электромагнитными волнами	
Лебедев В.В., Карев А. И., Чавров С. А.	148
Реологические исследования экологически чистых материалов на основе полимерных и органических отходов	
Добрицкая Н.Ф., Трошенькин В.Б.	152
Обзор работ по производству водорода из воды с помощью сплавов, полученных из неорганической части угля	
Щербань Н. Г.	157
Биохимические механизмы экологической патологии	

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

**ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ХПІ"**

Збірник наукових праць

Серія:

Нові рішення в сучасних технологіях
№44(950)

Науковий редактор чл.-кор. НАН України, д-р техн. наук, проф. Є. І. Сокол

Технічний редактор Т.Л. Коворотний

Відповідальний за випуск: к. т. н. І. Б. Обухова

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЙ: 61002, Харків, вул.. Фрунзе, 21, НТУ «ХПІ».

Рада молодих учених і спеціалістів РМУС, тел.. (057)707-60-40, e-mail:
kovotima@gmail.com

Обл.-вид. №137-12

Підп. до друку 28.09.2012р. Формат 60x84/16. Надруковано на різографі
Gestetner 6123CP. Ум.-друк. арк. 9,4. Облік.вид.арк. 10,0.

Наклад 300 прим. Зам. №44. Ціна договірна

Видавничий центр НТУ «ХПІ»

Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта видавничої справи ДК №3657 від 24.12.2009
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня "Технологічний Центр"

Свідоцтво про державну реєстрацію №1 480 120 0000 021055 від 02.04.2002
Адреса: 61145, м. Харків, вул. Шатилова дача,4